ΔΕΛΤΙΟ
ΤΗΣ
ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ
ΓΕΩΛΟΓΙΚΗΣ
ΕΤΑΙΡΙΑΣ

ΤΟΜΟΣ XXXVI/1

VOLUME XXXVI/1

BULLETIN
OF THE
GEOLOGICAL
SOCIETY
OF GREECE

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2004

Σταυροδρόμι Γεωλογίας Ανάπτυξης Πολιτισμού

10ο ΔΙΕΘΝΕΣ ΣΥΝΕΔΡΙΟ

Ελληνική Γεωλογική Εταιρία

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 15 - 17 ΑΠΡΙΛΙΟΥ 2004

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ ΚΑΙ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ
ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ
ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ
ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑ

ΠΡΑΚΤΙΚΑ
PROCEEDINGS

INDUSTRIAL MINERALS AND ROCKS
GEOCHEMISTRY, ENVIRONMENTAL GEOLOGY
ENERGY RESOURCES
ECONOMIC GEOLOGY
MINERALOGY
PETROLOGY

THESSALONIKI 2004

Crossroad of Geology Development Culture

10th INTERNATIONAL CONGRESS

Geological Society of Greece

THESSALONIKI 15 - 17 APRIL 2004

10ο ΔΙΕΘΝΕΣ ΣΥΝΕΔΡΙΟ
ΤΗΣ
ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΗΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ

Θεσσαλονίκη
15-17 Απριλίου 2004
Συνεδριακό Κέντρο Πανεπιστημίου Μακεδονίας

ΠΡΑΚΤΙΚΑ



PROCEEDINGS

10th INTERNATIONAL CONGRESS
OF
THE GEOLOGICAL SOCIETY OF GREECE

Thessaloniki,
April 15-17, 2004
University of Macedonia Conference Center

ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ ΕΚΔΟΣΗΣ
Α. Φιλιππίδης
Γ. Χριστοφίδης
Α. Γεωργακόπουλος
Κ. Αλμπανάκης
Κ. Βουβαλίδης
Ν. Καντηράνης
Β. Μέλφος
Κ. Παπαζάχος

EDITORIAL BOARD
A. Filippidis
G. Christofides
A. Georgakopoulos
K. Albanakis
K. Vouvalidis
N. Kantiranis
V. Melfos
K. Papazachos

ΟΡΓΑΝΩΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Πρόεδρος	**Ανέστης Φιλιππίδης** Καθηγητής, Κοσμήτορας Σ.Θ.Ε., Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.
Αντιπρόεδρος	**Νικόλαος Αρβανιτίδης** Δρ. Γεωλόγος, Διευθυντής Ι.Γ.Μ.Ε., Περιφερειακή Μονάδα Κεντρικής Μακεδονίας
Γενικός Γραμματέας	**Γεώργιος Χριστοφίδης** Καθηγητής, Πρόεδρος Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ.
Ειδική Γραμματεία	**Κωνσταντίνος Βουβαλίδης** Λέκτορας, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ. **Αντώνιος Κορωναίος** Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ. **Σπύρος Νταμπίτζιας** Δρ. Γεωλόγος, Ι.Γ.Μ.Ε., Περιφερειακή Μονάδα Κ. Μακεδονίας **Κωνσταντίνος Παπαζάχος** Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ. **Τριαντάφυλλος Σολδάτος** Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.
Υποστήριξη	**Νικόλαος Καντηράνης** Δρ. Γεωλόγος, Σχολή Θετικών Επιστημών Α.Π.Θ. **Βασίλειος Μέλφος** Δρ. Γεωλόγος, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.
Ταμίας	**Ανδρέας Γεωργακόπουλος** Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.
Μέλη	**Κωνσταντίνος Αλμπανάκης** Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ. **Αρτέμιος Ατζέμογλου** Δρ. Γεωλόγος, Ι.Γ.Μ.Ε., Περιφερειακή Μονάδα Κ. Μακεδονίας **Γεώργιος Βαργεμέζης** Δρ. Γεωλόγος, Πρόεδρος Συλλόγου Ελλήνων Γεωλόγων, Παράρτημα Β. Ελλάδας **Σταμάτιος Δαφνής** Δρ. Γεωλόγος, Γεωτεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας (ΓΕΩΤ.Ε.Ε.) **Γεώργιος Ελευθεριάδης** Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ. **Νικόλαος Ζούρος** Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Γεωγραφίας, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, ΓΕ-ΩΤ.Ε.Ε. **Σπυρίδων Παυλίδης** Καθηγητής, Αναπλ. Πρόεδρος Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ. **Ευαγγελία Τσουκαλά** Επίκουρη Καθηγήτρια, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.

ORGANIZING COMMITTEE

President	**Anestis Filippidis** Prof., Dean of the Faculty of Sciences, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki
Vice-President	**Nikolaos Arvanitidis** Dr., Director I.G.M.E., Central Macedonia Regional Unit
Secretary General	**Georgios Christofides** Prof., President of the School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki
Executive Secretariat	**Spyros Dabitzias** Dr., Geologist I.G.M.E., Central Macedonia Regional Unit **Antonios Koroneos** Assist. Prof., School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki **Constantinos Papazachos** Assist. Prof., School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki **Triantafyllos Soldatos** Assist. Prof., School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki **Constantinos Vouvalidis** Lecturer, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki
Support	**Nikolaos Kantiranis** Dr., Geologist, Faculty of Sciences, Aristotle Univ. of Thessaloniki **Vassilios Melfos** Dr., Geologist, School of Geology, Aristotle Univ. of Thessaloniki
Treasurer	**Andreas Georgakopoulos** Assoc. Prof., School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki
Members	**Constantinos Albanakis** Assist. Prof., School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki **Artemios Atzemoglou** Dr., Geologist, I.G.M.E., Central Macedonia Regional Unit **Stamatios Dafnis** Geologist, Geotechnical Chamber of Greece (GEOT.E.E.) **Georgios Eleftheriadis** Prof., School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki **Spyros Pavlides** Prof., Vice-President of the School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki **Evaggelia Tsoukala** Assist. Prof., School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki **Georgios Vargemezis** Dr., Geologist, President of the Greek Geologist Association, N. Greece Branch **Nikolaos Zouros** Assist. Prof., Department of Geography, Aegean University, Geotechnical Chamber of Greece (GEOT.E.E.)

ΔΙΟΙΚΗΤΙΚΟ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟ ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΗΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ

Πρόεδρος	Παύλος Μαρίνος, Καθηγητής Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου
Αντιπρόεδρος	Σπύρος Παυλίδης, *Καθηγητής Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης*
Γεν. Γραμματέας	Απόστολος Αλεξόπουλος, *Αναπληρωτής Καθηγητής Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών*
Ειδ. Γραμματέας	Δημήτριος Γαλανάκης, *Δρ. Γεωλόγος, Ι.Γ.Μ.Ε.*
Ταμίας	Ευγενία Μωραϊτη, *Γεωλόγος, Ι.Γ.Μ.Ε.*
Έφορος	Μωυσής Κουρουζίδης, *Δρ.Γεωλόγος, Γεωδυναμικό Ινστιτούτο Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών*
Μέλη	Χαράλαμπος Γεωργίου, *Γεωλόγος, Ι.Γ.Μ.Ε.*
	Χρυσάνθη Ιωακείμ, *Δρ. Γεωλόγος, Ι.Γ.Μ.Ε.*
	Κωνσταντίνος Παπαβασιλείου, *Επίκουρος Καθηγητής Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών*
	Θεοδώρα Ροντογιάννη, *Δρ. Γεωλόγος, Ι.Γ.Μ.Ε.*

COUNCIL OF THE GEOLOGICAL SOCIETY OF GREECE

President Paul Marinos, *Professor, National Technical University of Athens*

Vice-President Spyros Pavlides, *Professor, Aristotle University of Thessaloniki*

Secretary General Apostolos Alexopoulos, *Assoc. Professor, National and Kapodistrian University of Athens*

Executive Secretary Dimitrios Galanakis, *Dr. Geologist, I.G.M.E.*

Treasurer Eugenia Moraiti, *Geologist, I.G.M.E.*

Trustee Moisis Kourouzidis, *Dr. Geologist, Institute of Geodynamics, National Observatory of Athens*

Members Charalampos Georgiou, *Geologist, I.G.M.E.*

Chrysanti Ioakim, *Dr. Geologist, I.G.M.E.*

Konstantinos Papanasileiou, *Assist. Professor, National and Kapodistrian University of Athens*

Theodora Rondoyanni, *Dr. Geologist, I.G.M.E.*

ΚΡΙΤΕΣ

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

Kovacheva M.
Spassov N.
Stefanova M.
Αλεξούλη-Λειβαδίτη Α.
Αλμπανάκης Κ.
Αναγνώστου Χ.
Αντωνιάδης Π.
Αρβανιτίδης Ν.
Αστάρας Θ.
Βαβελίδης Μ.
Βαβλιάκης Ε.
Βαλλιανάτος Φ.
Βαργεμέζης Γ.
Βαφείδης Α.
Βελιτσέλος Ε.
Βουβαλίδης Κ.
Βουγιουκαλάκης Γ.
Βουδούρης Κ.
Βουδούρης Π.
Βούλγαρης Ν.
Γαλετάκης Μ.
Γεωργακόπουλος Α.
Γκανάς Α.
Γραμματικόπουλος Ι.
Δερμιτζάκης Μ.
Δημητριάδης Σ.
Δημόπουλος Γ.
Διαμαντής Ι.
Δρακάτος Γ.
Ελευθεριάδης Γ.
Ελευθερίου Ε.
Ζαμπετάκη-Λέκκα Α.
Θεοδουλίδης Ν.
Θεοδώρου Γ.
Ισπικούδης Ι.
Καββαδάς Μ.Ι.
Καλογεράς Ι.
Καμπέρης Ε.
Καντηράνης Ν.
Καραγεώργης Α.
Καρακαΐσης Γ.
Καρακίτσιος Β.
Καρακώστας Β.
Καρακώστας Θ.
Καραστάθης Β.
Καρμής Π.
Κασώλη-Φουρναράκη Α.
Καταγάς Χ.
Κατερινόπουλος Α.
Κατσάμπαλος Κ.-Β.
Κατσίκης Α.
Κελεπερτζής Α.
Κίλιας Αδ.
Κίλιας Στ.
Κολιός Ν.
Κοντοπούλου Δ.
Κορωναίος Α.
Κοτοπούλη Κ.
Κουκουβέλας Ι.
Κουμαντάκης Ι.
Κουφός Γ.
Κρεστενίτης Ι.
Κυρατζή Α.
Κωστόπουλος Δ.Κ.
Λαμπράκης Ν.
Λειβαδίτης Γ.
Λιάτη Α.
Λούης Ι.
Λουκογιαννάκης Μ.
Μαγγανάς Α.
Μακρόπουλος Κ.
Μαραγκός Γ.
Μάργαρης Β.
Μαρίνος Π.
Μαρκόπουλος Θ.
Μαρουκιάν Χ.
Μέλφος Β.
Μήτρακας Μ.
Μητρόπουλος Π.
Μιγκίρος Γ.
Μισαηλίδης Π.
Μισοπολινός Ν.
Μιχαήλ Κ.
Μιχαηλίδης Κλ.
Μουντράκης Δ.
Μπαλαφούτης Χ.
Μπασκούτας Ι.
Νταμπίτζιας Σπ.
Ντότσικα Ε.
Ντρίνια Χ.
Νυμφόπουλος Μ.
Ξειδάκης Γ.
Παναγιωτόπουλος Δ.
Παπαδημητρίου Ε.
Παπαδημητρίου Π.
Παπαδόπουλος Γερ.
Παπαδόπουλος Ταξ.
Παπαζάχος Β.
Παπαζάχος Κ.
Παπαϊωάννου Χρ.
Παπαμαρινόπουλος Σ.
Παπαναστασίου Δ.
Παυλίδης Σπ.
Παυλόπουλος Α.
Πέννας Π.
Περδικάτσης Β.
Πεταλάς Χ.
Πεχλιβάνογλου Κ.
Πιτιλάκης Κ.
Πλιάκας Φ.-Κ.
Πούλος Σ.
Ρόζος Δ.
Ροντογιάννη Θ.
Σαββαΐδης Α.
Σαμαρά Κ.
Σικαλίδης Κ.
Σκορδύλης Εμ.
Σολδάτος Τρ.
Σούλιος Γ.
Σταματάκης Μ.
Σταματόπουλος Λ.
Σταυρακάκης Γ.
Στουρνάρας Γ.
Συλλαίος Ν.
Συρίδης Γ.
Σφέικος Α.-Χ.
Σώκος Ε.
Τζανής Ε.
Τρώντσιος Γ.
Τσαϊλά-Μονοπώλη Σ.
Τσάπανος Θ.
Τσιαμπάος Γ.
Τσικούρας Β.
Τσιραμπίδης Α.
Τσόκας Γρ.
Τσουκαλά Ε.
Τσούρλος Π.
Τσώλη-Καταγά Π.
Φασουλάς Χ.
Φιλιππίδης Α.
Φουντούλης Ι.
Φυτίκας Μ.
Φωτειάδης Α.
Χαριστός Δ.
Χατζηγώγος Θ.
Χατζηδημητρίου Π.
Χατζηπαναγιώτου Κ.
Χρηστάνης Κ.
Χρηστάρας Β.
Ψιλοβίκος Αν.
Ψιλοβίκος Αρ.

REVIEWERS

The Organizing Committee of the 10th International Congress "Crossroad of Geology-Development-Culture" of the Geological Society of Greece would like to warmly thank the following colleagues for reviewing the Congress Proceedings.

Albanakis K.
Alexouli-Livaditi A.
Anagnostou Ch.
Antoniadis P.
Arvanitidis N.
Astaras T.
Balafoutis C.
Baskoutas I.
Charistos D
Christanis K.
Christaras V.
Dabitzias S.
Dermitzakis M.
Diamantis I.
Dimitriadis S.
Dimopoulos G.
Dotsika E.
Drakatos G.
Drinia H.
Eleftheriadis G.
Eleftheriou E.
Fasoulas C.
Filippidis A.
Fountoulis I.
Fytikas M.
Galetakis M.
Ganas A.
Georgakopoulos A.
Grammatikopoulos I.
Hatzidimitriou P.
Hatzigogos T.
Hatzipanagiotou C.
Ispikoudis I.
Kalogeras I.
Kamberis E.
Kantiranis N.
Karageorgis A.
Karakaisis G.
Karakitsios V.
Karakostas T.
Karakostas V.
Karastathis V.
Karmis P.
Kassoli-Fournaraki A.
Katagas C.
Katerinopoulos A.
Katsambalos K.-B.
Katsikis A.
Kavvadas M.I.
Kelepertzis A.
Kilias A.
Kilias S.
Kiratzi A.
Kolios N.
Kontopoulou D.
Koronaios A.
Kostopoulos D.K.
Kotopouli K.
Koufos G.
Koukouvelas I.
Koumantakis I.
Kovacheva M.
Krestenitis I.
Lambrakis N.
Liati A.
Livaditis G.
Louis I.
Loukogiannakis M
Magganas A.
Makropoulos K.
Maragos C.
Margaris V.
Marinos P.
Markopoulos T.
Maroukian C.
Melfos V.
Michael C.
Michailidis K.
Migiros G.
Misailides P.
Misopolinos N.
Mitrakas M.
Mitropoulos P.
Mountrakis D.
Nimfopoulos M.
Panagiotopoulos D.
Papadimitriou E.
Papadimitriou P.
Papadopoulos Ger.
Papadopoulos Tax.
Papaioannou C.
Papamarinopoulos S.
Papanastasiou D.
Papazachos K.
Papazachos V.
Pavlides S.
Pavlopoulos A.
Pehlivanoglou C.
Pennas P.
Perdikatsis V.
Petalas C.
Photiades A.
Pitilakis C.
Pliakas F.-C.
Poulos S.
Psilovikos An.
Psilovikos Ar.
Rontoyanni T.
Rozos D.
Samara C.
Savvaidis A.
Sfeikos A.-C.
Sikalidis C.
Silleos N.
Skordilis E.
Sokos E.
Soldatos T.
Soulios G.
Spassov N.
Stamatakis M.
Stamatopoulos L.
Stavrakakis G.
Stefanova M.
Stournaras G.
Syrides G.
Theodorou G.
Theodoulidis N.
Trontsios G.
Tsaila-Monopoli S.
Tsapanos T.
Tsiambaos G.
Tsikouras V.
Tsirambides A.
Tsokas G.
Tsoli-Kataga P.
Tsoukala E.
Tsourlos P.
Tzanis E.
Vafidis A.
Vallianatos F.
Vargemezis G.
Vavelidis M.
Vavliakis E.
Velitselos E.
Voudouris K.
Voudouris P.
Vougioukalakis G.
Voulgaris N.
Vouvalidis K.
Xeidakis G.
Zambetaki-Lekka A.

ΧΟΡΗΓΟΙ

Η Οργανωτική Επιτροπή του 10ου Διεθνούς Συνεδρίου της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας αισθάνεται την υποχρέωση να ευχαριστήσει θερμά τους παρακάτω χορηγούς, οι οποίοι στήριξαν οικονομικά το Συνέδριο και συνέβαλαν σημαντικά στην οργάνωση και πραγματοποίησή του.

- ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΟ ΕΠΙΜΕΛΗΤΗΡΙΟ ΕΛΛΑΔΑΣ (ΓΕΩΤ.Ε.Ε.)
- ΟΠΑΠ Α.Ε.
- ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ
- TITAN Α.Ε.
- ΔΗΜΟΣΙΑ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΥ Α.Ε.
- ΛΑΡΚΟ Γ.Μ.Μ.Α.Ε.
- MARATHON DATA SYSTEMS
- ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ Α.Ε.
- GEOINFO
- ΝΟΜΑΡΧΙΑ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
- ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ
- ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΡΕΥΝΩΝ Α.Π.Θ.
- ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ (Σ.Θ.Ε.) Α.Π.Θ.
- ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ Α.Π.Θ.
- ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ "ΕΡΑΣΜΟΣ"
- ΤΡΑΠΕΖΑ ΚΥΠΡΟΥ ΕΛΛΑΔΑΣ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η Οργανωτική Επιτροπή του 10ου Διεθνούς Γεωλογικού της Συνεδρίου «Σταυροδρόμι Γεωλογίας-Ανάπτυξης-Πολιτισμού» της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας, το οποίο πραγματοποιήθηκε στη Θεσσαλονίκη από τις 15 έως τις 17 Απριλίου 2004, βρίσκεται στην ευχάριστη θέση να παρουσιάσει, σε λιγότερο από ένα χρόνο από τη λήξη του Συνεδρίου τα Πρακτικά του. Το Συνέδριο ως γνωστό συνδιοργανώθηκε από το Τμήμα Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Α.Π.Θ., την Περιφερειακή Μονάδα Κ. Μακεδονίας του Ινστιτούτου Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (Ι.Γ.Μ.Ε.) και το Γεωτεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος (ΓΕΩΤ.Ε.Ε).

Σκοπός του Συνεδρίου ήταν η παρουσίαση των νεότερων αποτελεσμάτων της γεωλογικής έρευνας, τόσο της βασικής όσο και της εφαρμοσμένης, στον Ελληνικό και τον ευρύτερο Μεσογειακό χώρο, η ανάδειξη της αναγκαιότητας και των προτεραιοτήτων της γεωλογικής επιστήμης, η επισήμανση προβλημάτων και η δρομολόγηση πολιτικών και λύσεων. Θέλουμε να πιστεύουμε ότι ο σκοπός και γενικότερα οι στόχοι του Συνεδρίου έχουν επιτευχθεί.

Οι εργασίες του Συνεδρίου χαρακτηρίστηκαν από ένα ευρύτατο φάσμα παρουσιάσεων οι οποίες κάλυψαν σχεδόν όλο το φάσμα των γεωλογικών θεμάτων. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε σε θέματα αιχμής. Με 1020 εγγραφές, 367 παρουσιάσεις, 790 συγγραφείς, πάνω από 100 ξένους συναδέλφους από 16 χώρες και με μια, κατά τεκμήριο, άψογη οργάνωση, το 10ο Συνέδριο της Ε.Γ.Ε. θεωρείται ότι ξεπέρασε τον εαυτό του. Έδωσε μια άλλη διάσταση στα γεωλογικά δρώμενα όχι μόνο της Ελλάδας αλλά και των γειτονικών χωρών. Η συμβολή του στην ανάδειξη καίριων γεωλογικών θεμάτων είναι αναμφισβήτητη. Η Οργανωτική Επιτροπή του Συνεδρίου εργάστηκε συστηματικά και παρουσίασε στη γεωλογική κοινότητα της Ελλάδας ένα επιστημονικό συνέδριο άξιο της ιστορίας και της διαδρομής της Ε.Γ.Ε. Η επιτυχία όμως του Συνεδρίου δεν οφείλεται μόνο στην άρτια οργάνωσή του και στο πλήθος των συνέδρων και των παρουσιάσεων. Οφείλεται κυρίως στο κύρος των συνέδρων και το υψηλό επίπεδο των εργασιών τους.

Οι συμμετοχές στο Συνέδριο προήρχοντο από όλα τα Α.Ε.Ι. και πολλά Α.Τ.Ε.Ι. της χώρας, από ερευνητικά κέντρα και ινστιτούτα, από ιδιωτικές επιχειρήσεις και από ιδιώτες γεωλόγους. Σημαντικότατη ήταν η συμμετοχή στο Συνέδριο των μεταπτυχιακών φοιτητών οι οποίοι παρουσίασαν τα αποτελέσματα των ερευνών τους στα πλαίσια της εκπόνησης των διατριβών τους, αλλά και των προπτυχιακών φοιτητών οι οποίοι απλά το παρακολούθησαν.

Η παρουσία στην τελετή έναρξης του Συνεδρίου του Πρύτανη του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης κ. Ιωάννη Αντωνόπουλου, του Προέδρου του Γεωτεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδος κ. Γεώργιου Παπαβασιλείου, εκπροσώπων της Τοπικής Αυτοδιοίκησης, των στρατιωτικών και θρησκευτικών αρχών της Θεσσαλονίκης και του Νομάρχη Θεσσαλονίκης κ. Παναγιώτη Ψωμιάδη, ο οποίος και κήρυξε την έναρξη των εργασιών του Συνεδρίου, δείχνει αφ΄ ενός τη στήριξη του από τους φορείς της Θεσσαλονίκης και αφ' ετέρου εκφράζει την εμπιστοσύνη τους προς τους γεωεπιστήμονες της χώρας.

Ευχαριστούμε θερμά τον Πολιτιστικό Σύλλογο Μανδρακιωτών που με την παρουσία του χορευτικού τους συγκροτήματος έδωσαν μια διαφορετική νότα στην τελετή έναρξης του Συνεδρίου.

Η τελετή λήξης χαρακτηρίστηκε από ένα κλίμα ικανοποίησης και αισιοδοξίας ενώ η απονομή αναμνηστικής πλακέτας, από την Οργανωτική Επιτροπή του 10ου Συνεδρίου της Ε.Γ.Ε. και την Οργανωτική Επιτροπή του 5ου Συνεδρίου για τη Γεωλογία της Ανατολικής Μεσογείου, στην κυρία Γεωργία Πη-Piper, μέλος της Ε.Γ.Ε. και Καθηγήτριας στο Τμήμα Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Saint Mary του Καναδά, για την προσφορά της στη Γεωλογία της Ελλάδος, τη φόρτισε συναισθηματικά.

Θεωρούμε υποχρέωσή μας να ευχαριστήσουμε όλους τους συντελεστές της επιτυχίας του 10ου Συνεδρίου της Ε.Γ.Ε. Ευχαριστούμε όλα τα μέλη της Οργανωτικής Επιτροπής και όλους τους φοιτητές που βοήθησαν στη διοργάνωση του. Ιδιαίτερα όμως θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον Ταμία και τα μέλη των Ειδικών Γραμματειών, οι οποίοι με μια υποδειγματική συνεργασία, σήκωσαν αγόγγυστα το βάρος της διοργάνωσης του συνεδρίου και της ετοιμασίας των τόμων των Πρακτικών.

Ανδρέας Γεωργακόπουλος, Τριαντάφυλλος Σολδάτος, Κωνσταντίνος Παπαζάχος, Αντώνιος Κορωναίος, Κωνσταντίνος Βουβαλίδης, Βασίλειος Μέλφος, Νικόλαος Καντηράνης και Κωνσταντίνος Αλμπανάκης. Τους αξίζει ένα μεγάλο ευχαριστώ.

Οι τόμοι των Πρακτικών δεν θα μπορούσαν να έχουν τη σημερινή τους μορφή από άποψη επιστημονικού επιπέδου αν οι εργασίες που υποβλήθηκαν δεν κρινόντουσαν. Ευχαριστούμε όλους τους συναδέλφους οι οποίοι πρόθυμα διέθεσαν πολύτιμο χρόνο, ακόμη και στη διάρκεια των διακοπών του καλοκαιριού, για να κρίνουν τις εργασίες που τους στείλαμε.

Ευχαριστούμε τέλος τους χορηγούς και όσους γενικά βοήθησαν οικονομικά το Συνέδριο. Ιδιαίτερα ευχαριστούμε τους κ.κ. Ι. Αντωνόπουλο και Γ. Τσιότρα, Πρυτάνεις του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου και του Πανεπιστημίου Μακεδονίας, αντίστοιχα για τη διάθεση των χώρων τέλεσης του συνεδρίου, καθώς και τον κ. Γ. Παπαβασιλείου, Πρόεδρο του ΓΕΩΤ.Ε.Ε. για τη συνδρομή του Επιμελητηρίου στην εκτύπωση των τόμων των Πρακτικών.

Ο Πρόεδρος
Α. Φιλιππίδης

Ο Γεν. Γραμματέας
Γ. Χριστοφίδης

PROLOGUE

The Organizing Committee of the 10th International Congress "Crossroad of Geology-Development-Culture" of the Geological Society of Greece (G.S.G.), taken place in Thessaloniki from 15 to 17 of April 2004, has the pleasure to announce the publication of the Congress's Proceedings. As it is known the Congress was co-organized by the School of Geology of the Aristotle University of Thessaloniki, the Institute of Geological and Mineral Exploration (Regional Unit of Central Macedonia), and the Geotechnical Chamber of Greece.

The primary goal of the Congress was the presentation of the recent advances in Geosciences, both basic and applied, in the Hellenic and broader Mediterranean area, and through them to make known the necessity and the priorities of the geological science, the detection of problems and the ways of solving them, and the application of policies. We are sure that this goal has been achieved.

The works of the Congress covered nearly the whole spectrum of the geological topics and characterized it as a high level well-organized Congress. The 1020 registrations, the 367 presentations, the 790 authors, and the more than 100 foreign participants from 16 countries confirm this characterization. The success, however, of the Congress is due not only to the number of participants and presentations but mainly to the prestige of the participants and the high level of their works. Participants were from all Greek Universities, Technological Institutes, Research Institutes, and private companies. One important and promising thing, however, we have to stress was the participation of young scientists and post-graduate students who presented the results of their research and theses.

Both the opening and closing ceremonies have been characterized by an atmosphere of hopefulness and satisfaction. In addition, the award of a commemorative plaque to Prof. Georgia Pe-Piper (Department of Geology, Saint Mary's University, Halifax, Canada) in recognition for her contribution to the geology of Greece, charged the atmosphere emotionally.

The Organizing Committee worked hard and systematically and offered the geological community a scientific Congress worthy of the history and course of G.S.G. We would like to thank all members of the Organizing Committee and the students who helped and contributed to the excellent organisation of the Congress. The Proceeding volumes could not have had their present form regarding their scientific standard if the papers submitted had not been reviewed. We are grateful to all colleagues who offered their time, even during summer vacations, to review the papers. We are also grateful to the sponsors and all those who in any way supported financially the Congress. Particular thanks are due to Prof. I. Antonopoulos and Prof. G. Tsiotras, Rectors of Aristotle University and University of Macedonia, Thessaloniki, correspondingly for offering the lecture rooms and Aulas. We also thank Mr. G. Papavasiliou, President of the Geotechnical Chamber of Greece, for the significant contribution of the Chamber to the printing of the Proceedings.

The President
A. Filippidis

Secretary General
G. Christofides

ΕΝΟΤΗΤΕΣ - TOPICS

ΤΟΜΟΣ 1 – VOLUME 1

Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα	Industrial Minerals and Rocks	1
Γεωχημεία	Geochemistry	139
Περιβαλλοντική Γεωλογία	Environmental Geology	205
Ενεργειακές πρώτες ύλες	Energy Resources	273
Κοιτασματολογία	Economic Geology	349
Ορυκτολογία	Mineralogy	435
Πετρολογία	Petrology	481

ΤΟΜΟΣ 2 – VOLUME 2

Γεωλογία και εκπαίδευση, Γεώτοποι	Geology and Education, Geosites	625
Ιζηματολογία	Sedimentology	659
Παλαιοντολογία	Paleontology	733
Στρωματογραφία	Stratigraphy	801
Τηλεπισκόπηση	Remote Sensing	875
Φυσική γεωγραφία, Ωκεανογραφία	Physical Geography, Oceanography	949

ΤΟΜΟΣ 3 – VOLUME 3

Αρχαιομετρία, Γεωαρχαιολογία	Archaeometry, Geoarchaeology	1111
Γεωθερμία	Geothermy	1181
Εφαρμοσμένη Γεωφυσική	Applied Geophysics	1193
Πληροφορική στις Γεωεπιστήμες	Informatics in Geosciences	1327
Σεισμολογία	Seismology	1355

ΤΟΜΟΣ 4 – VOLUME 4

Τεκτονική	Structural Geology	1539
Τεχνική γεωλογία	Engineering Geology	1727
Υδρογεωλογία	Hydrogeology	1943

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ - CONTENTS

ΤΟΜΟΣ 1 - VOLUME 1

Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα - Industrial Minerals and Rocks

Γαλανάκης Δ. και Βιδάκης Μ. 2
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΕΚΤΟΝΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΛΑΤΟΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ(ΑΣΒΕΣΤΙΤΙΚΩΝ ΜΑΡΜΑΡΩΝ) ΣΤΑ ΤΑΛΑΙΑ ΟΡΗ (ΒΟΡΕΙΑ–ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΚΡΗΤΗ)

Ηλιάδου Σ., Τσιραμπίδης Α., Κασώλη–Φουρναράκη Α. και Μιχαηλίδης Κ. 10
ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΒΑΦΕΙΟΧΩΡΙΟΥ ΚΙΛΚΙΣ

Καστρινάκη Α., Τσιραμπίδης Α., Μιχαηλίδης Κ. και Τρώντσιος Γ. 19
ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΗΛΟΛΙΘΙΚΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑ ΑΥΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ

Μαρκόπουλος Θ., Τριανταφύλλου Γ. και Μανούτσογλου Ε. 28
ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΒΙΟΓΕΝΩΝ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΧΑΙΡΕΘΙΑΝΑ ΤΗΣ ΔΥΤΙΚΗΣ ΚΡΗΤΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΑΥΛΙΚΗΣ ΑΣΒΕΣΤΟΥ

Νταγκουνάκη Κ., Κασώλη-Φουρναράκη Α., Τσιραμπίδης Α. και Σικαλίδης Κ. 34
ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΕΥΡΥΤΕΡΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΤΗΣ ΚΟΖΑΝΗΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΗΝ ΥΑΛΟΥΡΓΙΑ, ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΟΞΙΝΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΚΑΙ ΣΤΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ

Σικαλίδης Κ. και Καραγιαννίδης Ν. 43
ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΚΑΙ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΤΟΥΣ ΩΣ ΕΔΑΦΟΒΕΛΤΙΩΤΙΚΩΝ

Τσιραμπίδης Α. 53
Η ΧΡΗΣΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ Ή ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΡΟΦΙΜΩΝ, ΦΑΡΜΑΚΩΝ, ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Χατζηπαναγής Ι. και Βουγιούκας Δ. 63
Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΛΙΘΟΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗΣ ΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΤΕΚΤΟΝΙΚΗΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΣΤΟΝ ΕΝΤΟΠΙΣΜΟ ΚΑΙ ΤΗΝ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΔΟΛΟΜΙΤΙΚΩΝ ΜΑΡΜΑΡΩΝ ΤΟΥ ΟΡΟΥΣ ΦΑΛΑΚΡΟΥ

Christidis G., Sakellariou N., Repouskou E. and Markopoulos Th. 72
INFLUENCE OF ORGANIC MATTER AND IRON OXIDES ON THE COLOUR PROPERTIES OF A MICRITIC LIMESTONE FROM KEFALONIA

Dagounaki C., Sikalidis C., Kassoli-Fournaraki A. and Tsirambides A. 80
SUITABILITY OF THE KOZANI'S AREA (NW MACEDONIA, GREECE) CARBONATE ROCKS FOR THE CEMENT INDUSTRY AND AS AGGREGATES IN CONSTRUCTIONS

Kantiranis N., Stamatakis M., Filippidis A. and Squires C. 89
THE UPTAKE ABILITY OF THE CLINOPTILOLITIC TUFFS OF SAMOS ISLAND, GREECE

Lampropoulou P.G. and Katagas C. 97
MINERALOGICAL STUDY AND PROPERTIES OF MAGNESIA REFRACTORIES DERIVED FROM EVIAN MAGNESITE

Marica S. 103
QUATERNARY BASALTS FROM ROMANIA – CHARACTERISTICS AND NON-CONVENTIONAL USES

Marica S., Ciornei N. and Cetean V. 108
CLAYEY RAW MATERIALS FROM DOBROGEA, SOUTHERN ROMANIA, USING IN TRADITIONAL CERAMICS

Pavlidou S, Koroneos A., Papastefanou C., Christofides G., Stoulos S. and Vavelides M. 113
NATURAL RADIOACTIVITY OF GRANITES USED AS BUILDING MATERIALS IN GREECE

Psycharis V., Perdikatsis V. and Christidis G. 121
CRYSTAL STRUCTURE AND RIETVELD REFINEMENT OF ZEOLITE A SYNTHESIZED FROM FINE-GRAINED PERLITE WASTE MATERIALS

Tsolis-Katagas P. and Papoulis D. 130
PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF SOME GREEK KAOLINS OF DIFFERENT ENVIRONMENTS OF ORIGIN

Γεωχημεία - Geochemistry

Αρίκας Κ., Watzl V. and Goetz D. 140
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΑ ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ ΚΙΡΚΗΣ, ΠΕΡΙΟΧΗ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥΠΟΛΗΣ

Βρυνιώτης Δ. και Παπαδοπούλου Κ. 150
Ο ΡΟΛΟΣ ΤΩΝ ΠΟΤΑΜΩΝ ΛΟΥΡΟΥ ΚΑΙ ΑΡΑΧΘΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΔΙΑΔΑΣ ΤΗΣ ΑΡΤΑΣ ΜΕ ΤΗ ΣΥΜΒΟΛΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

Γασπαράτος Δ., Χαϊντούτη Κ., Ταρενίδης Δ. και Τσαγκαλίδης Α. 158
ΒΑΘΜΟΣ ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΣΥΓΚΡΙΜΑΤΑ ΣΙΔΗΡΟΥ- ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΕΔΑΦΩΝ ΜΕ ΑΤΕΛΗ ΣΤΡΑΓΓΙΣΗ

Κανελλοπούλου Γ., Περδικάτσης Β. και Φώσκολος Α. 164
ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΚΟΛΠΟΥ ΤΗΣ ΕΛΕΥΣΙΝΑΣ-ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΟΥΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ

Τσαουσίδου Π., Τσαγκαλίδης Α., Γκάρτζος Ε., Χαϊντούτη Κ., Γασπαράτος Δ. και Ταρενίδης Δ. 174
ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ Fe, Al, Cu, Co, Cr, Ni, Zn ΣΕ ΕΔΑΦΗ ALFISOLS ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΚΙΛΚΙΣ ΠΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΣΘΗΚΑΝ ΣΕ ΓΑΒΒΡΟ

Bourliva A., Michailidis K., Sikalidis K. and Trontsios G. 182
REMOVAL OF LEAD (Pb^{+2}) AND ZINC (Zn^{+2}) FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ADSORPTION ON VERMICULITE FROM ASKOS AREA IN MACEDONIA (NORTHERN GREECE)

Dotsika E., Maniatis Y., Tzavidopoulos E., Poutoukis D. and Albanakis K. 192
HYDROGEOCHEMICAL CONDITION OF THE PIKROLIMNI LAKE (KILKIS, GREECE)

Gartzos E. 196
COMPARATIVE STABLE ISOTOPES STUDY OF THE MAGNESITE DEPOSITS OF GREECE

Περιβαλλοντική Γεωλογία - Environmental Geology

Μερτζάνης Α. και Παπαδόπουλος Α. 206
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΕΡΓΩΝ ΟΔΟΠΟΙΙΑΣ, ΣΕ ΤΜΗΜΑΤΑ ΤΟΥ ΟΔΙΚΟΥ ΑΞΟΝΑ ΘΕΡΜΟΠΥΛΩΝ-ΝΑΥΠΑΚΤΟΥ

Μερτζάνης Α., Σκοτίδα Α., Ευθυμίου Γ. και Ζακυνθινός Γ. 216
ΔΙΑΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ (ΓΕΩΛΟΓΙΑ - ΓΕΩΜΟΡΦΕΣ) ΚΑΙ ΤΩΝ ΧΡΗΣΕΩΝ ΓΗΣ, ΣΕ ΑΡΓΟΥΝΤΑ ΛΑΤΟΜΕΙΑ ΤΟΥ ΠΕΝΤΕΛΙΚΟΥ ΟΡΟΥΣ (ΑΤΤΙΚΗ)

Μωραΐτης Δ., Χρηστίδης Γ., Keheyan Y., Akhalbedashvili L., Kekelidze N., Gerokyan R., Yeritsyan H. and Sargsyan H. 226
ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙΣΙΟΥ ΚΑΙ ΣΤΡΟΝΤΙΟΥ ΣΕ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟ ΜΕ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΚΑΙ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΓΑΜΜΑ

Περδικάτσης Β., Μανούτσογλου Ε., Σπάρταλη Ν., Μωραΐτης Δ. και Πεντάρη Δ. 236
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΩΝ ΣΕ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ ΔΙΑΦΟΡΟΥ ΛΙΘΟΛΟΓΙΑΣ

Τριανταφύλλου Γ. και Μανούτσογλου Ε. 246
Η ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΑΣΒΕΣΤΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

Grigoriadou A., Georgakopoulos A., Schwarzbauer J., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A. and Papastergios G. 254
ORGANIC POLLUTANTS IN THE INDUSTRIAL AREA EAST OF KAVALA, NORTHERN GREECE

Papastergios G., Georgakopoulos A., Fernández-Turiel J.L., Jimeno D., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A. and Grigoriadou A. 263
HEAVY METALS AND TOXIC TRACE ELEMENTS CONTENTS IN SOILS OF SELECTED AREAS OF THE KAVALA PREFECTURE, NORTHERN GREECE

Ενεργειακές Πρώτες Ύλες - Energy Resources

Γαλετάκης Μ.Γ. και Παπανικολάου Κ. 274
ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ ΕΝΔΙΑΜΕΣΩΝ ΑΓΟΝΩΝ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΣΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΛΙΓΝΙΤΗ ΠΟΥ ΕΞΟΡΥΣΣΕΤΑΙ ΑΠΟ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ

Φωκιανού Τ. 283
ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΣΤΟΝ 21ο ΑΙΩΝΑ

Χαλάστρα Κ., Κολοβός Ν. και Μανωλιάδης Ο. 292
ΜΕΛΕΤΗ ΣΚΛΗΡΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ ΟΡΥΧΕΙΟΥ ΝΟΤΙΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΛΙΓΝΙΤΙΚΟΥ ΚΕΝΤΡΟΥ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ 2003-2009

Χατζηαποστόλου Α., Καλαϊτζίδης Σ, Παπαζησίμου Σ., Χρηστάνης Κ. και Βάγιας Δ. 300
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΛΙΓΝΙΤΙΚΟΥ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΣ ΠΕΛΛΑΝΑΣ (Ν. ΛΑΚΩΝΙΑΣ)

Diamantopoulos A.A., Dimitrakopoulos D.D. and Fountoulis I.G. 310
QUATERNARY DEFORMATION OF THE MAVROPIGI LIGNITE FIELD (WESTERN MARGIN OF PTOLEMAIS-KOZANI GRABEN, NW MACEDONIA, GREECE)

Kantiranis N., Georgakopoulos A., Filippidis A. and Drakoulis A. 320
MINERALOGY AND ORGANIC MATTER CONTENT OF BOTTOM ASH SAMPLES FROM AGIOS DIMITRIOS POWER PLANT, GREECE

Proedrou P. and Papakonstantinou C.M. 327
PRINOS BASIN - A MODEL FOR OIL EXPLORATION

Siavalas G., Tsompanidou E., Kalaitzidis S., Bouzinos A. and Christanis K. 334
EARLY STAGES OF LIGNITE-FORMATION IN PTOLEMAIS BASIN - A COAL-PETROGRAPHIC APPROACH

Stefanova M. 342
MOLECULAR INDICATORS FOR TAXODIUM DUBIUM AS COAL PROGENITOR OF "CHUKUROVO" LIGNITE, BULGARIA

Κοιτασματολογία - Economic Geology

Κτσόπουλος Κ.Π. και Παυλίδου Ε. 350
ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΧΡΥΣΟΥ. ΕΝΤΥΠΟΣ ΤΥΠΟΣ ΚΑΙ ΤΟΠΙΚΗ ΚΟΙΝΩΝΙΑ, ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΑΝΗΣΥΧΙΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΙΣΜΟΙ. Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΗΣ ΘΡΑΚΗΣ

Κιτσόπουλος Κ.Π., Γιαννούλης Χ. και Χαϊδευτού Ε. 360
Η ΕΞΟΡΥΚΤΙΚΗ-ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΜΕΣΑ ΑΠΟ ΤΟΝ ΕΝΤΥΠΟ ΤΥΠΟ

Μιχαήλ Κ. και Δημήτρουλα Μ. 369
ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΕΣ ΕΞΑΛΛΟΙΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΕΣ ΤΩΝ ΕΠΙΘΕΡΜΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΠΕΤΡΩΤΩΝ (Δ. ΘΡΑΚΗ, ΕΛΛΑΣ)

Σερέλης Κ., Γκάρτζος Ε. και Τσαουσίδου Π. 377
ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΞΑΛΛΟΙΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΥΠΕΡΒΑΣΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΦΙΛΟΞΕΝΟΥΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΜΑΓΝΗΣΙΤΗ ΣΤΗ Β. ΕΥΒΟΙΑ

Σολωμός Χ., Βουδούρης Π. και Κατερινόπουλος Α. 387
ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ ΒΙΣΜΟΥΘΙΟΥ-ΧΡΥΣΟΥ-ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΥ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΚΑΜΑΡΙΖΑΣ ΛΑΥΡΙΟΥ

Χατζηκύρκου Α. και Μιχαηλίδης Κ. 397
Η ΘΕΙΟΥΧΟΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑ ΣΤΙΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΕΠΤΑΔΕΝΔΡΟΥ ΚΑΙ ΡΑΧΗΣ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΡΟΔΟΠΗΣ

Bogdanov K., Tsonev D. and Popov K. 406
MINERAL ASSEMBLAGES AND GENESIS OF THE Cu-Au EPITHERMAL DEPOSITS IN THE SOUTHERN PART OF THE PANAGUYRISHTE ORE DISTRICT, BULGARIA

Michael C. 416
EPITHERMAL SYSTEMS AND GOLD MINERALIZATION IN WESTERN THRACE (NORTHERN GREECE)

Mladenova V., Kerestedjian T. and Dimitrova D. 424
THE BALKAN MOUNTAINS PALEOZOIC GOLD DEPOSITS

Ορυκτολογία - Mineralogy

Δήμου Ε. και Κούκουζας Κ. 436
ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥΧΩΝ SKARNS ΜΕ ΚΛΙΝΟΧΟΥΜΙΤΗ ΣΤΗ ΘΕΣΗ ΟΜΕΡΛΙ ΑΓΚΙΣΤΡΟΥ Ν. ΣΕΡΡΩΝ

Καντηράνης Ν., Στεργίου Α.Χ., Φιλιππίδης Α. και Δρακούλης Α. 446
ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΤΟΥ ΑΜΟΡΦΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ

Μαραντος Ι., Κοσιάρης Γ., Καραντάση Σ., Περδικάτσης Β. και Χριστίδης Γ. 454
ΠΡΟΔΡΟΜΗ ΜΕΛΕΤΗ ΕΞΑΛΛΟΙΩΣΕΩΝ ΤΡΙΤΟΓΕΝΩΝ ΗΦΑΙΣΤΕΙΟΚΛΑΣΤΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΑΣΠΡΟΥΛΑ, ΝΕΑ ΣΑΝΤΑ, Ν. ΡΟΔΟΠΗΣ

Παπαζησίμου Σ. και Καλαϊτζίδης Σ. 464
ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΥΚΤΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΘΕΣΗΣ (XRD-PSD)

Papoulis D., Tsolis-Katagas P. and Katagas C. 474
NEW FIND OF ZUNYITE IN ADVANCED ARGILLIC ALTERATION OF RHYOLITES, KOS ISLAND, SOUTH AEGEAN VOLCANIC ARC, GREECE.

Πετρολογία - Petrology

Αρίκας, Κ., Βουδούρης, Π., Kloos, R.M. και Tesch, Ch. 482
ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ-ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ Η ΜΕΤΑΛΛΟΓΕΝΕΣΗ ΤΩΝ ΗΦΑΙΣΤΙΤΩΝ ΤΗΣ ΤΑΦΡΟΥ ΤΩΝ ΠΕΤΡΩΤΩΝ/ΜΑΡΩΝΕΙΑ, Δ. ΘΡΑΚΗ

Βουδούρης, Π., Αρίκας, Κ. και Κατερινόπουλος Α. 492
ΜΟΛΥΒΔΟΥΧΟΙ "ΑΛΟΥΝΙΤΕΣ" ΣΕ ΖΩΝΕΣ ΕΞΑΛΛΟΙΩΣΗΣ ΕΠΙΘΕΡΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΩΝ ΣΤΗ Δ. ΘΡΑΚΗ

Ζαχαριάδου Σ., Σολδάτος Τ. και Δημητριάδης Σ. 502
ΓΕΩΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΜΙΓΜΑΤΙΤΙΩΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΪΖΗΜΑΤΩΝ ΠΗΓΗΣ ΚΑΙ ΚΑΡΑΘΟΔΩΡΟΥ, ΣΥΜΠΛΕΓΜΑ ΓΕΥΓΕΛΗΣ, ΜΑΚΕΔΟΝΙΑ, ΕΛΛΑΔΑ

Καστρινάκη Α., Τσιραμπίδης Α., Μιχαηλίδης Κ. και Τρώντσιος Γ. 511
ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΗΛΟΛΙΘΙΚΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ ΝΟΜΩΝ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ

Κατερινόπουλος Α., Βουδούρης Π. και Κανελλόπουλος Χ. 518
ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΓΡΑΝΑΤΙΤΙΚΟΥ SKARN ΣΕ ΑΜΦΙΒΟΛΙΤΕΣ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΘΕΡΑΠΕΙΟΥ, ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΕΒΡΟΥ

Κίλιας Σ., Βουδούρης Π., Κατερινόπουλος Α. και Καβούρη Σ. 526
ΜΕΛΕΤΗ ΡΕΥΣΤΩΝ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΩΝ ΣΕ ΑΛΠΙΝΟΤΥΠΟΥΣ ΧΑΛΑΖΙΕΣ ΑΠΟ ΔΙΑΚΛΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΠΕΝΤΕΛΙΚΟΥ ΟΡΟΥΣ

Ananiadis G., Vakalas I., Zelilidis A. and Tsikouras B. 534
PROVENANCE OF PINDOS FLYSCH DEPOSITS IN METSOVO AND FOURNA AREAS USING SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND MICROANALYSIS

Baziotis J., Mposkos E.and Perdikatsis V. 542
PRE-ALPINE MIGMATITIC ROCKS AND ACID TO INTERMEDIATE ORTHOGNEISSES IN PENTELIKON MOUNTAIN (NE ATTICA, GREECE)

Erić S., Milovanović D. and Babič D. 552
GARNETS OF MICA-SCHISTS FROM CRNI VRH AND RESAVSKI HUMOVI (SERBIA)

Mposkos E. and Krohe A. 558
NEW EVIDENCES OF THE LOW-P/HIGH-T PRE-ALPINE METAMORPHISM AND MEDIUM-P ALPINE OVERPRINT OF THE PELAGONIAN ZONE DOCUMENTED IN METAPELITES AND ORTHOGNEISSES FROM THE VORAS MASSIF, MACEDONIA, NORTHERN GREECE

Papadopoulou L., Christofides G., Koroneos A., Brocker M., Soldatos T. and Eleftheriadis G. 568
EVOLUTION AND ORIGIN OF THE MARONIA PLUTON, THRACE, GREECE

Pomoni-Papaioannou F., Karakitsios V., Kamberis E. and Marnelis F. 578
CHEVRON-TYPE HALITE AND NODULAR ANHYDRITE IN THE TRIASSIC SUBSURFACE EVAPORITES OF THE IONIAN ZONE (WESTERN GREECE)

Pomonis P., Tsikouras V. and Hatzipanagiotou K. 587
COMPARATIVE GEOCHEMICAL STUDY OF THE TRIASSIC TRACHYANDESITES OF GLYKOMILIA AND ALKALI BASALTS FROM THE KOZIAKAS OPHIOLITE MELANGE (W. THESSALY): IMPLICATIONS FOR THEIR ORIGIN

Resimić-Šarić K., Koroneos A., Cvetković V. and Balogh K. 597
ORIGIN AND EVOLUTION OF THE OPHIOLITIC COMPLEX OF ŽDRALJICA (CENTRAL SERBIA)

Vakalas I., Ananiadis G., Zelilidis A., Kontopoulos N. and Tsikouras B. 607
PROVENANCE OF PINDOS FORELAND FLYSCH DEPOSITS USING SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND MICROANALYSIS

Vaskovic N., Koroneos A., Christofides G., Sreckovic-Batocanin D. and Milovanovic D. 615
MINERALOGY AND PETROLOGY OF THE BRNJICA GRANITOIDS (EASTERN SERBIA)

ΤΟΜΟΣ 2 - VOLUME 2

Γεωλογία και Εκπαίδευση, Γεώτοποι - Geology and Education, Geosites

Θεοδοσίου-Δρανδάκη Ε. 626
ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟΣ ΟΔΗΓΟΣ ΓΙΑ ΒΙΝΤΕΟΤΑΙΝΙΑ «ΓΕΩΤΟΠΟΙ ΤΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΑΚΗΣ, Η ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΜΑΣ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑ»

Σκαρπέλης Ν., Ασημακοπούλου Α. και Μιχαλοπούλου Κ. 631
Η ΔΙΔΑΣΚΑΛΙΑ ΤΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗ ΜΕΣΗ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ: ΜΙΑ ΔΙΑΧΡΟΝΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟ ΜΕΛΛΟΝ

Φέρμελη Γ. και Διακαντώνη-Μαρκοπούλου Α. 639
ΟΙ ΓΕΩΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΣΤΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΚΑΙ ΤΑ ΕΓΧΕΙΡΙΔΙΑ ΤΗΣ ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΑΣ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗΣ

Φέρμελη Γ. και Διακαντώνη-Μαρκοπούλου Α. 649
ΕΠΙΛΟΓΗ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΩΝ ΓΕΩΤΟΠΩΝ ΣΕ ΑΣΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Ιζηματολογία - Sedimentology

Καρκάνας Α.Π. και Κοντόπουλος Ν.Σ. 660
ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΟ ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΜΕΤΡΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΚΡΟΚΑΛΩΝ ΤΗΣ ΚΟΙΤΗΣ ΤΟΥ ΒΟΙΩΤΙΚΟΥ ΚΗΦΙΣΟΥ

Μπουζίνος Α. και Ιωακείμ Χ. 670
ΠΑΛΑΙΟΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΛΙΓΝΙΤΗ ΤΗΣ ΓΕΩΤΡΗΣΗΣ #53 ΤΗΣ ΝΕΟΓΕΝΟΥΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΑΛΜΥΡΟΥ, ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΕΛΛΑΔΑ

Μπούζος Δ. και Κοντόπουλος Ν. 679
ΙΖΗΜΑΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΣΤΗ ΛΙΜΝΟΘΑΛΑΣΣΑ ΤΟΥ ΚΑΪΑΦΑ (Δ/ΚΗ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΣ)

Ananiadis G., Vakalas I., Kontopoulos N. and Zelilidis A. 689
HYDRAULIC AND STATISTICAL GRAIN–SIZE PARAMETERS OF PINDOS TURBIDITE DEPOSITS

Getsos K., Pomoni-Papaioannou F. and Zelilidis A. 699
TRIASSIC CARBONATE AND EVAPORITE SEDIMENTATION IN THE IONIAN ZONE (WESTERN GREECE): PALAEOGEOGRAPHIC AND PALAEOCLIMATIC IMPLICATION

Tsirambides A. 708
GENESIS AND PHYSICAL CHARACTERISTICS OF THE NEOGENE RED BEDS FROM THE CEDAR HILLS OF THESSALONIKI, MACEDONIA, GREECE

Vakalas I., Ananiadis G., Kontopoulos N. and Zelilidis A. 717
GRAIN SIZE STATISTICAL PARAMETERS AND PALAEOFLOW VELOCITY MEASUREMENTS OF THE TERTIARY PINDOS FORELAND BASIN TURBIDITES

Varti-Mataranga M. and Piper W.D.J. 725
QUATERNARY CALCARENITE ("POROS") OF MYKONOS, DELOS AND RHENIA, CYCLADES ISLANDS, GREECE

Παλαιοντολογία - Paleontology

Αντωνιάδης Π.Α. και Μαυρίδου Ε. 734
ΣΠΕΡΜΑΤΑ ΚΑΙ ΚΑΡΠΟΙ ΑΠΟ ΛΙΓΝΙΤΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΤΟΥ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΧΩΡΟΥ

Γεραγά Μ., Μυλωνά Γ., Τσαϊλά-Μονόπωλη Στ., Παπαθεοδώρου Γ. και Φερεντίνος Γ. 745
ΜΙΚΡΟΠΑΛΑΙΟΝΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΠΥΡΗΝΑ Z1 ΑΠΟ ΤΟ ΙΟΝΙΟ ΠΕΛΑΓΟΣ: ΠΡΩΤΑ ΠΑΛΑΙΟΚΛΙΜΑΤΟΛΟΓΙΚΑ-ΠΑΛΑΙΟΟΙΚΟΛΟΓΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μανούτσογλου Ε. 754
Η ΜΕΣΟΖΩΙΚΗΣ ΗΛΙΚΙΑΣ ΕΚΤΕΤΑΜΕΝΕΣ ΣΠΟΓΓΟΑΠΟΙΚΙΕΣ ΣΤΗΝ ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΜΕΝΗ ΟΜΑΔΑ ΤΩΝ ΠΛΑΚΩΔΩΝ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΩΝ ΤΩΝ ΕΞΩΤΕΡΙΚΩΝ ΕΛΛΗΝΙΔΩΝ

Μαρκοπούλου-Διακαντώνη Α. και Λόγος Ε. 764
Η ΑΝΕΥΡΕΣΗ ΤΟΥ METAXYTHERIUM CUVIERI CHRISTOL ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ ΤΟΥ ΜΕΙΟΚΑΙΝΟΥ ΤΗΣ ΣΗΤΕΙΑΣ ΚΡΗΤΗΣ

Drinia H., Antonarakou A. and Tsaparas N. 772
DIVERSITY AND ABUNDANCE TRENDS OF BENTIC FORAMINIFERA FROM THE SOUTHERN PART OF THE IRAKLION BASIN, CENTRAL CRETE

Drinia H., Antonarakou A., Tsaparas N., Dermitzakis M.D. and Kontakiotis G. 782
FORAMINIFERAL RECORD OF ENVIRONMENTAL CHANGES: PRE-EVAPORITIC DIATOMACEOUS SEDIMENTS FROM GAVDOS ISLAND, SOUTHERN GREECE.

Zambetakis-Lekkas A. and Kemeridou A. 792
LOFTUSIA CF. ANATOLICA HORIZON IN UPPER MAASTRICHTIAN LIMESTONES OF THE EASTERN GREECE PLATFORM (MOUNT PTOON, BOEOTIA, GREECE): PALAEOBIOGEOGRAPHICAL REMARKS

Στρωματογραφία - Stratigraphy

Αργυριάδης Ι. 802
ΑΝΩΚΡΗΤΙΔΙΚΗ ΕΠΙΚΛΥΣΗ ΣΤΟΥΣ ΟΦΕΙΟΛΙΘΟΥΣ ΒΟΡΕΙΑΣ ΠΙΝΔΟΥ. ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Λόγος Ε. και Μαρκοπούλου-Διακαντώνη Α. 808
ΝΕΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΣΤΗ ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΤΩΝ ΝΗΣΙΩΝ ΣΤΡΟΦΑΔΩΝ (ΙΟΝΙΟ ΠΕΛΑΓΟΣ, Δ. ΕΛΛΑΔΑ)

Παπανικολάου Δ.Ι., Μπάση Ε.Κ., Κράνης Χ. και Δανάμος Γ. 816
ΠΑΛΑΙΟΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΟΥ ΛΕΚΑΝΟΠΕΔΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΑΝΩ ΜΕΙΟΚΑΙΝΟ ΕΩΣ ΣΗΜΕΡΑ

Τρίκολας Κ., Κοσκερίδου Ε., Τσουρού Θ., Ντρίνια Χ. και Αλεξούλη-Λειβαδίτη Α. 826
ΟΙ ΘΑΛΑΣΣΙΕΣ ΠΛΕΙΣΤΟΚΑΙΝΙΚΕΣ ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΑΙΓΙΑΛΕΙΑΣ (Β. ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΣ)

Ananiadis G., Vakalas I., Zelilidis A. and Stoykova K. 836
PALAEOGEOGRAPHIC EVOLUTION OF PINDOS BASIN DURING PALEOGENE USING CALCAREOUS NANNOFOSSILS

Karakitsios V., Tsikos H., Van Breugel Y., Bakopoulos I. and Koletti L. 846
CRETACEOUS OCEANIC ANOXIC EVENTS IN WESTERN CONTINENTAL GREECE

Paepe R., Mariolakos I., Van Overloop E.S., Nassopoulou S., Hus J., Hatziotou M.E., Markopoulos T., Manutsoglu E., Livaditis G. and Sabot V. 856
QUATERNARY SOIL-GEOLOGICAL STRATIGRAPHY IN GREECE

Vakalas I., Ananiadis G., Kontopoulos N., Stoykova K. and Zelilidis A. 864
AGE DETERMINATION AND PALAEOGEOGRAPHIC RECONSTRUCTION OF PINDOS FORELAND BASIN BASED ON CALCAREOUS NANNOFOSSILS

Τηλεπισκόπηση - Remote Sensing

Αστάρας Θ., Βουβαλίδης Κ. και Οικονομίδης Δ. 876
ΟΡΙΟΘΕΤΗΣΗ-ΧΑΡΤΟΓΡΑΦΗΣΗ ΤΩΝ ΑΛΛΟΥΒΙΑΚΩΝ ΡΙΠΙΔΙΩΝ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΔΟΡΥΦΟΡΙΚΩΝ ΕΙΚΟΝΩΝ LANDSAT/TM ΚΑΙ TERRA/ASTER

Ρόκος Ε. και Ανδρώνης Β. 885
ΧΡΗΣΗ GIS ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΩΝ ΤΗΛΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ: Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΗΣ ΤΕΚΤΟΝΙΚΗΣ ΤΑΦΡΟΥ ΣΗΤΕΙΑΣ

Φουμέλης Μ. και Βασιλάκης Ε. 894
ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΜΕΤΑΞΥ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΤΩΝ ΚΛΙΣΕΩΝ ΚΑΙ Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΩΝ ΨΗΦΙΑΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΑΝΑΓΛΥΦΟΥ. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ GIS

Foumelis M., Lekkas E. and Parcharidis I. 904
LANDSLIDE SUSCEPTIBILITY MAPPING BY GIS-BASED QUALITATIVE WEIGHTING PROCEDURE IN CORINTH AREA

Parcharidis Is., Lagios E. and Sakkas V. 913
DIFFERENTIAL INTERFEROMETRY AS A TOOL OF AN EARLY WARNING SYSTEM IN REDUCING THE VOLCANO RISK: THE CASE OF NISYROS VOLCANO

Psomiadis Em., Migiros G., Parcharidis Is. and Poulos S. 919
SHORT PERIOD CHANGE DETECTION OF SPERCHIOS LOWER DELTA AREA USING SPACE RADAR IMAGES

Stefouli M. and Tsombos P. 928
IDENTIFICATION AND MONITORING OF FRESH WATER OUTFLOWS IN COASTAL AREAS: PILOT STUDY ON PSAHNA AREA / EVIA ISLAND – GREECE

Voulgaris N., Parcharidis I., Pahoula M. and Pirlis E. 938
CORRELATION OF TECTONICS, SEISMICITY AND GEOTHERMICS OF LESBOS ISLAND USING REMOTE SENSING DATA AND GEOGRAPHICAL INFORMATION SYSTEMS

Αλμπανάκης Κ., Βουβαλίδης Κ., Κομματά Π. και Σπανού Σ. 950
ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΗ ΑΠΟΤΥΠΩΣΗ ΤΟΥ ΠΥΘΜΕΝΑ ΤΗΣ ΛΙΜΝΟΘΑΛΑΣΣΑΣ ΤΟΥ ΜΕΣΟΛΛΟΓΓΙΟΥ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΓΣΠ ΚΑΙ ΔΙΑΣΤΗΜΙΚΩΝ ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΩΝ

Βερυκίου-Παπασπυριδάκου Ε., Μπαθρέλλος Γ. και Σκυλοδήμου Χ. 958
ΦΥΣΙΚΟΓΕΩΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΤΗΣ ΠΑΡΑΚΤΙΑΣ ΖΩΝΗΣ ΤΗΣ ΒΟΡΕΙΟΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΡΟΔΟΥ

Βερυκίου-Παπασπυριδάκου Ε., Σκυλοδήμου Χ. και Μπαθρέλλος Γ. 968
ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΟΥ ΓΕΩΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΧΑΡΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΗΣ ΧΡΟΝΟΛΟΓΙΑΣ ΕΚΔΟΣΗΣ. ΕΝΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΑΡΑΚΤΙΑ ΖΩΝΗ ΤΗΣ ΝΟΤΙΟΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

Βρουχάκης Ι., Βουβαλίδης Κ., Σφέικος Α. και Μαργώνη Σ. 978
Η ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΡΑΦΙΚΟΥ ΔΙΚΤΥΟΥ ΤΟΥ ΠΟΡΤΑΪΚΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ ΤΗΣ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

Δελημάνη Π. και Ξειδάκης Γ. 988
ΓΕΩΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΤΩΝ ΑΚΤΩΝ ΤΗΣ ΛΙΜΝΗΣ ΒΙΣΤΩΝΙΔΑΣ ΤΑ ΤΕΛΕΥΤΑΙΑ 170 ΧΡΟΝΙΑ

Δελημάνη Π. και Ξειδάκης Γ. 998
ΤΕΧΝΙΚΟΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΠΑΡΑΚΤΙΑΣ ΖΩΝΗΣ ΤΗΣ ΕΥΡΥΤΕΡΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΤΟΥ ΑΚΡΩΤΗΡΙΟΥ ΤΩΝ ΑΡΧΑΙΩΝ ΑΒΔΗΡΩΝ, Ν. ΞΑΝΘΗΣ

Λειβαδίτης Γ. και Αλεξούλη-Λειβαδίτη Α. 1008
ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΑΚΤΩΝ ΤΗΣ ΛΕΣΒΟΥ

Μπιζούρα Κ., Μανούτσογλου Ε. και Σπυρίδωνος Ε. 1018
ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΜΕ Γ.Σ.Π. ΤΟΥ ΦΑΡΑΓΓΙΟΥ ΤΗΣ ΑΓΙΑΣ ΕΙΡΗΝΗΣ, ΣΤΙΣ ΝΟΤΙΕΣ ΠΑΡΥΦΕΣ ΤΩΝ ΛΕΥΚΩΝ ΟΡΕΩΝ, ΝΔ ΚΡΗΤΗ

Μπούζος Δ.Σ. και Κοντόπουλος Ν. 1026
ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΣΤΗ ΛΙΜΝΟΘΑΛΑΣΣΑ ΤΟΥ ΚΑΪΑΦΑ (Δ/ΚΗ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΣ)

Παυλίδης Θ., Δημητριάδης Ι., Γκαϊτατζής Β. και Τσιώρας Π. 1036
ΕΡΕΥΝΑ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΚΟΙΤΩΝ ΤΟΥ ΑΝΩ ΑΛΙΑΚΜΟΝΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΟΥ ΑΘΛΗΜΑΤΟΣ ΤΟΥ RAFTING

Παυλόπουλος Κ., Καρύμπαλης Ε., Καρκάνας Π., Παρλαμά Λ., Μάνος Ι., Τριανταφύλλου Μ. και Θεοχάρη Μ. 1044
ΓΕΩΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΟΥ ΟΡΜΟΥ ΠΑΛΑΜΑΡΙΟΥ (ΒΟΡΕΙΟΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΣΚΥΡΟΣ) ΚΑΤΑ ΤΟ ΑΝΩΤΕΡΟ ΟΛΟΚΑΙΝΟ

Πεταλάς Χ., Πλιάκας Φ., Διαμαντής Ι. και Καλλιώρας Α. 1054
ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΩΝ ΒΡΟΧΟΠΤΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΑΚΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΕΡΙΟΔΟ 1964 - 1998

Σταματόπουλος Λ.Α., Κοντόπουλος Ν., Voltaggio M. και Branca M. 1064
ΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΟΥ U/Th ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΕΣ/ΛΙΜΝΟΘΑΛΑΣΣΙΕΣ ΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΤΗΣ ΒΔ/ΚΗΣ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ, ΕΛΛΑΔΑ

Τσουκαλάς Ν. και Παπαδοπούλου-Βρυνιώτη Κ. 1068
ΤΟ ΚΑΡΣΤ ΣΤΗΝ ΑΝΩ ΒΛΑΣΙΑ ΑΧΑΪΑΣ ΚΑΙ Η ΕΝΟΤΗΤΑ ΩΛΟΝΟΥ – ΠΙΝΔΟΥ ΩΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΑΥΤΟΥ

Albanakis K., Styllas M. and Yfantis V. 1077
VARIATIONS OF SEA LEVEL AND SEA SURFACE TEMPERATURE IN THE CALDERA OF SANTORINI ISLAND, SOUTHERN AEGEAN SEA

Lykoudi E. and Angelaki M. 1084
THE CONTRIBUTION OF THE MORPHOMETRIC PARAMETERS OF AN HYDROGRAPHIC NETWORK TO THE INVESTIGATION OF THE NEOTECTONIC ACTIVITY: AN APPLICATION TO THE UPPER ACHELOOS RIVER

Marabini F. και Μερτζάνης Α. 1093
THE LAGOON OF VENICE : ΔΙΑΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΥΔΡΟ-ΓΕΩΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ, ΣΤΑ ΥΔΑΤΟΡΕΜΜΑΤΑ ΚΑΙ ΤΗ ΛΙΜΝΟΘΑΛΑΣΣΑ ΤΗΣ ΒΕΝΕΤΙΑΣ (ΙΤΑΛΙΑ)

Poulos S.E. and Drakopoulos P.G. 1103
CURRENT ACTIVITY IN THE THERMAIKOS GULF CONTINENTAL MARGIN, IN RELATION TO MODERN SEDIMENTATION PROCESSES.

ΤΟΜΟΣ 3 - VOLUME 3

Κοσιάρης Γ. και Μιχαήλ Κ. 1112
ΟΙ ΜΥΛΟΠΕΤΡΕΣ ΤΩΝ ΠΕΤΡΩΤΩΝ ΜΑΡΩΝΕΙΑΣ ΘΡΑΚΗΣ

Σοφιανοπούλου Α., Λαμπρόπουλος Β. και Καντηράνης Ν. 1120
ΜΕΛΕΤΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΕΦΥΑΛΩΜΕΝΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΣΕ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΑ ΑΠΟ ΑΝΑΣΚΑΦΗ ΤΗΣ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Aidona E., Scholger R. and Mauritsch H.J. 1129
NEW TECHNIQUES FOR SAMPLING AND CONSOLIDATION OF SEDIMENTS: APPLICATION TO BURNT SOILS FROM AN ARCHAEOLOGICAL SITE IN AUSTRIA

Cetean V. 1138
INFORMATION CONCERNING BUILDINGS CONTSRUCTION TECHNIQUES OF GETO-DACS IN THE 1ST MILLENIUM B.C.

Mariolakos E. and Mariolakos D. 1146
THE ARGON FIELD IN ARCADIA, THE SINKHOLE OF NESTANI VILLAGE, GOD POSEIDON AND THE SUBMARINE DINI SPRINGS IN ARGOLIC GULF (PELOPONNISOS, GREECE). A GEOMYTHOLOGICAL APPROACH OF THE POSEIDON BIRTH.

Maroukian H., Gaki-Papanastassiou K. and Piteros Ch. 1154
GEOMORPHOLOGICAL AND ARCHAEOLOGICAL STUDY OF THE BROADER AREA OF THE MYCENAEAN DAM OF MEGALO REMA AND ANCIENT TIRYNS, SOUTHEASTERN ARGIVE PLAIN, PELOPONNESUS

Melfos V. 1164
MINERALOGICAL AND STABLE ISOTOPIC STUDY OF ANCIENT WHITE MARBLE QUARRIES IN LARISA, THESSALY, GREECE

Pinarelli L. 1173
LEAD ISOTOPE CHARACTERIZATION OF COPPER INGOTS FROM SARDINIA (ITALY): INFERENCES ON THEIR ORIGINS

Γεωθερμία - Geothermy

Μπιρμπίλη Μ., Χρηστάνης Κ., Λαμπράκης Ν. και Καρύτσας Κ. 1182
ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ ΓΕΩΘΕΡΜΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΘΕΡΜΩΝ ΝΙΓΡΙΤΑΣ (Ν. ΣΕΡΡΩΝ)

Εφαρμοσμένη Γεωφυσική - Applied Geophysics

Αηδονά Ε., Κοντοπούλου Δ. και Scholger R. 1194
ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΑΝΑΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΥ ΠΥΡΗΝΩΝ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ : ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΠΥΡΗΝΕΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ Β. ΕΛΛΑΔΑ

Βαφείδης Α., Μανούτσογλου Ε., Hamdan H., Ανδρονικίδης Ν., Κουκαδάκη Μ., Κρητικάκης Γ., Οικονόμου Ν. και Σπανουδάκης Ν. 1204
ΓΕΩΦΥΣΙΚΗ ΔΙΑΣΚΟΠΗΣΗ ΣΤΟ ΟΡΟΠΕΔΙΟ ΟΜΑΛΟΥ, Ν. ΧΑΝΙΩΝ

Βαφείδης Α., Hamdan H., Ανδρονικίδης Ν., Δασύρας Α., Κρητικάκης Γ., Κουκαδάκη Μ., Κουμάκης Ν., Λαμπαθάκης Σ., Μανούτσογλου Ε., Οικονόμου Ν., Παπακωνσταντίνου Κ. και Σπανουδάκης Ν. 1214
ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΤΟΜΟΓΡΑΦΙΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΣΕΙΣΜΙΚΗΣ ΔΙΑΘΛΑΣΗΣ ΣΤΗΝ ΕΠΙΛΟΓΗ ΘΕΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΛΙΜΝΟΔΕΞΑΜΕΝΗΣ ΣΤΗΝ ΚΟΥΝΤΟΥΡΑ, Δ. ΠΕΛΕΚΑΝΟΥ, Ν. ΧΑΝΙΩΝ

Κάρμης Π., Βαργεμέζης Γ., Παπαδόπουλος Η. και Τσούρλος Π. 1224
ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΑΡΟΔΙΚΩΝ ΠΕΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΕΡΕΥΝΑ ΤΟΥ ΓΕΩΘΕΡΜΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΑΡΙΣΤΙΝΟΥ ΑΛΕΞ/ΛΗΣ

Κρητικάκης Γ.Σ., Βαφείδης Α. and Gourry J.C. 1234
ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΚΥΜΑΤΩΝ RAYLEIGH ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΧΩΡΟ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ ΣΤΗ Β. ΙΤΑΛΙΑ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ PORTO PETROLI, GENOVA

Παγούνης Β., Καλυκάκης Σ., Μπιζά Π. και Παπαδόπουλος Χ. 1244
Η ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗΣ ΣΑΡΩΣΗΣ ΩΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΣΤΗΝ ΑΠΟΤΥΠΩΣΗ ΣΠΗΛΑΙΩΝ. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΟ ΣΠΗΛΑΙΟ ΑΓ. ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΚΙΛΚΙΣ

Σταμπολίδης Α. και Τσόκας Γ.Ν. 1252
ΕΝΤΟΠΙΣΜΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΕΠΑΦΩΝ ΚΑΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΒΑΘΟΥΣ ΤΑΦΗΣ ΤΩΝ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΠΗΓΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΑΕΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΣΤΗΝ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑ ΚΑΙ ΘΡΑΚΗ

Atzemoglou A., Tsourlos P. and Vasiliadis C. 1262
2-D GEOELECTRICAL SURVEY FOR THE PRELIMINARY ROUTE OF THE NATURAL GAS PIPELINE INSTALLATION AT ALISTRATI CAVES, N. GREECE

Hloupis G., Vallianatos F. and Stonham J. 1269
A WAVELET REPRESENTATION OF HVSR TECHNIQUE

Hloupis G., Moisidi M., Vallianatos F., Makris J., Stonham J. and Triantis D. 1279
APPLICATION OF CLEAN ALGORITHM IN INCOMPLETE MICROTREMORS RECORDINGS

Tsourlos P. 1289
INVERSION OF ELECTRICAL RESISTIVITY TOMOGRAPHY DATA DERIVING FROM 3D STRUCTURES

Vallianatos F., Makris J.P., Saltas V., Telesca L., and Lapenna V. 1298
MONOFRACTAL AND MULTIFRACTAL ANALYSIS IN SHORT - TERM TIME DYNAMICS OF ULF GEOMAGNETIC FIELD MEASURED IN CRETE, GREECE

Zananiri I. and Kondopoulou D. 1308
ANISOTROPY OF MAGNETIC SUSCEPTIBILITY (AMS) IN VOLCANIC FORMATIONS: THEORY AND PRELIMINARY RESULTS FROM RECENT VOLCANICS OF BROADER AEGEAN.

Zananiri I., Dimitriadis S., Kondopoulou D. and Kilias A. 1316
MAGNETIC FABRICS OF THE TERTIARY VRONDOU PLUTONIC COMPLEX, NORTHERN GREECE

Κουτουπές Σ., Καραντώνης Γ., Σωτηριάδης Α., Κυρατζή Α., Βαλαδάκη Α., Σαββαΐδης Α., Θεοδουλίδης Ν., Τζιαβός Η., Σαββαΐδης Π. και Δούκας Ι. 1328
SEISIMPACT-THES: ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΕΝΟΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΤΡΩΤΟΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΣΕΙΣΜΙΚΟ ΚΙΝΔΥΝΟ ΓΙΑ ΤΟ ΔΟΜΗΜΕΝΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΣ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Σκιάνης Γ.Αιμ., Βαϊόπουλος Δ. και Νικολακόπουλος Κ. 1338
ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΟΥ ΔΕΙΚΤΗ ΒΛΑΣΤΗΣΗΣ TVI ΜΕ ΤΗ ΣΥΝΔΡΟΜΗ ΤΗΣ ΘΕΩΡΙΑΣ ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΩΝ

Tzanis A. and Kafetsis G. 1347
A FREEWARE PACKAGE FOR THE ANALYSIS OF COMMON-OFFSET GROUND PROBING RADAR DATA, BASED ON GENERAL PURPOSE COMPUTING ENGINES

Μητρόπουλος Π., Notsu K., Δελήμπασης Ν., Κακαβάς Ν. και Βουδούρης Π. 1356
ΠΡΟΓΝΩΣΗ ΣΕΙΣΜΙΚΩΝ ΔΟΝΗΣΕΩΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΒΟΡΕΙΑΣ ΕΥΒΟΙΑΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΙΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΡΑΔΟΝΙΟΥ ΣΤΑ ΥΠΟΓΕΙΑ ΝΕΡΑ

Baskoutas I., Panopoulou G. and Papadopoulos G.A. 1362
LONG TEMPORAL VARIATION OF SEISMIC PARAMETER FOR SEISMIC PATTERN IDENTIFICATION IN GREECE

Baskoutas I., Herraiz M., Pérez A.C., Kalogeras I., Panopoulou G., Sachpazi M. and Papadopoulos G. 1371
MAPPING OF CODA ATTENUATION AT THE EXTEND OF THE NATIONAL SEISMOLOGICAL NETWORK OF GREECE

Benetatos C., Kiratzi A., Kementzetzidou K., Roumelioti Z., Karakaisis G., Scordilis E., Latoussakis I. and Drakatos G. 1379
THE PSACHNA (EVIA ISLAND) EARTHQUAKE SWARM OF JUNE 2003

Fokaefs A. and Papadopoulos G.A. 1389
HISTORICAL EARTHQUAKES IN THE REGION OF LEFKADA ISLAND , IONIAN SEA - ESTIMATION OF MAGNITUDES FROM EPICENTRAL INTENSITIES

Galanis O.C., Papazachos C.B., Hatzidimitriou P.M. and Scordilis E.M. 1396
APPLICATION OF 3-D VELOCITY MODELS AND RAY TRACING IN THE DOUBLE DIFFERENCE EARTHQUAKE LOCATION ALGORITHMS: APPLICATION TO THE MYGDONIA BASIN (NORTHERN GREECE)

Kalogeras I.S., Marketos G. and Theodoridis Y. 1406
A TOOL FOR COLLECTING, QUERYING, AND MINING MACROSEISMIC DATA

Kiratzi A., Roumelioti Z., Benetatos Ch., Theodulidis N., Savvaidis A., Panou A., Tziavos I.N., Savvaidis P., Hatzigogos Th., Koutoupes S. and Karantonis G. 1412
SEISIMPACT-THES: A SCENARIO EARTHQUAKE AFFECTING THE BUILT ENVIRONMENT OF THE PREFECTURE OF THESSALONIKI

Kourouzidis M.C., Karakaisis G.F., Papazachos B.C. and Makropoulos C. 1422
PROPERTIES OF FORESHOCKS AND AFTERSHOCKS IN THE AREA OF GREECE

Kourouzidis M.C., Karakaisis G.F., Papazachos B.C. and Makropoulos C. 1432
THE CRITICAL EARTHQUAKE MODEL: OBSERVATIONS IN CRITICAL AREAS OF THE BROADER AEGEAN AREA

Moisidi M., Vallianatos F., Soupios P., Makris J. and Nikolintaga I. 1441
ESTIMATION OF SEISMIC RESPONSE OF HISTORICAL AND MONUMENTAL SITES USING MICROTREMORS: A CASE STUDY IN THE ANCIENT APTERA, CHANIA, CRETE (GREECE)

Orfanogiannaki K. and Papadopoulos G.A. 1451
SEISMICITY CRITERIA FOR THE REAL-TIME IDENTIFICATION OF FORESHOCKS IN THE CORINTH GULF

Panou A.A., Papazachos C.B., Papaioannou Ch. and Hatzidimitriou P.M. 1457
A SOURCE PARAMETERS STUDY OF THE AFTERSHOCK SEQUENCE OF THE KOZANI-GREVENA 1995 EARTHQUAKE BASED ON ACCELERATION RECORDS

Panou A.A., Theodulidis N., Hatzidimitriou P.M., Papazachos C.B. and Stylianidis K. 1467
AMBIENT NOISE HORIZONTAL-TO-VERTICAL SPECTRAL RATIO FOR ASSESSING SITE EFFECTS IN URBAN ENVIRONMENTS: THE CASE OF THESSALONIKI CITY (NORTHERN GREECE)

Papaioannou I., Papadopoulos G.A and Pavlides S. 1477
THE EARTHQUAKE OF 426BC IN N. EVOIKOS GULF REVISITED: AMALGAMATION OF TWO DIFFERENT STRONG EARTHQUAKE EVENTS?

Papazachos B. C., Scordilis E. M., Panagiotopoulos D. G., Papazachos C. B., and Karakaisis G. F. 1482
GLOBAL RELATIONS BETWEEN SEISMIC FAULT PARAMETERS AND MOMENT MAGNITUDE OF EARTHQUAKES

Papazachos C., Scordilis E., Karakaisis G. and Papazachos B. 1490
DECELERATING PRESHOCK SEISMIC DEFORMATION IN FAULT REGIONS DURING CRITICAL PERIODS

Pirli M., Voulgaris N., Alexopoulos J. and Makropoulos K. 1499
INSTALLATION AND PRELIMINARY RESULTS FROM A SMALL APERTURE SEISMIC ARRAY IN TRIPOLI, GREECE

Savvaidis P., Doukas I., Hatzigogos Th., Tziavos I.N., Kiratzi A., Roumelioti Z., Savvaidis A., Theodulidis N., Drakatos G., Koutoupes S., Karantonis G. and Sotiriadis A. 1509
DATA BASE DEVELOPMENT AND EVALUATION OF EARTHQUAKE DAMAGE REPORTS UNDER THE SEISIMPACT-THES SYSTEM

Stratou M., Savvaidis A., Papadopoulou M. and Panagiotopoulos D.G. 1519
USING GIS AND EARTHQUAKE SCENARIOS FOR THE ASSESSMENT OF EMERGENCY RESPONSE IN CASE OF A STRONG EARTHQUAKE. AN APPLICATION IN THE URBAN AREA OF THESSALONIKI, GREECE

Vamvakaris D.A., Papazachos C.B., Karagianni E.E, Scordilis E.M. and Hatzidimitriou P.M. 1529
DETERMINATION OF FAULT PLANE SOLUTIONS USING WAVEFORM AMPLITUDES AND RADIATION PATTERN

ΤΟΜΟΣ 4 - VOLUME 4

Τεκτονική - Structural Geology

Αυγερινάς Α., Κίλιας Α., Κορωναίος Α. και Μουντράκης Δ. 1540
ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ, ΓΕΝΕΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΩΝ ΕΡΚΥΝΙΩΝ ΓΡΑΝΙΤΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΛΑΓΟΝΙΚΗΣ ΣΤΗΝ ΟΡΟΣΕΙΡΑ ΤΟΥ ΒΟΡΑ (ΜΑΚΕΔΟΝΙΑ, ΒΟΡΕΙΑ ΕΛΛΑΔΑ)

Παπανικολάου Δ.Ι., Λόζιος Σ.Γ., Σούκης Κ.Ι. και Σκούρτσος Ε.Ν. 1550
Η ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΛΛΟΧΘΟΝΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΤΩΝ «ΣΧΙΣΤΟΛΙΘΩΝ ΑΘΗΝΩΝ»

Παυλίδης Σ.Β., Βαλκανιώτης Σ., Γκανάς Α., Κεραμυδάς Δ. και Σμπόρας Σ. 1560
ΤΟ ΕΝΕΡΓΟ ΡΗΓΜΑ ΤΗΣ ΑΤΑΛΑΝΤΗΣ – ΕΠΑΝΕΚΤΙΜΗΣΗ ΜΕ ΝΕΑ ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Τρίκολας Κ. και Αλεξούλη-Λειβαδίτη Α. 1568
ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΕΥΡΗΤΕΡΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΑΙΓΙΑΛΕΙΑΣ ΚΑΙ ΚΑΛΑΒΡΥΤΩΝ (Β. ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΣ)

Τρίκολας Κ. και Αλεξούλη-Λειβαδίτη Α. 1578
ΝΕΟΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΤΟΥ ΦΥΛΛΟΥ ΑΙΓΙΟ (Β.ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΣ)

Χατούπης Θ. και Φουντούλης Ι. 1588
ΝΕΟΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΗΣ ΒΟΡΕΙΑΣ ΠΑΡΝΗΘΑΣ

Alonso-Chaves F.M., Soto J.I., Orozco M., Kilias A.A. and Tranos M.D 1598
TECTONIC EVOLUTION OF THE BETIC CORDILLERA: AN OVERVIEW

Bassi E.K., Soukis K. and Lekkas S. 1608
THE PRESENCE OF VARI – KIROU PIRA UNIT AT PANION HILL (SE ATTICA, GREECE)

Brunn J.H., Argyriadis I. and Braud J. 1618
ΜΑΓΜΑΤΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΤΩΝ ΟΦΕΙΟΛΙΘΩΝ ΤΗΣ ΒΟΡΕΙΟΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

Fassoulas Ch., Rahl J., Ague J. and Henderson K. 1626
PATTERNS AND CONDITIONS OF DEFORMATION IN THE PLATTENKALK NAPPE, CRETE, GREECE: A PRELIMINARY STUDY

Jacobshagen V. and Matarangas D. 1636
NAPPE STRUCTURE OF THE NORTH SPORADES (GREECE): ON THE GEOLOGICAL EVOLUTION OF ALONNISOS ISLAND

Kostakioti A., Xypolias P., Kokkalas S. and Doutsos T. 1643
QUANTITATIVE ANALYSIS OF DEFORMATION ALONG THE FAULT DAMAGE ZONE OF THE KLIMATIA THRUST (NW GREECE, IONIAN ZONE)

Ladas I., Mariolakos I. and Fountoulis I. 1652
NEOTECTONIC DEFORMATION OF EASTERN PYLIA (SW PELOPONNESE, GREECE)

Lekkas S. and Skourtsos E.N. 1662
THE NAPPE STRUCTURE OF THE TECTONIC WINDOW OF DOLIANA (CENTRAL PELOPONNESUS, GREECE)

Rondoyanni Th., Georgiou Ch., Galanakis D. and Kourouzidis M. 1671
EVIDENCES OF ACTIVE FAULTING IN THRACE REGION (NORTH-EASTERN GREECE)

Skourtsos E.N. and Lekkas S. 1679
KOSMAS-GYTHIO UNIT: A METAMORPHIC CARBONATE SEQUENCE OVERLYING THE PHYLLITES-QUARTZITES UNIT IN SOUTHERN PELOPONNESUS, GREECE.

Soukis K.I. and Papanikolaou D.J. 1688
CONTRASTING GEOMETRY BETWEEN ALPINE AND LATE- TO POST-ALPINE TECTONIC STRUCTURES IN ANAFI ISLAND (CYCLADES)

Stiros S.C., Triantafyllidis P. and Chasapis A. 1697
GEODETIC EVIDENCE FOR ACTIVE UPLIFT OF THE OLYMPUS MT, GREECE

Verrios S., Zygouri V. and Kokkalas S. 1706
MORPHOTECTONIC ANALYSIS IN THE ELIKI FAULT ZONE (GULF OF CORINTH, GREECE).

Zovoili E., Konstantinidis E. and Koukouvelas I.K. 1716
TECTONIC GEOMORPHOLOGY OF ESCARPMENTS: THE CASE OF KOMPOTADES AND NEA ANCHIALOS FAULTS

Τεχνική Γεωλογία - Engineering Geology

Αντωνίου Μ., Γαλανοπούλου Σ., Λυκούδη Ε. και Φυτρολάκης Ν. 1728
Η ΚΑΤΟΛΙΣΘΗΣΗ ΣΤΗΝ ΑΓ. ΑΝΝΑ ΤΗΣ Β. ΕΥΒΟΙΑΣ

Βογιατζής Δ., Δημητρίου Α., Παπαθανασίου Γ., Β. Χρηστάρας., Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α. και Μωραΐτη Ε. 1735
ΚΑΤΑΠΤΩΣΕΙΣ ΒΡΑΧΩΝ ΚΑΤΑ ΤΟ ΣΕΙΣΜΟ ΤΗΣ 14/8/03 ΚΑΙ ΠΙΘΑΝΑ ΜΕΤΡΑ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΣΤΟ ΑΝΑΝΤΗ ΠΡΑΝΕΣ ΤΟΥ ΧΩΡΙΟΥ ΔΡΥΜΩΝΑΣ ΤΟΥ ΔΗΜΟΥ ΣΦΑΚΙΩΤΩΝ, Ν. ΛΕΥΚΑΔΑΣ

Γραμματικόπουλος Ι. και Αναγνωστόπουλος Κ. 1743
ΑΠΟΚΛΙΣΗ ΤΙΜΩΝ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΟΥ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΗΣ ΡΙΖΑΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΛΟΓΑΡΙΘΜΟΥ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ

Κωνσταντοπούλου Γ. 1750
ΤΕΧΝΙΚΟΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΟΡΙΟΘΕΤΗΣΗΣ ΚΑΤΑΛΛΗΛΩΝ ΓΙΑ ΔΟΜΗΣΗ ΠΕΡΙΟΧΩΝ ΣΕ ΚΑΤΟΛΙΣΘΑΙΝΟΝΤΕΣ ΟΙΚΙΣΜΟΥΣ ΤΗΣ ΟΡΕΙΝΗΣ ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑΣ

Λουπασάκης Κ., Χρηστάρας Β., Δημόπουλος Γ. και Χατζηγώγος Θ. 1757
ΣΥΜΒΟΛΗ ΣΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΣΩΜΑΤΟΣ ΧΩΜΑΤΙΝΩΝ ΦΡΑΓΜΑΤΩΝ. ΦΡΑΓΜΑ Υ.Η.Σ. ΣΦΗΚΙΑΣ, ΒΕΡΟΙΑ

Μαρίνος Β., Μαρίνος Π. και Hoek E. 1767
ΓΕΩΛΟΓΙΚΟΣ ΔΕΙΚΤΗΣ ΑΝΤΟΧΗΣ, GSI: ΕΦΑΡΜΟΓΗ, ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ, ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΠΕΔΙΑ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟΝ ΤΥΠΟ ΤΟΥ ΠΕΤΡΩΜΑΤΟΣ

Μαρίνος Π., Χριστοδουλοπούλου Τ. και Περλέρος Β. 1773
ΑΡΓΙΛΙΚΟΙ ΣΧΙΣΤΟΛΙΘΟΙ ΤΟΥ ΦΛΥΣΧΗ. ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥΣ ΣΤΗ ΔΙΑΝΟΙΞΗ ΤΗΣ ΣΗΡΑΓΓΑΣ ΕΚΤΡΟΠΗΣ ΦΡΑΓΜΑΤΟΣ ΓΑΔΟΥΡΑ ΡΟΔΟΥ

Μαρίνος Π.Γ., Καββαδάς Μ.Ι., Ντουνιάς Θ. και Προβιά Α. 1781
ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΕΚΔΗΛΩΣΗΣ ΤΗΣ ΚΑΤΟΛΙΣΘΗΣΗΣ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΧΘ 123 ΤΟΥ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΟΔΡΟΜΟΥ ΚΟΡΙΝΘΟΥ-ΤΡΙΠΟΛΕΩΣ ΚΑΙ ΜΕΤΡΑ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Μαρίνος Π., Μαρίνος Β., Στούμπος Γ., Νόβακ Μ., Κορκάρης Κ. και Μπενίση Μ. 1790
Η ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ "ΑΘΗΝΑΪΚΟΥ ΣΧΙΣΤΟΛΙΘΟΥ" ΣΤΗ ΧΡΗΣΗ ΜΗΧΑΝΗΜΑΤΟΣ ΣΗΡΑΓΓΩΝ ΤΥΠΟΥ ΑΣΠΙΔΑΣ ΑΝΟΙΚΤΟΥ ΜΕΤΩΠΟΥ. ΕΜΠΕΙΡΙΕΣ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΝΟΙΞΗ ΤΗΣ ΣΗΡΑΓΓΑΣ ΤΗΣ ΕΠΕΚΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΤΡΟ ΤΩΝ ΑΘΗΝΩΝ ΠΡΟΣ ΠΕΡΙΣΤΕΡΙ.

Παπαθανασίου Γ., Παυλίδης Σπ., Χρηστάρας Β. και Πιτιλάκης Κ. 1796
ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΟΥ ΠΡΟΚΛΗΘΗΚΑΝ ΑΠΟ ΤΟ ΣΕΙΣΜΟ ΤΗΣ ΛΕΥΚΑΔΑΣ (14/08/03 Ms=6.4)

Ρόζος Δ. και Αποστολίδης Ε. 1806
ΤΕΧΝΙΚΟΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΩΝ ΑΣΤΟΧΙΩΝ ΠΡΑΝΩΝ ΣΤΟ ΠΑΛΑΙΟ ΜΙΚΡΟ ΧΩΡΙΟ ΝΟΜΟΥ ΕΥΡΥΤΑΝΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΣΦΑΛΗ ΟΙΚΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΟΥ

Ρόζος Δ. και Αποστολίδης Ε. 1816
ΚΑΤΟΛΙΣΘΗΤΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΣΤΟΝ ΟΙΚΙΣΜΟ ΚΑΝΑΛΙΩΝ ΝΟΜΟΥ ΦΘΙΩΤΙΔΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΣΧΕΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΗΝ ΟΙΚΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

Σαρόγλου Χ., Μαρίνος Π. και Τσιαμπάος Γ. 1826
ΓΕΩΛΟΓΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΝΤΟΧΗ ΤΟΥ ΑΡΡΗΚΤΟΥ ΠΕΤΡΩΜΑΤΟΣ. Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΙΣΟΤΡΟΠΙΑΣ.

Στιμάρατζης Θ., Χρηστάρας Β., Δημόπουλος Γ., Κίλιας Α., Χατζηαγγέλου Μ. και Χατζηγώγος Ν. 1833
ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΕΥΣΤΑΘΕΙΑΣ ΥΨΗΛΟΥ ΑΝΟΙΧΤΟΥ ΟΡΥΓΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΗΣ ΕΓΝΑΤΙΑΣ ΟΔΟΥ (ΑΣΠΡΟΒΑΛΤΑ – ΜΑΚΕΔΟΝΙΑ)

Σφέικος Α.Ν. και Μαρίνος Π.Γ. 1843
Η ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΦΛΥΣΧΗ ΤΗΣ ΠΙΝΔΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΝΟΙΞΗ ΣΗΡΑΓΓΑΣ, ΥΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΖΩΝΗΣ ΕΠΩΘΗΣΗΣ. ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ. ΕΜΠΕΙΡΙΑ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΝΟΙΞΗ ΤΗΣ ΣΗΡΑΓΓΑΣ ΕΚΤΡΟΠΗΣ ΑΧΕΛΩΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ ΠΡΟΣ ΘΕΣΣΑΛΙΑ.

Σφέικος Α.Ν., Στιμάρατζης Θ., Κίλιας Α. και Χρηστάρας Β. 1853
Η ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΩΝ ΤΗΣ ΖΩΝΗΣ ΠΙΝΔΟΥ, ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΚΣΚΑΦΗ ΓΙΑ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΥΨΗΛΟΥ ΠΡΑΝΟΥΣ ΟΔΟΠΟΙΪΑΣ ΣΤΗΝ ΟΡΕΙΝΗ ΑΡΓΙΘΕΑ. ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΗ ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΚΑΙ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΥΣΤΑΘΕΙΑΣ ΠΡΑΝΩΝ.

Σωτηρόπουλος Λ., Λυμπέρης Ε., Σιγάλας Α., Ντουρούπη Α., Προβιά Κ. και Ντουνιάς Γ. 1862
ΚΑΤΟΛΙΣΘΗΣΗ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΣΑΚΩΝΑΣ Ν. ΑΡΚΑΔΙΑΣ. ΓΕΩΛΟΓΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ

Φουντούλης Ι., Λαδάς Ι., Σπυρίδωνος Ε. και Μαριολάκος Η. 1872
Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΤΕΚΤΟΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΟΛΙΣΘΗΣΗ ΤΗΣ ΤΣΑΚΩΝΑΣ ΑΡΚΑΔΙΑΣ

Χατζηαγγέλου Μ. και Αναγνωστόπουλος Κ. 1882
ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ HERSCEL-BUCKLEY ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΔΙΕΙΣΔΥΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΕΝΕΜΑΤΩΝ ΣΕ ΠΟΡΩΔΕΣ ΜΕΣΟ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΠΙ ΤΟΠΟΥ ΔΟΚΙΜΩΝ

Χρηστάρας Β., Χατζηγώγος Θ., Δημητρίου Α., Χατζηγώγος Ν., Μακεδών Θ., Βογιατζής Δ. και Φιλιππίδης Σ. 1892
ΕΥΣΤΑΘΕΙΑ ΤΟΥ ΣΠΗΛΑΙΟΥ ΠΟΛΥΦΗΜΟΣ ΣΤΗ ΜΑΡΩΝΕΙΑ ΘΡΑΚΗΣ

Χριστοδουλοπούλου Τ. και Τσώλη-Καταγά Π. 1902
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΣΤΗΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΥΔΡΑΥΛΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΜΑΡΓΩΝ ΤΗΣ ΒΟΡΕΙΟΥ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ

Ciornei N., Facaoaru I. and Cetean V. 1912
NON-DESTRUCTIVE METHOD FOR RAPID "IN SITU" CHARACTERIZATION OF ROCKS

Kontogianni V.A., Roumanis M., Psimoulis P.A., Sfeikos A. and Stiros S.C. 1918
ESTIMATION OF THE STRAIN TENSOR IN TUNNEL SECTIONS, BASED ON GEOMETRIC (GEODETIC ETC.) DATA

Triantis D., Stavrakas I., Anastasiadis C., Vallianatos F. and Kershaw S. 1925
DIELECTRIC SPECTROSCOPY IN CRUSTAL ROCKS: PRELIMINARY RESULTS FROM NORTHEASTERN SICILY (ITALY) AND THE GULF OF CORINTH (GREECE)

Xeidakis G.S., Torok A., Skias S. and Kleb B. 1932
ENGINEERING GEOLOGICAL PROBLEMS ASSOCIATED WITH KARST TERRAINS: THEIR INVESTIGATION, MONITORING, AND MITIGATION AND DESIGN OF ENGINEERING STRUCTURES ON KARST TERRAINS

Υδρογεωλογία - Hydrogeology

Βασιλείου Ε., Κουμαντάκης Ι., Γρηγοράκου Ε. και Δημητρακόπουλος Δ. 1944
ΟΙ ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΤΗΝ ΛΕΚΑΝΗ ΠΟΤΑΜΙΑΣ ΚΑΙ Η ΑΛΛΗΛΟΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΥΔΑΤΙΚΟΥ ΚΑΘΕΣΤΩΤΟΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΛΙΓΝΙΤΙΚΗ ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗ ΣΤΗΝ ΕΛΑΣΣΟΝΑ

Βουδούρης Κ., Νίκας Κ. και Αντωνάκος Α. 1952
ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΞΕΛΙΞΗΣ ΤΟΥ ΜΕΤΩΠΟΥ ΥΦΑΛΜΥΡΩΣΗΣ ΣΕ ΠΑΡΑΚΤΙΟΥΣ ΥΔΡΟΦΟΡΟΥΣ ΟΡΙΖΟΝΤΕΣ. Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΠΑΡΑΚΤΙΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΒΔ ΑΧΑΪΑΣ

Γιαννουλόπουλος Π. 1962
ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΥΦΑΛΜΥΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΝΕΡΩΝ ΤΟΥ ΑΡΓΟΛΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ-ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ

Δημόπουλος Γ. και Λουπασάκης Κ. 1972
ΣΥΜΒΟΛΗ ΣΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ ΠΗΓΩΝ ΑΡΑΒΗΣΣΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΥΔΑΤΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΤΟΥ ΟΜΩΝΥΜΟΥ ΥΔΡΟΦΟΡΟΥ ΟΡΙΖΟΝΤΑ (ΝΟΜΟΥ ΠΕΛΛΑΣ)

Δημόπουλος Γ. και Μπαρούτη Β. 1982
ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΤΗ ΛΕΚΑΝΗ ΔΟΪΡΑΝΗΣ. ΦΥΣΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ – ΠΑΡΕΜΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Καμπέρης Ε., Κόκκινου Ε. και Μονόπωλης Δ. 1992
ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΥΔΡΟΛΟΓΙΚΩΝ / ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΑΝΩ ΓΕΡΟΠΟΤΑΜΟΥ ΚΡΗΤΗΣ (ΨΗΛΟΡΕΙΤΗΣ – ΡΕΘΥΜΝΟ)

Λαμπράκης Ν.Ι., Soren Jessen, Παναγόπουλος Γ.Π. και Πυτικάκης Ε.Λ. 2002
ΥΔΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΝΕΡΩΝ ΤΗΣ ΠΕΔΙΝΗΣ ΖΩΝΗΣ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΤΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ ΠΗΝΕΙΟΥ, Ν. ΗΛΕΙΑΣ

Μανάκος Α.Κ. και Δημόπουλος Γ.Χ. 2012
ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΩΝ ΣΤΟΧΑΣΤΙΚΩΝ ΕΠΟΧΙΑΚΩΝ ΟΜΟΙΩΜΑΤΩΝ SARIMA ΣΤΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΩΝ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ. ΤΟ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΤΟΥ ΚΑΡΣΤΙΚΟΥ ΥΔΡΟΦΟΡΕΑ ΤΗΣ ΚΡΑΝΙΑΣ ΕΛΑΣΣΟΝΑΣ, ΘΕΣΣΑΛΙΑ

Παναγόπουλος Α., Δρακοπούλου Σ. και Περλέρος Β. 2021
ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΟΜΟΙΩΜΑΤΟΣ MODFLOW ΣΕ ΚΑΡΣΤΙΚΟ ΥΔΡΟΦΟΡΕΑ: Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΤΟΥ ΒΟΙΩΤΙΚΟΥ ΚΗΦΙΣΟΥ

Παναγόπουλος Γ.Π., Πυτικάκης Ε.Λ., Κατσάνου Κ. και Λαμπράκης Ν.Ι. 2031
ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗΣ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΝΕΡΩΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΣΣΗΝΗΣ, Ν. ΜΕΣΣΗΝΙΑΣ.

Περλέρος Β., Αντωνιάδης Κ. και Δρακοπούλου Ε. 2038
ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΥΠΑΡΞΗ ΚΟΙΜΗΤΗΡΙΟΥ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΟΙΚΙΣΜΟΥ ΛΙΒΑΔΙΩΝ ΤΗΣ ΝΗΣΟΥ ΤΗΛΟΥ

Περλέρος Β., Παπαμαστοράκης Δ., Κριτσωτάκης Μ., Δρακοπούλου Ε. και Παναγόπουλος Α. 2048
ΥΠΟΓΕΙΟ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΚΡΗΤΗΣ. ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Πλιάκας Φ., Διαμαντής Ι., Καλλιώρας Α. και Πεταλάς Χ. 2057
ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΕΞΕΛΙΞΗΣ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΤΗΣ ΥΦΑΛΜΥΡΙΝΣΗΣ ΣΕ ΠΕΔΙΝΟ ΤΜΗΜΑ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΡΟΔΟΠΗΣ

Σταμάτης Γ. και Ζαγγανά Ε. 2067
ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΙΧΝΗΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΥΔΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΣΤΗΝ ΕΡΕΥΝΑ ΤΟΥ ΚΑΡΣΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΤΗΣ Β. ΟΣΣΑΣ / ΒΑ-ΘΕΣΣΑΛΙΑ

Σταμάτης Γ. και Μιγκίρος Γ. 2077
ΣΧΕΣΗ ΔΙΑΡΡΗΚΤΙΚΗΣ ΤΕΚΤΟΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΥΔΡΟΦΟΡΙΑΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΑΓΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ ΤΗΣ ΟΣΣΑΣ (Α. ΘΕΣΣΑΛΙΑ, ΕΛΛΑΔΑ)

Φωτίου Ε. και Κολοβός Ν. 2087
ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΕΜΦΙΑΛΩΜΕΝΩΝ ΝΕΡΩΝ

Chilakos P. and Kavouras C.N. 2094
WATER MANAGEMENT AT ATHENS INTERNATIONAL AIRPORT. A CRITICAL APPROACH

Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα

Industrial Minerals and Rocks

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΕΚΤΟΝΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΛΑΤΟΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ (ΑΣΒΕΣΤΙΤΙΚΩΝ ΜΑΡΜΑΡΩΝ) ΣΤΑ ΤΑΛΑΙΑ ΟΡΗ (ΒΟΡΕΙΑ–ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΚΡΗΤΗ)

Δ. Γαλανάκης και Μ. Βιδάκης
ΙΓΜΕ, Μεσογείων 70, 115 27 Αθήνα, e-mail: galanakis@igme.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η μελετηθείσα περιοχή των Ταλαίων ορέων, στη Βόρεια–Κεντρική Κρήτη, δομείται από σχηματισμούς της αυτόχθονης γεωτεκτονικής σειράς της Ιονίου ζώνης. Οι σχηματισμοί αυτοί έχουν υποστεί έντονη πτυχωσιγενή και επωθητική τεκτονική καταπόνηση, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας μεγάλης κατακεκλιμένης πτυχής, στα Τάλαια όρη και τον έντονο κατακερματισμό των πετρωμάτων. Συνέπεια αυτού του έντονου τεκτονισμού είναι ο χαμηλός συντελεστής απολεψιμότητας, σε όλα τα λειτουργούντα λατομεία μαρμάρων της περιοχής, ο οποίος επιβαρύνεται επί πλέον από τα έντονα φαινόμενα καρστικοποίησης που παρατηρούνται σε όλο το πάχος των ανθρακικών πετρωμάτων.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η οροσειρά των Ταλαίων ορέων βρίσκεται στη Βόρεια-Κεντρική Κρήτη και εκτείνεται με διεύθυνση Α-Δ περίπου, μεταξύ της οροσειράς της Ίδης και της θάλασσας προς βορά, με μέγιστο υψόμετρο 1.083 m. Η οροσειρά αυτή δομείται κατά το μεγαλύτερο ποσοστό από σχηματισμούς της αυτόχθονης σειράς της Ιονίου ζώνης, οι οποίοι έχουν υποστεί έντονη πτυχωσιγενή επίδραση με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας μεγάλης κατακεκλιμένης μεγαπτυχής, με άξονα Α-Δ περίπου (Φυτρολάκης 1980, Βιδάκης κ.ά 1994). Κατά την τοποθέτηση σε μεταγενέστερο στάδιο των τεκτονικών καλυμμάτων που κινούνταν από ΒΑ διευθύνσεις, κόπηκε το ανεστραμμένο σκέλος της πτυχής και είτε κινήθηκε προς νότο μαζί με τα υπερκείμενα τεκτονικά καλύμματα, είτε σύμφωνα με τις δικές μας απόψεις βυθίστηκε στο χώρο του σημερινού Κρητικού Πελάγους.

Η έλευση και τοποθέτηση των τεκτονικών αυτών καλυμμάτων έγινε κατά το Κατώτερο-Μέσο Μειόκαινο (τέλος Βουρδιγαλίου) που αποτελεί και το τέλος της πτυχογόνου τεκτονικής δράσης (Φυτρολάκης 1980).

Οι προαναφερόμενες κινήσεις είχαν ως αποτέλεσμα τον ισχυρό τεκτονισμό των ανθρακικών πετρωμάτων με συνέπεια το χαμηλό συντελεστή απολεψιμότητας σε όλα τα λειτουργούντα λατομεία μαρμάρων της περιοχής, που επιβαρύνεται επί πλέον και από την έντονη καρστικοποίηση.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΔΟΜΗ

Η περιοχή των Ταλαίων ορέων δομείται κατά το μεγαλύτερο τμήμα της από σχηματισμούς μιας αυτόχθονης γεωτεκτονικής σειράς (ενότητα των πλακωδών ασβεστόλιθων) (Σχήμα 1) η οποία παρουσιάζει ομοιότητες που μπορούν να την κατατάξουν στην Ιόνιο ζώνη των εξωτερικών Ελληνίδων. Παρουσιάζει όμως και διαφορές όπως η χρονική διαφοροποίηση που παρατηρείται ως προς την έναρξη και λήξη της πελαγικής ιζηματογένεσης και της ιζηματογένεσης του φλύσχη, καθώς και η απουσία των μεγάλου πάχους εβαποριτών της Ιονίου ζώνης. Οι διαφορές αυτές μπορούν να δικαιολογηθούν με την ύπαρξη ενός εκτεταμένου γεωσυγκλίνου στον ευρύτερο χώρο της Δυτικής Ελλάδος-Κρήτης-Δωδεκαννήσου, που χωριζόταν σε μικρότερες λεκάνες ιζηματογένεσης με παρόμοια λιθοφασική, αλλά όχι ταυτόχρονη εξέλιξη. Η αυτόχθονη σειρά στη μελετηθείσα περιοχή είναι πτυχωμένη και ανεστραμμένη, με αποτέλεσμα οι νεότεροι σχηματισμοί να αποτελούν τη βάση της σειράς και οι παλαιότεροι την κορυφή.

2.1 Φυλλιτική-Χαλαζιτική σειρά

Η Φυλλιτική – Χαλαζιτική σειρά στην περιοχή των Ταλαίων ορέων, αποτελεί το υπόβαθρο των ανθρακικών ιζημάτων της περιοχής και έχει υποστεί την ίδια αναστροφή με αυτά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να είναι η μοναδική θέση στην Κρήτη που η Φυλλιτική - Χαλαζιτική σειρά εμφανίζεται ως υποκείμενη των πλακωδών ασβεστολίθων (Βιδάκης κ.ά 1994), ενώ στις υπόλοιπες εμφανίζεται πάντα επωθημένη επί των πλακωδών ασβεστολίθων ή επί του μεταφλύσχη τους ή ειδικά στην περιοχή των Λευκών ορέων επί του τεκτονικού καλύμματος Ομαλού (ενότητα Τρυπαλίου) (Βιδάκης κ.ά 1987).

Η Φυλλιτική-Χαλαζιτική σειρά στην περιοχή μελέτης συνίσταται από εναλλαγές σχιστολίθων και γνευσιοσχιστολίθων, με παρεμβολές μεταδιαβασών πρασινιτών και στρώσεις χαλαζιτών. Ανθρακικοί σχηματισμοί συχνά σημαντικού πάχους παρεμβάλλονται εντός των κατώτερων και ανώτερων μελών της Φυλλιτικής-Χαλαζιτικής σειράς. Η φυλλιτική σειρά έχει υποστεί μια πολυφασική μεταμόρφωση-παραμόρφωση, που έγινε σε συνθήκες υψηλής πίεσης και χαμηλής έως μέσης θερμοκρασίας.

Η ηλικία της Φυλλιτικής-Χαλαζιτικής σειράς με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα είναι Ανώτερο Πέρμιο-Κάρνιο (Krahl et al. 1988).

Οι ανθρακικοί σχηματισμοί, που αποτελούν παρεμβολές εντός της Φυλλιτικής-Χαλαζιτικής σειράς μπορούν να διακριθούν στις παρακάτω δύο ομάδες.

α. Ανθρακικοί σχηματισμοί Φόδελε-Σισών-Μπαλίου: αναπτύσσονται μεταξύ του χωριού Φόδελε και του δυτικότερα ευρισκόμενου χωριού Μπαλί, σε μια παραθαλάσσια ασυνεχή ζώνη σημαντικού μήκους και μικρού πλάτους. Καταλαμβάνουν τα ανώτερα έως ανώτατα μέλη της Φυλλιτικής-Χαλαζιτικής σειράς με πάχος που φτάνει τα 600 m. περίπου και συνίστανται από λευκότεφρους ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους και δολομίτες, άστρωτους μέχρι παχυστρωματώδεις, έντονα τεκτονισμένους και ρηγματωμένους, από τεφρόμαυρους δολομίτες, μεσοστρωματώδεις, βιτουμενιούχους, με πλήθος απολιθωμάτων και από κροκαλοπαγή βάσης. Με βάση τα απολιθώματα κοραλλίων και τρηματοφόρων που βρέθηκαν, οι Epting et al., (1969, 1972a & 1972b), κατατάσσουν τα στρώματα αυτά στο Ανώτερο Πέρμιο. Τα ανευρεθέντα απολιθώματα οδηγούν επίσης στο συμπέρασμα ότι, τα παραπάνω στρώματα απετέθησαν σε αβαθή θαλάσσιο περιβάλλον ιζηματογένεσης.

β. Μάρμαρα Βασιλικού: η ονομασία δόθηκε από τους Epting et al., (1969, 1972a & 1972b) από το ομώνυμο όρος, όπου παρουσιάζεται η κύρια ανάπτυξή τους με πάχος που φτάνει τα 250 m. περίπου.

Πρόκειται για μάρμαρα τεφρόλευκα, μεσοπαχυστρωματώδη και κατά θέσεις άστρωτα, μεσοκρυσταλλικά, ελαφρώς δολομιτιωμένα, με συχνή παρουσία ασβεστίτη με μορφή φλεβιδίων. Στα ανώτερα μέλη τους γίνονται μεσοστρωματώδη και καρστικοποιούνται. Είναι πολύ τεκτονισμένα έως κατακερματισμένα και έχουν επηρεαστεί από πυκνά συστήματα διακλάσεων, γεγονός που οφείλεται στο ότι έχουν υποστεί την ίδια πτύχωση με την Φυλλιτική – Χαλαζιτική σειρά, στα κατώτερα μέλη της οποίας παρεμβάλλονται, με αποτέλεσμα στα κατώτερα μέλη τους να εμφανίζεται τεκτονικό λατυποπαγές μικρού πάχους.

Στο δυτικό τμήμα τους δίνουν την εικόνα τεκτονικού καλύμματος που οφείλεται στη διαφορετική μηχανική συμπεριφορά κατά τη διαδικασία της αναστροφής που είχε ως αποτέλεσμα την κίνηση των δύσκαμπτων μελών (μάρμαρα), διαφορετικά από τα εύκαμπτα (φυλλίτες).

2.2 Στρωματολιθικοί δολομίτες

Η ονομασία στρωματολιθικός δολομίτης δόθηκε από τους Epting et al., (1972a & 1972b) εξαιτίας της συχνής παρουσίας στρωματολίθων. Οι στρωματόλιθοι, ως γνωστόν, συνίστανται από εναλλαγές ανοικτότεφρων και σκουρότεφρων, πολύ λεπτών, στρώσεων με μορφή ταινιών, εδώ πτυχωμένων.

Η στρωματογραφική σειρά στην ευρύτερη περιοχή μελέτης αρχίζει με κιτρινέρυθρα κροκαλοπαγή επίκλυσης και τελειώνει με την εξαφάνιση των στρωματολίθων και την έναρξη απόθεσης των παχυστρωματωδών μαρμάρων. Τα όρια δηλαδή μεταξύ των δύο αυτών σχηματισμών είναι λιθολογικά και συνδέονται με τη μεταβολή του χώρου ιζηματογένεσης από αβαθή λεκάνη σε πελαγικό περιβάλλον.

Ο ορίζοντας των στρωματολιθικών δολομιτών εμφανίζεται μόνο στα Τάλαια όρη και είναι το κατώτερο μέλος της ανθρακικής σειράς των Plattenkalk. Αποτελεί ένα ανάλογο στρωματογραφικά σχηματισμό με τα στρώματα Γκίγκιλου της Δυτικής Κρήτης, με παρόμοια ηλικία και βαθμό ανακρυστάλλωσης, αν και πετρολογικά διαφέρουν μεταξύ τους. Οι διαφορές αυτές μπορούν βέβαια να εξηγηθούν από το μικρό βάθος των λεκανών ιζηματογένεσης και από τη μεταξύ τους απόσταση. Ο ορίζοντας αυτός επηρεάζεται από συνιζηματογενή τεκτονισμό ο οποίος διέκοψε την ανάπτυξη των στρωματολίθων, την πρώτη φορά κάτω από υψηλής ενέργειας μεσοπαλιρροϊκές συνθήκες και τη δεύτερη φορά κάτω από αβαθείς μεσοπαλιρροϊκές συνθήκες με συνεχή καταβύθιση της λεκάνης (Cabaleri et al. 1992).

Το μέγιστο πάχος της σειράς ανέρχεται σε 1.000 m. περίπου. Η ηλικία της δεν έχει προσδιοριστεί επακριβώς, εξαιτίας της ανακρυστάλλωσης που έχει υποστεί, συμπεραίνεται όμως με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα ως Νόριος-Λιάσιος.

2.3 Ανακρυσταλλωμένοι ασβεστόλιθοι έως μάρμαρα (Μάρμαρα Παντοκράτορα)

Πρόκειται για μια ανθρακική σειρά νηρητικής ιζηματογένεσης αντίστοιχη της φάσης «Παντοκράτορα» της Ιονίου ζώνης. Η σειρά αυτή υπέρκειται κανονικά των στρωματολιθικών δολομιτών και υπόκειται επίσης κανονικά των πλακωδών ανακρυσταλλωμένων ασβεστολίθων με πυριτόλιθους.

Τα βαθύτερα μέλη της σειράς «Παντοκράτορα» αποτελούνται από λευκότεφρα δολομιτικά μάρμαρα, μικροκρυσταλλικά, παχυστρωματώδη μέχρι άστρωτα, χωρίς κερατολιθικές παρεμβολές. Στον ορίζοντα αυτό περιορίζεται η κύρια λατομική δραστηριότητα μαρμάρων στην περιοχή των Ταλαίων ορέων.

Προς τα πάνω εξελίσσονται σε τεφρά ασβεστολιθικά μάρμαρα, με λίγους πυριτικούς φακούς και κονδύλους. Η στρωματολιθική δομή συνεχίζεται και στα μάρμαρα «Παντοκράτορα» και είναι σαφώς πιο αναπτυγμένη στους τεφρούς απ' ότι στους λευκότεφρους ορίζοντες. Συχνά μεταξύ των δύο φάσεων αναπτύσσεται επιφάνεια ασυνέχειας με ταυτόχρονη τοπική δημιουργία λατυποπαγούς που είναι συνιζηματογενούς μορφής.

Το μέγιστο πάχος των μαρμάρων «Παντοκράτορα» ανέρχεται σε 400 m. περίπου και η ηλικία τους είναι Λιάσιος-Δογγέριος με βάση τα απολιθώματα που βρέθηκαν στην κορυφή Κουτσοτρούλος (υψόμετρο 1.083 m) Krahl et al. (1988).

2.4 Σχιστόλιθοι

Είναι κυρίως πυριτικοί κυψελώδεις, ασβεστιτικοί και λιγότερο αργιλικοί, χρώματος καστανέρυθρου, λεπτοστρωματώδεις, εύθρυπτοι και δημιουργούν κατά θέσεις εδαφικό κάλυμμα.

Αποτελούν ορίζοντα που αναπτύσσεται είτε στα κατώτερα μέλη των «Plattenkalk" κοντά στην επαφή τους με τα υποκείμενα μάρμαρα «Παντοκράτορα», είτε στην επαφή των δύο αυτών σχηματισμών και το πάχος τους δεν υπερβαίνει τα 100 m.

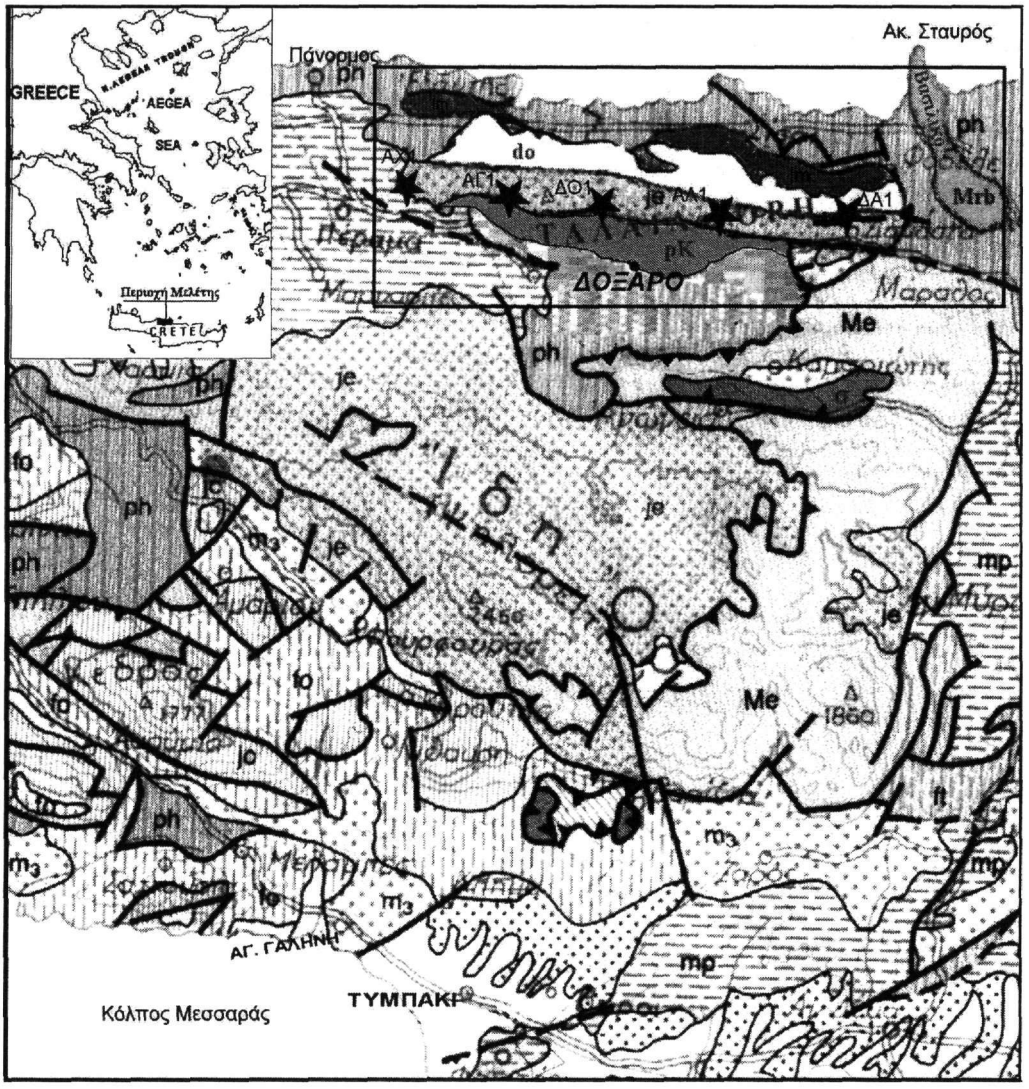
Η ηλικία τους με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα είναι Ανώτερο Δογγέριο και αντιστοιχούν στη φάση σχιστολίθων με Posidoniae της Ιονίου ζώνης.

2.5 Πλακώδεις ανακρυσταλλωμένοι ασβεστόλιθοι έως μάρμαρα με πυριτολίθους (Plattenkalk)

Ο όρος «πλακώδεις ασβεστόλιθοι» δόθηκε από τον Chalikiopoulos (1903). Έκτοτε επικράτησε και χρησιμοποιείται ακόμη και σήμερα μολονότι γνωρίζουμε ότι ο χαρακτηρισμός ασβεστόλιθοι δεν ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα, αφού οι σχηματισμοί αυτοί έχουν υποστεί μεταμόρφωση. Η στρωματογραφική αυτή σειρά χαρακτηρίζεται από λεπτοστρωματώδη ανάπτυξη των μελών της και από την παρουσία εντός αυτών κερατολιθικών παρεμβολών, με μορφή λεπτών ενστρώσεων, φακών ή βολβών.

Οι «πλακώδεις ασβεστόλιθοι» είναι στην πραγματικότητα μάρμαρα μεσοκρυσταλλικά, χρώματος τεφρού μέχρι τεφρόμαυρου, καλά στρωμένα σε πάγκους με πάχος που ποικίλει από λίγα εκατοστά μέχρι και ένα μέτρο περίπου. Το πυριτικό υλικό είναι κυρίως μικροκρυσταλλικός χαλαζίας και λιγότερο χαλκηδόνιος, το χρώμα του είναι λευκό ή τεφρό ή τεφρόμαυρο. Στα βαθύτερα μέλη παρατηρείται ορίζοντας από μικρολατυποπαγή στρώματα που είναι συνιζηματογενούς μορφής.

Στρωματογραφικά ο σχηματισμός αυτός είναι ανάλογος της «Βίγλας» της Ιονίου ζώνης και έχει μεταμορφωθεί σε συνθήκες υψηλών πιέσεων και χαμηλών θερμοκρασιών. Το μέγιστο πάχος τους ανέρχεται σε 400 m περίπου. Η ηλικία των «πλακωδών ασβεστολίθων» με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα, είναι Ανώτερο Δογγέριο – Κενομάνιο.



Σχημα 1. Γεωλογικός χάρτης της ευρύτερης περιοχής μελέτης, βασισμένος στο γεωλογικό χάρτη του Ι.Γ.Μ.Ε. (1983) κλ. 1:500.000.

al: Αλλουβιακές προσχώσεις *(Ολόκαινο)*, mp: μάργες, μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι και άμμοι *(Μειο-Πλειόκαινο)*, m_3: μάργες,ψαμμίτες,άργιλοι κατά θέσεις με λιγνίτες και κροκαλοπαγή *(Ανώτ.Μειόκαινο)*, Fo: φλύσχης Πίνδου *(Κατ.Παλαιόκαινο-Ηώκαινο)*, jc: πρώτος φλύσχης (πηλίτες-ραδιολαρίτες) *(Ιουρασικό-Κρητιδικό)*, Me: ασβεστόλιθοι &δολομίτες (ζώνης Τριπόλης) *(Αν.Τριαδικό-Ηώκαινο)*, Pk: πλακώδεις ανακρυσταλλωμένοι ασβεστόλιθοι (Plattenkalk*)*, *(Ιουρασικό-Ηώκαινο)*, tj: ασβεστόλιθοι κρυσταλλικοί και δολομίτες je: Μάρμαρα «Παντοκράτορα» *(Τριαδικό-Ιουρασικό)*, sh: σχιστόλιθοι-κερατόλιθοι *(Ιουρασικό)*, do: στρωματολιθικοί δολομίτες *(Πέρμο-τριαδικό)*, lm:κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι *(Τριαδικό)* Ph: Φυλλιτική-Χαλαζιτική σειρά *(Πέρμιο)*, Mrb: Μάρμαρα «Βασιλικού» *(Πέρμιο)*.

Ρήγμα, Επώθηση, ★ Θέση λατομείου μαρμάρου.

3 ΤΕΚΤΟΝΙΚΗ

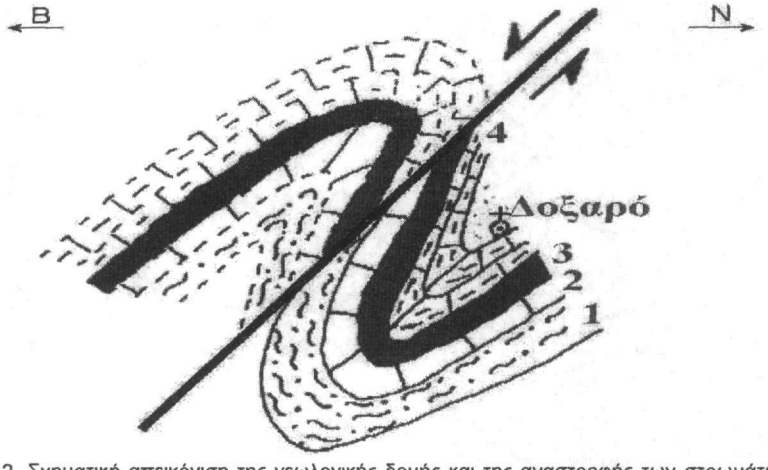
Για την ανάλυση και επεξεργασία των τεκτονικών δεδομένων της συγκεκριμένης περιοχής τέθηκαν προς υλοποίηση δύο στόχοι έχοντας ως δεδομένο ότι οι σχηματισμοί που τη δομούν είναι έντονα πτυχωμένοι και τεμαχισμένοι.

- Διερεύνηση των πτυχωσιγενών εφιππευτικών δομών και των ρηγμάτων, με βάση τη συναξιολόγηση διάφορων πληροφοριών όπως παρατηρήσεις υπαίθρου, φωτογεωλογικής ερμηνείας και βιβλιογραφικών δεδομένων.
- Διερεύνηση της ρηξιγενούς τεκτονικής με βάση τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά την εργασία υπαίθρου σε ρηγματογόνες ζώνες.

Η Αλπική φάση παραμόρφωσης εκφράζεται κυρίως με ανάστροφα και οριζόντιας μετατόπισης ρήγματα, καθώς και σύνθετες πτυχωσιγενείς δομές. Η οροσειρά των Ταλαίων ορέων αποτελεί το υποκείμενο και ανεστραμμένο σκέλος μιας κεκλιμένης αντικλινικής δομής (Φυτρολάκης 1980) με διεύθυνση αξονικών επιφανειών περίπου ΑΝΑ-ΔΒΔ έως Α-Δ (Σχήμα 2) και κλίσεις κυρίως προς Β.

Το υπερκείμενο τμήμα αυτής της αντικλινικής δομής έχει αποσπασθεί από τη βάση του και έχει καταποντισθεί βόρεια, σαν συνέπεια της δράσης κανονικών ρηγμάτων πάνω σε ζώνες αστάθειας κατά την μεταλπική εφελκυστική τεκτονική φάση (Βιδάκης κ.ά. 1994).

Η δομή αυτή έχει δημιουργήσει αναστροφή των γεωλογικών σχηματισμών, με αποτέλεσμα οι νεότεροι σχηματισμοί να υπόκεινται των παλαιοτέρων. Οι πλακώδεις ασβεστόλιθοι στη συγκεκριμένη περιοχή είναι πολυπτυχωμένοι με αποτέλεσμα το πάχος τους να φαίνεται πολύ μεγαλύτερο από το πραγματικό.



Σχήμα 2. Σχηματική απεικόνιση της γεωλογικής δομής και της αναστροφής των στρωμάτων στα Τάλαια όρη.

1. Φυλλιτική-Χαλαζιτική σειρά
2. Στρωματολιθικοί δολομίτες
3. Μάρμαρα Παντοκράτορα
4. Plattenkalk

Η Φυλλιτική–Χαλαζιτική σειρά αποτελεί το υπόβαθρο όλων των ανθρακικών σχηματισμών και έχει υποστεί την ίδια παραμόρφωση και αναστροφή με αυτά και επιπλέον δε έχει πολυπτυχωθεί από τη δράση κυρίως διατμητικών πτυχών.

Τα παχυστρωματώδη μάρμαρα του Βασιλικού παρεμβάλλονται εντός της Φυλλιτικής-Χαλαζιτικής σειράς και συμμετέχουν στη γεωλογική δομή της περιοχής με διαφορετική τεκτονική συμπεριφορά, εξαιτίας της ανομοιογένειας σε σχέση με τον υποκείμενο και υπερκείμενο φυλλιτικό-χαλαζιτικό σχηματισμό.

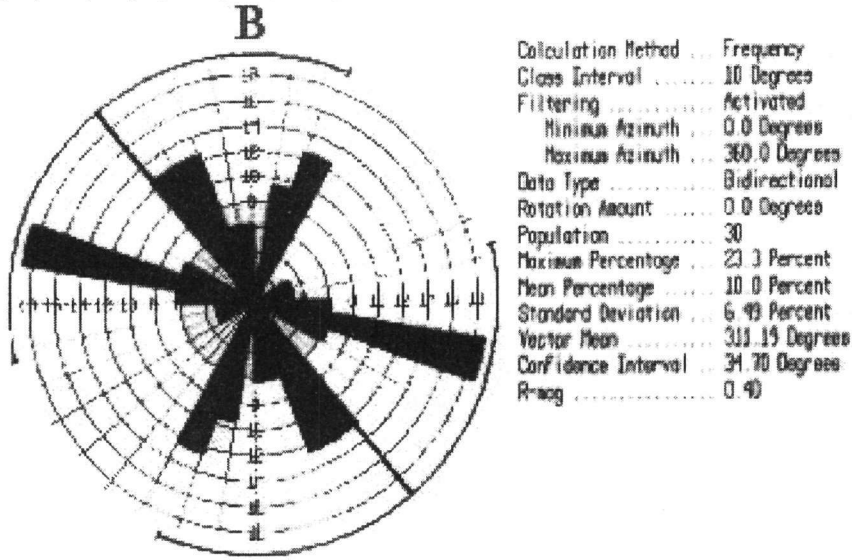
Η ισχυρή τεκτονική παραμόρφωση κατά τη διάρκεια της πτύχωσης της ανομοιογενούς αυτής σειράς έχει προκαλέσει χαρακτηριστικές τεκτονικές δομές «Boudinage» εντός των μαρμάρων του Βασιλικού, καθώς και τον κατακερματισμό των μαρμάρων αυτών με ρήγματα οριζόντιας μετατόπι-

σης από διάτμηση όπως δείχνουν οι πτεροειδείς διακλάσεις στην περιοχή του υψώματος Βασιλικού.

Η μεταλπική τεκτονική (νεοτεκτονική) δημιουργεί αποκλειστικά ρηξιγενείς δομές, εκδηλώνεται κυρίως με κανονικά ρήγματα και διακλάσεις και είναι υπεύθυνη για τον κατακερματισμό και βύθιση του ανεστραμένου σκέλους της αντικλινικής δομής των Ταλαίων ορέων και τη σημερινή μορφολογική εικόνα της περιοχής.

Η επεξεργασία των μετρήσεων υπαίθρου έδειξε ότι η περιοχή επηρεάζεται από τρία κύρια συστήματα ρηγμάτων οι διευθύνσεις των οποίων είναι ΑΝΑ-ΔΒΔ, ΒΒΑ-ΝΝΔ και ΒΔ-ΝΑ περίπου (Σχήμα 3).

Οι κύριες διευθύνσεις των νεοτεκτονικών κανονικών ρηγμάτων είναι περίπου ΑΝΑ-ΔΒΔ, παράλληλες δηλαδή στις αξονικές επιφάνειες των πτυχών.



Σχήμα 3. Συνολικό διάγραμμα, της συχνότητας των διευθύνσεων των ρηγμάτων που επηρεάζουν την ευρύτερη περιοχή μελέτης

4 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ

α. Ορυκτολογική – Πετρογραφική εξέταση

Ο εκμεταλλεύσιμος ορίζοντας ανήκει στα μάρμαρα Παντοκράτορα, στο επίπεδο κοντά στην επαφή τους με τον υπερκείμενο σχηματισμό της Βίγλας. Είναι ασβεστιτικά μάρμαρα παχυστρωματώδη μέχρι άστρωτα, με χρώμα υπόλευκο και υφή συμπαγή, έντονα τεκτονισμένα και καρστικοποιημένα.

Η εξέταση λεπτών τομών στο πολωτικό μικροσκόπιο έδειξε ότι το πέτρωμα αποτελείται από σαφώς προσανατολισμένους, επιμηκυσμένους και ακανόνιστου μεγέθους κρυστάλλους ασβεστίτη με έντονη κυματοειδή κατάσβεση. Το μέγεθος των κρυστάλλων ποικίλει από 0,003 mm έως 1 mm, ενώ οι μεγαλύτερου μεγέθους κρύσταλλοι παρουσιάζουν κεκαμμένες πολυδιδυμίες. Οι επιφάνειες σύνδεσης των κρυστάλλων παρουσιάζουν ιστό ραφής. Επίσης, παρατηρούνται ποικίλου μεγέθους συσσωματώματα κρυστάλλων δολομίτη.

β. Χημικές αναλύσεις

Γιά την αξιολόγηση των χαρακτηριστικών των μαρμάρων στην περιοχή των Ταλαίων ορέων έγιναν χημικές αναλύσεις σε πέντε αντιπροσωπευτικά δείγματα από λατομεία της περιοχής (Πίνακας 1).

Πίνακας 1. Χημική σύσταση (κ.β. %) των μαρμάρων «Παντοκράτορα» στα Τάλαια όρη.

Θέση Λατομείου	Αριθμός Δείγ/τος	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	LOI
Αχλαδέ	ΑΧ1	0,6	<0,05	<0,05	<0,01	53,0	1,8	<0,01	0,01	43,5
Αγιά	ΑΓ1	0,6	<0,05	<0,05	<0,01	53,7	1,2	<0,01	0,02	43,5
Δοξαρό	ΔΟ1	0,6	<0,05	<0,05	<0,01	53,5	0,8	<0,01	<0,01	43,4
Αλόϊδες	ΑΛ1	0,7	<0,05	<0,05	<0,01	52,0	1,6	<0,01	<0,01	44,2
Δαμάστα	ΔΑ1	0,7	<0,05	<0,05	<0,01	53,5	0,7	<0,01	<0,01	43,5

LOI: Απώλεια πύρωσης

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη μελέτη των γεωλογικών συνθηκών στην περιοχή των Ταλαίων ορέων και την αξιολόγηση των υπαρχόντων βιβλιογραφικών δεδομένων, καταλήξαμε στα παρακάτω συμπεράσματα.

1. Η περιοχή των Ταλαίων ορέων παρουσιάζει κοιτασματολογικό ενδιαφέρον, αφού τα μάρμαρα που απαντούν εδώ είναι κυρίως ασβεστιτικά, μικρο-μεσοκρυσταλλικά και με χρωματικές διαφοροποιήσεις που έχουν ως βάση το λευκό χρώμα, γεγονός που συνεπάγεται υψηλή εμπορική αξία. Όμως η τεκτονική παραμόρφωση που επέδρασε στην περιοχή είχε ως αποτέλεσμα τον κατακερματισμό των μαρμάρων που σε συνδυασμό με την επακόλουθη καρστικοποίηση, συντέλεσαν στον πολύ χαμηλό συντελεστή απολεψιμότητας, μικρότερο του 3%, με αποτέλεσμα την αύξηση του κόστους εξόρυξης.
2. Ο περιορισμός της χρήσης εκρηκτικών υλών, ακόμη και για την διάνοιξη των οδών προσπέλασης προς τα λατομεία θα βοηθήσει ώστε να μην επιδεινωθεί μια ήδη βεβαρημένη κατάσταση διάρρηξης του πετρώματος.
3. Με την εικόνα που έχουμε σχηματίσει για την ευρύτερη περιοχή, πιστεύουμε ότι οι πλέον ενδιαφέρουσες θέσεις για μελλοντική εκμετάλλευση, είναι ο ορίζοντας των μαρμάρων Παντοκράτορα που βρίσκεται κοντά στην επαφή με τον σχηματισμό των πυριτικών σχιστολιθων με Posidoniae. Ο ορίζοντας αυτός έχει υποστεί μικρότερη τεκτονική καταπόνηση και επιπλέον παρουσιάζει μεγαλύτερη λευκότητα. Μια τέτοια θέση είναι το λατομείο λευκού μαρμάρου που βρίσκεται βορείως της Δαμάστας.
4. Αντίθετα με την επίπτωση στα λατομεία μαρμάρου, ο τεκτονισμός συντελεί στην διευκόλυνση της παραγωγής στα λατομεία αδρανών υλικών και υποπροϊόντων μαρμάρου όπως π.χ. μαρμαροψηφίδα και μαρμαρόσκονη.
5. Για την αξιοποίηση του μαρμαροφόρου δυναμικού της ευρύτερης περιοχής προτείνεται η δημιουργία λατομικής ζώνης για την παραγωγή αδρανών υλικών σε περιοχή που να πληρεί τις απαιτήσεις της υπάρχουσας νομοθεσίας. Επίσης, προτείνεται η δημιουργία λατομείου παραγωγής υποπροϊόντων μαρμάρου όπως μαρμαροψηφίδας που όμως η χρήση της σήμερα είναι περιορισμένη, αλλά κυρίως μαρμαρόσκονης που η χρήση της σε οικοδομικές εργασίες είναι απαραίτητη και εξαιτίας ανεπαρκούς παραγωγής στην Κρήτη έχει υποκατασταθεί από ασβεστιτική άμμο λατομείου.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Βιδάκης Μ., (1994): Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδος, φύλλο ΗΡΑΚΛΕΙΟ, κλίμ. 1:50.000. *εκδόσεις Ι.Γ.Μ.Ε,* Αθήνα.

Βιδάκης Μ., Μυλωνάκης Ι., Τριανταφύλλης Μ., (1987): Πρόδρομη έκθεση για την γεωλογική μελέτη του καλλύματος Ομαλού (Τρυπαλίου). *εκδόσεις Ι.Γ.Μ.Ε* Αθήνα.

Βιδάκης Μ., Αθανασούλη Ε., Γαλανάκης Δ., Σκούρτση Β., Πομόνη Φ. & Παπαζέτη Ε. (1994): Η γεωλογική δομή των Ταλαίων Ορέων (Βόρεια – Κεντρική Κρήτη), χάρτης κλιμ. 1:20.000 *εκδόσεις Ι.Γ.Μ.Ε,* Αθήνα.

Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδας *(1983)* κλίμακας 1:500.000. *εκδόσεις Ι.Γ.Μ.Ε.* Αθήνα.

Cabaleri N., Armella Cl., Baldis B., Markopoulos Th., Alexopoulos A., (1992): Studies on the permian-jurassic carbonate sequences of Talea ori, Crete, Greece. *6th Congress of the Geological Society of Greece*, Athens.

Chalikiopoulos L, (1903):Sitia die Osthalbinsel Kretas Veroft. *Inst. Meere skunde. Heft 4* Berlin.

Creutzburg N., et al., (1977): General geological map of Greece. Crete island 1:200.000. *Institute Geological and Minig Research*, Athens.

Epting M., (1969): Geologie der ostlichen Talea Ori/Kreta. *Depl. 108 S., Freiburg* i.Br.

Epting H., Kudrass H.R., Schafer, A., (1972): Stratigraphie et position des series metamorphiques aux Talea Ori/Crete. *Z. Deutsch. Geol. Ges., 123, 365-370.*

Epting M., Kudrass H.R., Lepping U., Schafer A., (1972): Geologie der Talea Ori/Kreta. *N.JB. Geol. Palaont. Abh., 141, 259-285.*

Krahl J., Richter D., Forster O., Kozur H., Hall R., (1988): Zur Stellung der Talea Ori im Bau des kretischen Deckenstapels (Griechenland). *Z. geol. Ges 139, 191-227* Hannover.

Φυτρολάκης Ν., (1980): Η γεωλογική δομή της Κρήτης. *Διατριβή επί Υφηγεσία Ε.Μ.Π.* , Αθήναι.

ABSTRACT

IMPACT OF THE GEOLOGICAL AND TECTONIC STRUCTURE IN THE CREATION OF QUARRY PRODUCTS (CALCITIC MARBLES) OF TALEA MOUNTAINS (NORTH – CENTRAL CRETE)

D. Galanakis[1] and M. Bidakis[1]

[1] *I.G.M.E 70 MESSOGHION str 115 27 ATHENS GREECE. e-mail: galanakis@igme.gr*

The Talea mountains (north-central Crete) are consisted of the autochthonous series of the Ionian geotectonic zone. The large recumbert fold of Talea mountain as well as the fracturing of the geological formation are due to an intense folding and thrusting deformation. The marble reserves, in this area, are significant but the geological conditions cause difficulties in their exploitation. The intensive alpine deformation in addition to the intensive karstification of the carbonate rocks resulted to extremely low recovery coefficient.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΒΑΦΕΙΟΧΩΡΙΟΥ ΚΙΛΚΙΣ

Ηλιάδου Σ., Τσιραμπίδης Α., Κασώλη – Φουρναράκη Α. και Μιχαηλίδης Κ.
Τομέας Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη, sgeology@geo.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Με βάση τη μικροσκοπική εξέταση λεπτών τομών, τα εξεταζόμενα ανθρακικά πετρώματα ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες: α. Στα τυπικά μάρμαρα και β. Στους ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους. Η β κατηγορία διακρίνεται σε δύο υποκατηγορίες: στους μικρίτες (β1) και στους σπαρίτες (β2). Ο ασβεστίτης είναι το κυρίαρχο ορυκτό σε όλα σχεδόν τα δείγματα, ενώ μόνο σε ένα δείγμα ο δολομίτης βρίσκεται σε σημαντική ποσότητα. Από τα επουσιώδη ορυκτά αναγνωρίστηκαν σε ίχνη ο χαλαζίας, τα πλαγιόκλαστα, ο τάλκης, ο μοσχοβίτης και ο χλωρίτης. Εννέα δείγματα από τα 14 που εξετάστηκαν χαρακτηρίζονται ως πολύ καθαροί ασβεστόλιθοι – μάρμαρα με περιεκτικότητα σε ασβεστίτη > 98%. Το σύνολο των προσμίξεων, δηλαδή όλα τα οξείδια εκτός του CaO και της απώλειας πύρωσης, κυμαίνεται από 1,6 έως 8,7%, από τις οποίες οι σημαντικότερες είναι το SiO_2 (0,5–6,7%) κυρίως με τη μορφή χαλαζία και το MgO (0,3–3,6%).

Η αυξημένη συμμετοχή Ni^{2+}, Co^{2+}, και Rb^{+} σε σχέση με τον παγκόσμιο μέσο όρο μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία ξένων προσμίξεων που υπάρχουν στα εξεταζόμενα ανθρακικά πετρώματα. Το στρόντιο είναι σε φυσιολογικές τιμές για καθαρούς ασβεστόλιθους – ασβεστιτικά μάρμαρα. Το μόνο δείγμα που έχει δολομίτη (B1) έχει και τη χαμηλότερη τιμή στροντίου, το είναι φυσιολογικό. Η μέση τιμή του αδιάλυτου υπολείμματος είναι 3,1%. Η μέση τιμή του περιεχόμενου οργανικού υλικού είναι 0,3%. Εξετάζοντας το βαθμό λευκότητας προκύπτει ότι ένα μόνο δείγμα είναι σχεδόν απόλυτα λευκό. Δύο δείγματα είναι στο φάσμα του πορτοκαλί χρώματος, ενώ οι αποχρώσεις έξι δειγμάτων είναι στο φάσμα του πορτοκαλο–κίτρινου χρώματος.

Με βάση τη χημική σύσταση των δειγμάτων που εξετάζονται συμπεραίνονται τα παρακάτω:

- Τα δείγματα από όλους τους σχηματισμούς μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αδρανή υλικά, γιατί με την κατάλληλη θρυμματοποίηση μπορούν να φτάσουν το απαιτούμενο μέγεθος για κάθε χρήση.
- Τα δείγματα από όλους τους σχηματισμούς μπορούν να αποτελέσουν πρώτες ύλες για βελτιωτικά εδαφών, μετά από κατάλληλη κονιοποίηση, διότι έχουν χαμηλή περιεκτικότητα επιβλαβών ιχνοστοιχείων.
- Τα δείγματα από όλους τους σχηματισμούς θεωρούνται ιδανικά ως πρώτες ύλες στην τσιμεντοβιομηχανία γιατί το περιεχόμενό τους σε MgO είναι <5% και εφόσον μετρηθεί η συγκέντρωση του φθορίου και είναι <0,1%.
- Οι εξεταζόμενοι σχηματισμοί μερικώς μπορεί να χρησιμοποιηθούν και σε άλλους βιομηχανικούς τομείς. Χρειάζονται όμως συμπληρωματικές εξειδικευμένες αναλύσεις.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ανθρακικά πετρώματα αποτελούν το 25% του συνόλου των ιζηματογενών πετρωμάτων στην επιφάνεια της γης και η ηλικία τους φτάνει μέχρι 2,7 δισεκατομμύρια χρόνια. Σ' αυτά περιλαμβάνονται οι ασβεστόλιθοι, τα μάρμαρα και οι δολομίτες που αποτελούν σπουδαίο κεφάλαιο του ορυκτού πλούτου της Ελλάδας, αφού έχουν πολλές εφαρμογές και χρήσεις. Τα μάρμαρα συνήθως αποτελούνται από λεπτόκοκκο μέχρι χονδρόκοκκο ανακρυσταλλωμένο ασβεστίτη ή/και δολομίτη. Είναι πετρώματα που μπορούν να κοπούν, να λειανθούν, να στιλβωθούν και να δώσουν πλάκες για επίστρωση και επένδυση. Στην εργασία αυτή εξετάζονται η ορυκτολογική και χημική σύσταση, καθώς και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των ανθρακικών πετρωμάτων της περιοχής του Βαφειοχωρίου Κιλκίς (Ηλιάδου 2003).

ΘΕΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΥΣ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ

Όλα τα δείγματα ήταν συμπαγή και υγιή, βάρους περίπου 1 κιλού. Από το ίδιο δείγμα έγιναν όλες οι πετρογραφικές, χημικές και φυσικομηχανικές εξετάσεις.

Από τους ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους της Ενότητας Βαφειοχωρίου πάρθηκαν 5 αντιπροσωπευτικά δείγματα (Β1, Β2, Β3, Β5 και Β8). Τα δείγματα Β1, Β2 και Β3 πάρθηκαν σε διαφορετικά επίπεδα σε ανοικτό λατομείο που είναι σε λειτουργία, ώστε να διαπιστωθούν πιθανές μεταβολές του ίδιου σχηματισμού κατά τη διάσταση του πάχους. Οι ασβεστόλιθοι αυτοί είναι μεσόκοκκοι έως αδρόκοκκοι, συμπαγείς και κατά θέσεις στρωματώδεις, σπάνια με παρεμβολές σιπολινών και ενστρώσεις γραφιτικών σχιστόλιθων και κατά θέσεις δολομιτιωμένοι. Το χρώμα τους είναι ανοιχτό τεφρό, υπόλευκο έως λευκό και σπάνια πρασινωπό. Το ορατό πάχος της ασβεστολιθικής αυτής σειράς είναι περίπου 300 m. Τα δείγματα Β4, Β6 και Β7 αντιπροσωπεύουν ασβεστολίθους – μάρμαρα που τοποθετούνται μέσα σε μια ασβεστοπυριτική σειρά μεταμορφωμένων πετρωμάτων της ενότητας Κοτύλης. Τα δείγματα Β9, Β10, Β11 και Β12 αντιπροσωπεύουν ασβεστόλιθους λευκούς, βιοκλαστικούς, παχυστρωματώδεις έως λεπτοστρωματώδεις που εναλλάσσονται με υποκίτρινους συμπαγείς ασβεστόλιθους. Το ορατό πάχος της ασβεστολιθικής αυτής σειράς είναι περίπου 40m. Το δείγμα Β13 αντιπροσωπεύει οργανογενείς και βιοκλαστικούς ασβεστόλιθους, του Χωρυγίου της ζώνης Παιονίας. Αυτοί είναι τεφρόμαυρου χρώματος και εναλλάσσονται με κροκαλοπαγή που περιέχουν κροκάλες χαλαζιτών, κρυσταλλικών ασβεστόλιθων και οφιόλιθων. Τέλος, το δείγμα Β14 αντιπροσωπεύει ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους, Ενότητας Μεγάλης Στέρνας, της Περιροδοπικής ζώνης. Οι ασβεστόλιθοι αυτοί είναι πελαγικοί και πλακώδεις, το χρώμα τους είναι τεφρό ή κυανό ή λευκό και περιέχουν φακούς από παχυστρωματώδεις λευκότεφρους ασβεστόλιθους και ενστρώσεις από ψαμμίτες και ασβεστιτικούς σχιστόλιθους. Το πάχος της σειράς αυτής είναι μεγαλύτερο των 500m (Ι.Γ.Μ.Ε. 1987).

ΜΕΘΟΔΟΙ

Για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής και χημικής σύστασης των ανθρακικών πετρωμάτων, καθώς και τον καθορισμό της δυνατότητας χρήσης αυτών σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές, πραγματοποιήθηκαν οι εξής εργασίες: μικροσκοπική μελέτη (πολωτικό μικροσκόπιο), μελέτη με ακτίνες Χ, χημικές αναλύσεις κύριων στοιχείων και ομάδας ιχνοστοιχείων, προσδιορισμός λευκότητας και αλεσιμότητας. Επιπλέον, παραθέτονται τα αποτελέσματα εκτίμησης ορισμένων φυσικομηχανικών ιδιοτήτων.

Για τον υπολογισμό της περιεχόμενης οργανικής ύλης στα δείγματα ακολουθήθηκε η παρακάτω μέθοδος. Ποσότητα από το δείγμα του ανθρακικού πετρώματος, αφού κονιοποιήθηκε σε αχάτινο γουδί, κατεργάστηκε με H_2O_2 30% για την αφαίρεση της οργανικής ύλης (κατά Jackson, 1974). Σε φιάλη φυγοκέντρισης των 250 ml βάζουμε το κονιοποιημένο υλικό, προσθέτουμε περίπου 20 ml απιονισμένου νερού για να αποφύγουμε τέλεια ξήρανση του δείγματος και την τοποθετούμε σε υδρόλουτρο με θερμοκρασία περίπου 80°C. Προσθέτουμε 5 ml H_2O_2 στη φιάλη αναδεύοντας συνεχώς. Μερικές φορές η αντίδραση είναι τόσο έντονη που απαιτείται διαρκής ανάδευση για την αποφυγή υπερχείλισης, εξαιτίας του αφρίσματος, ιδιαίτερα σε δείγματα πλούσια σε οργανική ύλη. Όταν σταματήσει το άφρισμα προσθέτουμε άλλα 5 ml H_2O_2 αναδεύοντας συνεχώς. Παρατηρούνται τα ίδια φαινόμενα σε μικρότερο βαθμό και παίρνονται οι ίδιες προφυλάξεις. Συνεχίζουμε με άλλες τέσσερις προσθήκες των 5 ml H_2O_2 (συνολικά 30 ml H_2O_2) με τον ίδιο ρυθμό. Μετά την τελευταία προσθήκη καλύπτουμε τη φιάλη με ύαλο ωρολογίου και την αφήνουμε στο υδρόλουτρο για περίπου τρεις ώρες. Μετά βγάζουμε τη φιάλη, συμπληρώνουμε μέχρι 100 ml με απιονισμένο νερό και φυγοκεντρούμε. Ακολουθεί νέα φυγοκεντρική πλύση με μεθανόλη. Το σκούρο χρώμα του αρχικού υλικού που οφείλεται στην παρουσία της οργανικής ύλης, έχει σχεδόν εξαφανιστεί (Τσιραμπίδης, 1993). Η διαφορά βάρους αρχικού και κατεργασμένου υλικού εκφρασμένη επί τοις % είναι το οργανικό περιεχόμενο του δείγματος που εξετάζεται.

Για να διαπιστωθεί η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων των ανθρακικών πετρωμάτων κατασκευάστηκαν λεπτές τομές από τα αντιπροσωπευτικά δείγματα που συλλέχθηκαν. Στη συνέχεια εξετάστηκαν στο πολωτικό μικροσκόπιο για να αναγνωριστούν τα ιστολογικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά του κάθε πετρώματος. Αντιπροσωπευτικό υλικό των συλλεχθέντων ανθρακικών πετρωμάτων κονιοποιήθηκε για τον ποιοτικό και ημιποσοτικό προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύ-

στασης κάθε τύπου πετρώματος με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ. Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των δειγμάτων που πάρθηκαν χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης (AAS) με όργανο του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης τύπου Perkin Elmer 5000. Για τον προσδιορισμό της λευκότητας έγιναν δοκίμια από αντιπροσωπευτικά δείγματα των πετρωμάτων που μελετήθηκαν σε μορφή παλέτας διαμέτρου περίπου 5 cm και πάχους περίπου 0,5 cm. Οι μετρήσεις για την εύρεση της λευκότητας, λαμπρότητας και κιτρινάδας των ανθρακικών πετρωμάτων της περιοχής Βαφειοχωρίου Κιλκίς πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια της εταιρίας Microfine Hellas A.M.E., με φασματόμετρο Reflectance Spectrophotometer 99.

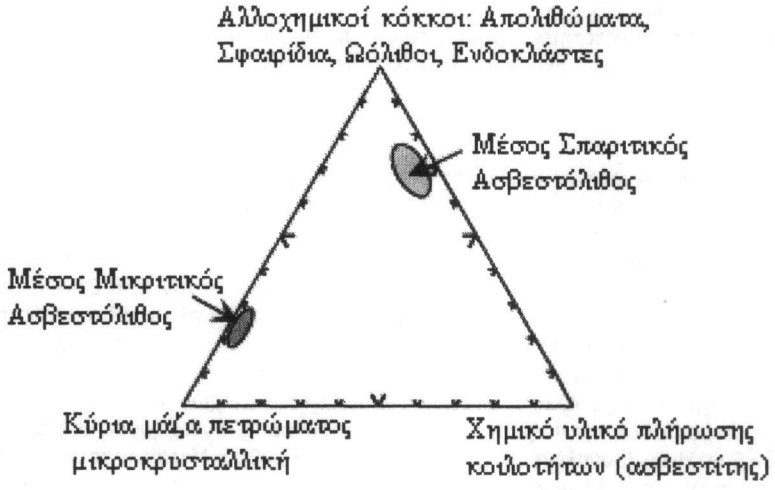
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Μικροσκοπική εξέταση

Από τη μικροσκοπική εξέταση λεπτών τομών διαπιστώθηκε πως ο επικρατέστερος ιστός στα δείγματα που εξετάζονται είναι ο λεπτοκρυσταλλικός. Το μέγεθος των κόκκων σ'αυτά τα δείγματα είναι <4μm. Αδροκρυσταλλικό είναι μόνο ένα δείγμα με μέσο μέγεθος κόκκων 1,5mm. Το μακροσκοπικό χρώμα των δειγμάτων κυμαίνεται από λευκό έως τεφρό.

Από την μικροσκοπική παρατήρηση των λεπτών τομών, μπορούμε να κατατάξουμε τα δείγματα σε δύο κατηγορίες: α. Στα τυπικά μάρμαρα, στα οποία περιλαμβάνονται τα δείγματα Β1, Β2, Β6 και Β8 και β. Στους ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους. Η β κατηγορία διακρίνεται σε δύο υποκατηγορίες: Στους μικρίτες, β_1, στους οποίους ανήκουν τα δείγματα Β3, Β10, Β11, Β12, Β13 και Β14 και στους σπαρίτες, β_2, στους οποίους ανήκουν τα δείγματα Β4, Β5, Β7 και Β9.

Σύμφωνα με το σχήμα 1 (κατά Folk 1959), τα δείγματα Β3, Β10, Β11, Β12, Β13 και Β14 ανήκουν στους μικριτικούς ασβεστόλιθους, ενώ τα υπόλοιπα δείγματα ανήκουν στους σπαριτικούς ασβεστόλιθους.



Σχήμα 1. Ταξινόμηση των ασβεστόλιθων με βάση τη σύστασή τους (κατά Folk 1959).

Σύμφωνα με τον Τσιραμπίδη (2000), οι ασβεστόλιθοι του Βαφειοχωρίου Κιλκίς, κατά την εξέταση πλακωδών δοκιμίων στο μικροσκόπιο καθοδοφωταύγειας, παρουσιάζουν πορτοκαλί χρώμα φωταύγειας, με ευδιάκριτες λεπτές σχισμές, γεγονός που επιβεβαιώνει την καλή ποιότητά τους.

Η παρατήρηση σε ανακλώμενο φως στιλπνών τομών από τα πετρώματα της περιοχής μελέτης έδειξε την παρουσία σιδηροπυρίτη ή λειμωνίτη που προέκυψε από μετατροπή του σιδηροπυρίτη. Το μέγεθος των κρυστάλλων αυτών των ορυκτών είναι μικρό και σε αρκετές περιπτώσεις παρουσιάζονται με ιδιόμορφο σχήμα τομής.

4.2 Ακτινογραφική εξέταση

Η υψηλή συμμετοχή του ορυκτού δολομίτη (24%) στο δείγμα Β1 μπορεί να οφείλεται στη δολομιτίωση αυτού του ασβεστόλιθου που στη συγκεκριμένη θέση αποτελεί τον ανώτερο ορίζοντα του ανθρακικού σχηματισμού.

Σύμφωνα με τον Harben (1992), όλα τα δείγματα είναι ασβεστόλιθοι (Πίν. 1), αφού έχουν ποσοστό ασβεστίτη ~ 100% εκτός από το δείγμα Β1, το οποίο έχει ποσοστό 24% δολομίτη και χαρακτηρίζεται ως δολομιτικό μάρμαρο.

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

Δείγμα	C	D	Q	Pl	T	M	Ch+V
B1	76	24	*ίχνη	ίχνη	ίχνη	–	–
B2	99	1	ίχνη	–	ίχνη	–	ίχνη
B3	~100	–	ίχνη	–	–	–	–
B4	~100	–	ίχνη	–	ίχνη	–	–
B5	~100	–	ίχνη	–	ίχνη	–	ίχνη
B6	~100	–	ίχνη	–	ίχνη	ίχνη	–
B7	~100	–	ίχνη	–	ίχνη	–	–
B8	~100	–	ίχνη	–	ίχνη	–	–
B9	98	2	ίχνη	–	ίχνη	–	–
B10	~100	–	ίχνη	–	–	–	–
B11	~100	–	ίχνη	–	–	–	–
B12	~100	–	ίχνη	–	–	–	–
B13	~100	–	ίχνη	–	–	–	–
B14	98	–	2	–	–	ίχνη	–

C=ασβεστίτης, D=δολομίτης, Q=χαλαζίας, Pl=πλαγιόκλαστα, T=τάλκης, M=μοσχοβίτης (ή σερικίτης ή βιοτίτης), Ch=χλωρίτης, V=βερμικουλίτης, *ίχνη(<0,5%).

4.3 Χημική ανάλυση

4.3.1 *Κύρια στοιχεία*

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των κύριων στοιχείων των ανθρακικών πετρωμάτων της περιοχής του Βαφειοχωρίου με τη βοήθεια της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης παρουσιάζονται στον πίνακα 2.

Διαπιστώνεται ότι τα δείγματα Β1, Β3, Β7, Β8, Β9, Β10, Β11, Β12 και Β13 είναι πολύ καθαρά ανθρακικά πετρώματα και αποτελούνται >96% $CaCO_3$. Το σύνολο των προσμίξεων, δηλαδή όλα τα οξείδια εκτός των CaO και CO_2, κυμαίνεται από 1,6% έως 8,7%, από τις οποίες οι σημαντικότερες είναι το SiO_2 (0,5–6,7%) κυρίως με τη μορφή χαλαζία και το MgO (0,3–3,6%), το ποσοστό του οποίου οφείλεται στην παρουσία δολομίτη. Τα Al_2O_3, MnO, Fe_2O_3 και K_2O ανιχνεύτηκαν σε όλα τα προαναφερθέντα δείγματα, αλλά σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε σύγκριση με την παγκόσμια μέση σύσταση των ανθρακικών πετρωμάτων. Επίσης, η συγκέντρωση του Na_2O σε όλα τα δείγματα είναι μεγαλύτερη από την παγκόσμια μέση σύσταση των ανθρακικών πετρωμάτων. Η χαμηλή τιμή του φωσφόρου συνδυάζεται με την απουσία απατίτη στα δείγματα, ορυκτού που συχνά αναγνωρίζεται σε ανθρακικές ακολουθίες. Η χαμηλή τιμή του τιτανίου οφείλεται στην απουσία βαρέων/κλαστικών ορυκτών και η χαμηλή τιμή του νατρίου οφείλεται στην απουσία εβαπορητικών και αστρίων (αυθυγενών αλβιτών) που μερικές φορές εντοπίζονται σε ανθρακικές ακολουθίες.

Το δείγμα Β1 είναι ένας δολομιτικός ασβεστόλιθος που περιέχει 24% δολομίτη. Το MgO (3,55%) προέρχεται κυρίως από τους κρυστάλλους δολομίτη, ενώ το σύνολο των υπόλοιπων οξειδίων προέρχεται από την ύπαρξη των αργιλιο–πυριτικών ορυκτών, που υπάρχουν στο συγκεκριμένο δείγμα.

Το δείγμα Β14, το οποίο χαρακτηρίζεται ως μικριτικός ασβεστόλιθος γιατί έχει πολύ αυξημένη περιεκτικότητα σε SiO_2 (6,7%) και επομένως δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως ασβεστόλιθος καλής ποιότητας.

Πίνακας 2. Χημική σύσταση (κ.β.%) των ασβεστολιθικών πετρωμάτων που αναλύθηκαν.

Δείγμα	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	P_2O_5	TiO_2	L.O.I.	Σύνολο
B1	0,60	0,07	54,37	3,55	0,043	0,34	0,44	0,13	0,07	0,065	40,32	99,99
B2	2,90	1,12	51,42	1,66	0,012	0,28	0,27	0,07	0,11	0,052	41,80	99,70
B3	1,35	0,35	53,87	0,54	0,007	0,11	0,22	0,05	0,05	0,052	42,96	99,56
B4	1,17	0,30	53,30	0,67	0,018	0,13	0,24	0,08	0,11	0,065	42,95	99,04
B5	2,22	0,68	53,75	1,17	0,029	0,26	0,24	0,10	0,03	0,130	41,39	99,99
B6	0,99	0,35	53,33	0,75	0,009	0,13	0,44	0,19	0,09	0,026	43,03	99,34
B7	0,54	0,18	54,44	0,49	0,016	0,04	0,42	0,07	0,12	0,052	42,81	99,18
B8	0,67	0,60	55,20	0,78	0,011	0,08	0,57	0,05	0,03	0,040	41,96	99,99
B9	0,72	0,08	55,31	1,14	0,012	0,02	0,48	0,15	0,04	0,076	41,97	99,99
B10	2,42	0,63	54,16	0,58	0,012	0,35	0,37	0,13	0,09	0,065	41,19	99,99
B11	2,40	0,38	55,80	0,29	0,011	0,28	0,43	0,15	0,03	0,104	40,12	99,99
B12	1,27	0,46	56,20	0,57	0,011	0,20	0,33	0,16	0,04	0,194	40,56	99,99
B13	0,85	0,11	55,18	0,67	0,003	0,04	0,34	0,08	0,13	0,065	42,53	99,99
B14	6,70	0,73	53,14	0,53	0,010	0,41	0,42	0,28	0,07	0,116	37,59	99,99
Παγκόσμιος μέσος όρος ασβεστόλιθων[1]	5,19	0,81	42,57	7,89	0,05	0,54	0,05	0,33	0,04	0,06	42,31	99,84
Μέσος όρος ελληνικών ανθρακικών πετρωμάτων[2]	0,87	0,30	50,02	4,77	0,02	0,23	0,06	0,05	δ.α.	δ.α.	43,62	99,94

δ.α.= δεν αναλύθηκε, [1]Mason & Moore (1982), [2] Καντηράνης (1998) & Καντηράνης κ.ά. (2000), L.O.I.= απώλεια πύρωσης που μετρήθηκε.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των πετρωμάτων του Νομού Κιλκίς με τον παγκόσμιο μέσο όρο των ανθρακικών πετρωμάτων, διαπιστώνεται ότι πρόκειται για πολύ καθαρά υλικά, εκτός από το δείγμα B14. Αν λάβουμε υπόψη τη χημική ταξινόμηση με βάση το $CaCO_3$ (Oates 1998) τα δείγματα B7, B8, B9 και B13 μπορούν να χαρακτηριστούν ως εξαιρετικά υψηλού–ασβεστίου ασβεστόλιθοι ($CaCO_3$>97%), τα δείγματα B3, B4, B5, B6, B10, B11 και B12 ως υψηλού–ασβεστίου ασβεστόλιθοι ($CaCO_3$>95%), ενώ όλα τα δείγματα μπορούν να χαρακτηριστούν ως υψηλής καθαρότητας ανθρακικά πετρώματα ($CaCO_3 + MgCO_3$ >95%).

4.3.2 *Ιχνοστοιχεία*

Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων ομάδας ιχνοστοιχείων που περιέχονται στα ανθρακικά πετρώματα που εξετάζονται. Τα όρια ανιχνευσιμότητας με τη μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης είναι για το κάθε στοιχείο τα εξής: Ba: 40 ppm, Co: 15 ppm, Cr: 10 ppm, Cu: 9 ppm, Ni: 15 ppm, Rb: 20 ppm, Sr: 30 ppm, Zn: 1,8 ppm.

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι οι περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων Ba και Cu είναι κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας, γι' αυτό δεν μπορούν να ανιχνευτούν.

Το Ni^{2+} ανιχνεύεται σε όλα τα δείγματα σε τιμές μεγαλύτερες από αυτές του μέσου όρου των παγκόσμιων ανθρακικών. Το Ni^{2+} (0,69 Å) μοιάζει από πλευράς ιοντικής ακτίνας το Fe^{2+} (0,78 Å).

Το Co^{2+} (0,82 Å) ακολουθεί την ίδια συμπεριφορά με το Ni^{2+}. Έχει το ίδιο σθένος και παρόμοιο μέγεθος ιοντικής ακτίνας με το Fe^{2+} (0,78 Å).

Η παρουσία του Ni^{2+} και Co^{2+} μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία σιδηροπυρίτη στα ανθρακικά πετρώματα. Τα στοιχεία αυτά είναι σε θέση να υποκαθιστούν το Fe^{2+} στο πλέγμα του σιδηροπυρίτη (Ramdohr 1969).

Όσον αφορά το Cr^{3+} αυτό ανιχνεύεται στα δείγματα B2, B5, B8, B11, B12, B13 και B14 σε τιμές παραπλήσιες με αυτές του μέσου όρου των παγκόσμιων ανθρακικών. Το Cr^{3+} με ιοντική ακτίνα 0,62 Å αντικαθιστά το Fe^{3+} (0,65 Å). Το Cr^{3+} είναι στοιχείο που συνδέεται κυρίως με την ύπαρξη υπερβασικών πετρωμάτων, όπου βρίσκεται στο πλέγμα του χρωμίτη ή χρωμιούχων πυριτικών ορυκτών. Στην ευρύτερη περιοχή υπάρχουν υπερβασικά πετρώματα.

Πίνακας 3. Σύσταση σε ιχνοστοιχεία (ppm) των ασβεστολιθικών πετρωμάτων που αναλύθηκαν.

Δείγμα	Ba	Co	Cr	Cu	Ni	Rb	Sr	Zn
B1	–	22	–	–	32	20	75	392
B2	–	19	13	–	37	20	138	1400
B3	–	99	–	–	33	22	134	95
B4	–	–	–	–	24	24	145	11
B5	–	–	10	–	37	24	125	28
B6	–	–	–	–	32	26	148	10
B7	–	–	–	–	33	22	120	15
B8	–	–	10	–	30	20	118	1080
B9	–	–	–	–	34	30	165	375
B10	–	–	–	–	41	24	300	370
B11	–	–	11	–	37	22	265	360
B12	–	31	10	–	35	22	315	385
B13	–	–	10	–	37	20	155	385
B14	–	–	10	–	37	32	1190	370
Μέσος όρος φλοιού[1]	425	25	100	55	75	90	375	70
Παγκόσμιος μέσος όρος ανθρακικών[2]	10	0,1	11	4	20	3	610	20

[1]Mason & Moore (1982), [2]Faure (1992).

Το Rb^+ ανιχνεύεται σε όλα τα δείγματα, σε ποσοστά μεγαλύτερα από αυτά του μέσου όρου των ανθρακικών πετρωμάτων. Το Rb^+ από άποψη χημικής συμπεριφοράς και μεγέθους (1,52 Å) ταιριάζει με το K^+ (1,38 Å). Το Rb^+ δεν σχηματίζει αυθυπόστατα ορυκτά, αλλά αντικαθιστά εύκολα το K^+ στους βιοτίτες και στους καλιούχους αστρίους. Εφόσον το Rb^+ είναι συγκριτικά αρκετά περισσότερο από το K^+, μπορεί να γίνει "δεκτό" σε ορυκτά του καλίου. Η σχέση Rb/K αυξάνει, όταν αυξάνει η διαφοροποίηση. Επομένως, στην ευρύτερη περιοχή υπάρχουν πιθανότατα μαρμαρυγίες.

Το Sr^{2+} ανιχνεύεται σε όλα τα δείγματα, σε ποσοστά μικρότερα από αυτά του μέσου όρου των παγκόσμιων ανθρακικών, εκτός από το δείγμα B14. Το Sr^{2+} με ιοντική ακτίνα 1,18Å, είναι κανονικό για καθαρά ανθρακικά πετρώματα. Εν τούτοις, το δείγμα B14 που περιέχει το περισσότερο πυρίτιο, έχει και το υψηλότερο ποσοστό στροντίου, το οποίο πιθανά εδώ δεν συνδέεται με το ασβέστιο αλλά με κάποια υδροθερμική δράση.

Τα κυριότερα ορυκτά του στροντίου είναι ο στροντιανίτης $SrCO_3$, ένα δυσδιάλυτο ανθρακικό άλας και ο σελεστίτης $SrSO_4$, ένα δυσδιάλυτο θειικό άλας. Ο στροντιανίτης συνήθως βρίσκεται με μορφή ινωδών μαζών μέσα σε φλέβες ασβεστόλιθων και μαργών. Επίσης, μπορεί να βρεθεί σε πυριγενή πετρώματα πιθανώς ως προϊόν εξαλλοίωσης του σελεστίτη (Deer et al. 1975).

Τέλος, ο Zn^{2+} ανιχνεύεται σε όλα τα δείγματα. Στα δείγματα B4, B6 και B7 το ποσοστό του είναι μικρότερο από αυτό του μέσου όρου των παγκόσμιων ανθρακικών, ενώ στα υπόλοιπα δείγματα είναι μεγαλύτερο. Ο Zn^{2+} έχει ιοντική ακτίνα 0,74 Å και βρίσκεται από άποψη μεγέθους κοντά στο Fe^{2+} (0,78 Å). Έτσι συμμετέχει στη δομή του πυρόξενου, της κεροστίλβης και του βιοτίτη αντικαθιστώντας το Fe^{2+} αυτών των ορυκτών (Σολδάτος & Κασώλη 1986).

Είναι προφανές ότι τα βασικά και υπερβασικά πετρώματα της περιοχής είναι η πηγή τροφοδοσίας των ανθρακικών σχηματισμών στα στοιχεία χρώμιο, νικέλιο, σίδηρο και κοβάλτιο. Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή στην ενότητα Βαφειοχωρίου παρατηρείται μια οφειολιθική ακολουθία με δολερίτες, γάββρους και μικρολιθικά. Ο εμπλουτισμός οφείλεται στη λεπίωση των στρωμάτων της ζώνης Παιονίας με αποτέλεσμα το σχηματισμό της ενότητας Βαφειοχωρίου.

4.3.3 *Αδιάλυτο υπόλειμμα*

Η μέση τιμή του αδιάλυτου υπολείμματος είναι 3,1%, με μέγιστη τιμή το 6% και ελάχιστη το 2%. Σύμφωνα με τους Ρήγα κ.ά. (1990) τα ελληνικά μάρμαρα, ανάλογα με το αδιάλυτο υπόλειμμα, ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες: σ' αυτά που δίνουν αδιάλυτο υπόλειμμα μικρότερο του 0,3% και τα οποία χαρακτηρίζονται ως καθαρώς ασβεστιτικά μάρμαρα και σ' εκείνα των οποίων το αδιάλυτο

υπόλειμμα είναι μεγαλύτερο από 5,5% και χαρακτηρίζονται ως μη καθαρά μάρμαρα. Το δείγμα Β14 είναι ένα μη καθαρό μάρμαρο.

Τα ορυκτά που αναγνωρίστηκαν στο αδιάλυτο υπόλειμμα, με τη βοήθεια της περιθλασιμετρίας των ακτίνων–Χ, είναι ο χαλαζίας, το ορθόκλαστο, τα πλαγιόκλαστα, οι αμφίβολοι, ο τάλκης, ο γκαιτίτης, ο σμεκτίτης, ο μοσχοβίτης, ο χλωρίτης, ο βερμικουλίτης και η μικτή φάση χλωρίτη/βερμικουλίτη. Ο χαλαζίας υπάρχει σε αξιοσημείωτες ποσότητες στα δείγματα Β2, Β3, Β6, Β12 και Β14, ενώ το ορθόκλαστο και το πλαγιόκλαστο στο δείγμα Β12. Ο τάλκης επικρατεί στο υπόλειμμα του δείγματος Β5 με ποσοστό 80% και στο Β6 με ποσοστό 10%. Γκαιτίτης εντοπίστηκε στο δείγμα Β1 με ποσοστό 5% και αμφίβολος στο δείγμα Β8 με ποσοστό 1%.

4.3.4 *Οργανική ύλη*

Στα πλαίσια προσδιορισμού της ορυκτολογικής τους σύστασης τα δείγματα αναλύθηκαν, ώστε να βρεθεί το οργανικό υλικό που περιέχεται σ'αυτά. Η μέση τιμή του ποσοστού του οργανικού υλικού βρέθηκε ίση με 0,3%, με μέγιστη τιμή το 0,6% και ελάχιστη το 0,1%.

Οργανική ύλη περιέχεται συχνά στα ανθρακικά πετρώματα, συνήθως μέχρι 1%. Η παρουσία της είναι συνήθως ανεπαίσθητη, μια και η ποσότητά της είναι τόσο μικρή. Όταν στο πέτρωμα επιδρά H_2O_2 η οργανική ύλη διαλύεται. Παρόλα αυτά, ακόμη και ίχνη από αυτήν είναι πιθανό να χρωματίσουν τον ασβεστόλιθο με ένα ανοιχτό τεφρό χρώμα. Συνήθως προέρχεται από βιτουμενιούχο ύλη ή υπολείμματα θαλάσσιων οργανισμών που δεν έχουν πλήρως οξειδωθεί ή καταστραφεί (Boynton 1980).

ΦΥΣΙΚΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

5.1 Βαθμός λευκότητας

Οι τιμές της λευκότητας, της λαμπρότητας και της κιτρινάδας που προσδιορίστηκαν δίνονται στον πίνακα 4.

Πίνακας 4. Τιμές λευκότητας (Χ), λαμπρότητας (Υ) και κιτρινάδας (Ζ) των δοκιμίων εννέα δειγμάτων.

Δείγμα	Χ	Υ	Ζ
Β1	85,7	84,1	75,3
Β4	86,7	86,5	81,4
Β6	91,6	91,5	88,1
Β7	92	92	89,5
Β8	91,2	91,1	86,2
Β10	84,3	83,9	76,9
Β12	88,1	87,8	82,4
Β13	74,2	74,5	73,7
Β14	70,2	70,4	67,9

Οι τιμές δίνονται σε ποσοστό επί τοις εκατό του "απόλυτα λευκού" προτύπου MgO.

Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι το δείγμα Β13 είναι σχεδόν απόλυτα λευκό. Τα δείγματα Β1 και Β12 είναι στο φάσμα του πορτοκαλί χρώματος, ενώ οι αποχρώσεις των δειγμάτων Β4, Β6, Β7, Β8, Β10 και Β14 είναι στο φάσμα του πορτοκαλο–κίτρινου χρώματος.

5.2 Αλεσιμότητα

Ο πίνακας 5 δείχνει το ποσοστό της παιπάλης (μέγεθος κόκκων <0,25 mm) που δημιουργήθηκε κατά την άλεση επτά δειγμάτων σε διάφορα χρονικά διαστήματα. Το ποσοστό παιπάλης είναι δείκτης της αλεσιμότητας των διάφορων ορυκτών.

Από τα αποτελέσματα του πειράματος διαπιστώνεται ότι το δείγμα Β3 χρειάζεται 110΄΄ για να κονιοποιηθεί. Τα δείγματα Β2, Β5 και Β14 χρειάζονται 80΄΄ για να κονιοποιηθούν, τα δείγματα Β9 και Β11 70΄΄, ενώ το δείγμα Β1 μόνον 60΄΄.

Πίνακας 5. Ποσοστά (κ.β. %) παιπάλης (<250 μm) που παράχθηκε κατά την άλεση σε διάφορα χρονικά διαστήματα (δευτερόλεπτα) των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Δείγμα	6΄΄	10΄΄	20΄΄	30΄΄	40΄΄	50΄΄	60΄΄	70΄΄	80΄΄	90΄΄	100΄΄	110΄΄
B1	7,7%	14,4%	32,4%	56,5%	77,7%	89,2%	100%					
B2		9,2%	24,2%	41,2%	59,2%	76%	89,5%	97,4%	100%			
B3		6%	17%	29%	39%	51%	65%	78%	86%	92%	97%	100%
B5	4,1%	9,9%	21,5%	38,6%	55%	70%	83,6%	94%	100%			
B9	12,8%	25%	53%	69,5%	81,5%	89%	95%	100%				
B11	5,2%	14%	33,5%	50,5%	66,7%	79%	92%	100%				
B14		6,5%	13,5%	29,9%	45,2%	61,2%	75,1%	87,4%	100%			

Συμπερασματικά, το δείγμα B3, το οποίο είναι ένας καθαρός ασβεστόλιθος, είναι το πιο συμπαγές και σκληρό από τα ανθρακικά δείγματα, ενώ το δείγμα B1, που είναι ένα τυπικό μάρμαρο, είναι το πιο μαλακό από τα ανθρακικά δείγματα, αφού χρειάζεται το λιγότερο χρόνο για να κονιοποιηθεί.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όλα τα δείγματα είναι κατάλληλα να χρησιμοποιηθούν ως αδρανή υλικά, γιατί με την κατάλληλη θρυμματοποίηση μπορούν να φτάσουν το απαιτούμενο μέγεθος για κάθε χρήση. Επίσης, με την κατάλληλη λειοτρίβηση, ώστε το μέγεθος των τεμαχιδίων τους να είναι <5mm, όλα τα δείγματα μπορούν να αποτελέσουν κατάλληλες πρώτες ύλες για βελτιωτικά εδαφών, γιατί το περιεχόμενος τους σε MgO είναι <5%.

Σε διάφορες περιβαλλοντικές χρήσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν θρυμματοποιημένοι οι ασβεστόλιθοι B2 και B14 όπως π.χ. στον καθαρισμό βιομηχανικών και αστικών λυμάτων ή άλλων ακάθαρτων νερών, γιατί είναι μεγάλης καθαρότητας.

Επιπλέον, όλα τα δείγματα θεωρούνται ιδανικά ως πρώτης τάξεως ύλες στην τσιμεντοβιομηχανία, εφόσον η συγκέντρωση του φθορίου είναι <0,1%.

Ακόμη, τα δείγματα B1, B6, B7, B8, B9 και B13 έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ασβέστου, γιατί η περιεκτικότητά τους σε $CaCO_3$ είναι >95% και σε SiO_2<1%.

Ως υλικά πλήρωσης στη βιομηχανία, αλλά και για την παρασκευή στόκου, μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα δείγματα B1, B4, B6, B7, B8, B10 και B12, γιατί η λευκότητά τους είναι >80%, ενώ ως υλικά επικάλυψης στη χαρτοβιομηχανία μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα δείγματα B6, B7 και B8, γιατί η λευκότητά τους είναι >90%.

Στη μεταλλουργία μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα δείγματα B1, B7, B8, B9, B12 και B13, γιατί πληρούν τις απαραίτητες προδιαγραφές. Στην αποθείωση των καπνοδόχων των βιομηχανικών μονάδων είναι κατάλληλα τα δείγματα B3, B4, B6, B7, B8, B12 και B13.

Κατάλληλο για την κατασκευή υαλοπινάκων είναι μόνο το δείγμα B13, ενώ για την παραγωγή φιαλών μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα δείγματα B7, B8, B9 και B13.

Τα δείγματα B3, B4, B5, B6 και B10 έχουν την κατάλληλη χημική σύσταση για να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη στην παρασκευή χαρτοπολτού κατά τη μέθοδο Jensen.

Το δείγμα B7 μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στην παραγωγή ασβεστοκαρβιδίου, ενώ για την παραγωγή οπτικών μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο το δείγμα B9.

Για την παραγωγή υαλοβάμβακα είναι κατάλληλα τα δείγματα B3, B4, B6, B7, B8, B12 και B13.

Τελευταία, για την πρόληψη εκρήξεων των ανθρακωρυχείων μπορούν να χρησιμοποιηθούν όλα τα ανθρακικά δείγματα που εξετάστηκαν.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Boynton R.S. 1980. Chemistry and Technology of Limestone, 2nd edn. Wiley & Sons, N. York, 577 pp.

Deer W.A., Howie R.A & Zussman, J. 1975. An Introduction to the Rock–Forming Minerals, London, 528 pp.

Faure G. 1992. Principles and Applications of Inorganic Geochemistry. Collier McMillan, New York, 626 pp.

Folk R.L. 1959. Practical petrographic classification of limestones. Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 43, 1–38.

Freas R.C. 1989. Lime. In Carr, D.D. & Herz, N. (Eds), Concise Encyclopedia of Mineral Resources. Pergamon, Oxford, pp. 189–192.

Gibbs R.J. 1965. Error due to the segregation in quantitative clay mineral X–ray diffraction mounting techniques. Amer. Miner., 50, 741–751.
Harben P.W. 1992. The Industrial Minerals HandyBook. Ind. Miner., London, 148 pp.
Ηλιάδου Σ. 2003. Πετρογραφική και γεωχημική μελέτη ανθρακικών πετρωμάτων περιοχής Βαφειοχωρίου Κιλκίς, Διατριβή Ειδίκευσης, Τομέας Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
Ι.Γ.Μ.Ε. 1987. Γενικός Γεωλογικός Χάρτης Ελλάδος (φύλλο Εύζωνοι, κλίμακα 1:50.000). Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.
Jackson M.L. 1974. Soil chemical analysis, Adv. Course, 2nd Edn. Madison, WI, 690 pp.
Καντηράνης Ν. 1998. Πετρολογική, γεωχημική και τεχνολογική μελέτη των Ιουρασικών ανθρακικών πετρωμάτων Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας. Διατριβή Ειδίκευσης, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., 69 σ.
Καντηράνης Ν., Τσιραμπίδης Α., Φιλιππίδης Α., Χρηστάρας Β. & Κασώλη–Φουρναράκη, Α. 2000. Μελέτη του κρυσταλλικού ασβεστόλιθου Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας. Πρακτ. 1ου Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλ. Ορυκτ. Γεωχ. (Ε.Γ.Ε.)., Κοζάνη, 184–195.
Mason B. & Moore C.B. 1982. Principles of Geochemistry, 4th edn. Wiley & Sons, N. York, 344 pp.
Ramdohr P. 1969. The ore minerals and their intergrowths. Pergamon Press, Oxford, London, 1174 pp.
Ρήγας Κ., Σουνδουλουνάκης Ν. & Γεωργούσης Γ. 1990. Ορυκτολογική – ορυκτοχημική σύσταση, δομή και φυσικομηχανικές ιδιότητες των Ελληνικών μαρμάρων. Πρακτ. 1ου Πανελλ. Συνεδρ. "Το Ελληνικό Μάρμαρο", ΓΕΩΤ.Ε.Ε., Θεσσαλονίκη, σ. 179–187.
Σολδάτος Κ. & Κασώλη–Φουρναράκη Α. 1986. Εισαγωγή στη γεωχημεία. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, 144 σ.
Τσιραμπίδης Α. 2000. Πετρογραφικά χαρακτηριστικά, ορυκτολογική και χημική σύσταση και τύποι Ελληνικών μαρμάρων. Πρακτ. 2ου Πανελ. Συνεδρ. "Το Ελληνικό Μάρμαρο", Δ.Ε.Θ.–Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, σ. 63–78.

ABSTRACT

PETROGRAPHIC AND GEOCHEMICAL RESEARCH OF THE CARBONATE ROCKS OF THE AREA OF VAFIOCHORI KILKIS

Iliadou S., Tsirambidis A., Kasoli–Fournaraki A. and Michailidis K.

Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 546 21, Thessaloniki, sgeology@geo.auth.gr

According to the microscopic examination of thin sections, the examined carbonate rocks are classified in two categories: a. Typical marbles and b. Recrystallised limestones. Category b is distinguished in two sub–categories: Micrites (b1) and sparites (b2). Calcite is the predominant mineral in almost all samples, whereas only in one sample there is a considerable quantity of dolomite. From the unessential minerals quartz, plagioclastes, talc, muscovite and chlorite were identified in traces. It's concluded that nine samples are very pure carbonate rocks and consist of >96% $CaCO_3$. The sum of the admixtures, that is all the oxides except for CaO and CO_2, ranges from 1,6 to 8,7%, from which the most important is the SiO_2 (0,5–6,7%), mainly in the form of quartz and the MgO (0,3–3,6%).

The increased participation of Ni^{2+}, Co^{2+}, Rb^{+} and Zn^{2+} in relation to the worldwide average, could be attributed to the presence of foreign admixtures which occur in the examined carbonate rocks. The limited participation of Sr^{2+} could be attributed to the absence of feldspars from these carbonate rocks. The mean value of the insoluble residue is 3,1%. The mean value of the included organic matter is 0,3%. Testing the degree of the whiteness it comes out that only one sample is almost absolutely white. Two samples are in the spectrum of the orange color, whereas the hues of six samples are in the spectrum of orange–yellow color.

According to the chemical composition of the samples it is concluded that:

- The samples from all the formations can be used for aggregates, because with the suitable breaking they can reach the requisite size for every use.
- The samples from all the formations can be suitable feedstock for soil conditioners, after suitable grinding, in order to take grain sizes <5 mm, because their content in MgO is < 5%.
- The samples from all the formations are considered to be ideal as feedstock in the cement industry, as long as the concentration of fluorine in them is < 0,1%.
- The examined formations can be partly used into other industrial sections. However, supplementary specialized tests are needed.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΗΛΟΛΙΘΙΚΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑ ΑΥΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ

Καστρινάκη Α., Τσιραμπίδης Α., Μιχαηλίδης Κ., και Τρώντσιος Γ.
Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη, katkas@geo.auth.gr, ananias@geo.auth.gr, trontzos@geo.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή εξετάζονται πηλολιθικά δείγματα από περιοχές των Νομών Θεσσαλονίκης και Χαλκιδικής, σχετικά με την καταλληλότητα τους, ως πρώτες ύλες στην κεραμική βιομηχανία.

Συγκεκριμένα η έρευνα αφορά τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής και χημικής σύστασης των εξεταζόμενων δειγμάτων. Από τα ορυκτά επικρατούν ο χαλαζίας και οι άστριοι, ενώ ακολουθούν οι μαρμαρυγίες, τα αργιλικά ορυκτά και τα ανθρακικά (ασβεστίτης, δολομίτης). Η χημική σύσταση αντιπροσωπευτικών δειγμάτων προβλήθηκε στα τριγωνικά διαγράμματα SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3t, SiO_2-(Fe_2O_3t+K_2O+Na_2O+CaO+MgO)-(Al_2O_3+TiO_2) και Fe_2O_3t-(CaO+MgO)-(K_2O+Na_2O), προκειμένου οι πηλολιθικοί σχηματισμοί να αξιολογηθούν, όσον αφορά την καταλληλότητά τους για την παρασκευή κεραμικών προϊόντων τύπου "μαγιόλικα", "κοττοφόρτε", "γκρε" και ειδών πλινθοποιίας.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας, τα εξεταζόμενα υλικά φαίνονται ακατάλληλα για κεραμικά προϊόντα υψηλών προδιαγραφών, ενώ είναι κατάλληλα για την παρασκευή πήλινων σκευών, πλακιδίων και ειδών πλινθοποιίας.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι πηλόλιθοι που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή κεραμικών προϊόντων περιέχουν ιλύ, λεπτόκοκκη άμμο και αργιλικά ορυκτά σε ποσοστό που δεν ξεπερνάει το 25-30%. Τα χαρακτηριστικά των υλικών αυτών δεν είναι εύκολο να προσδιοριστούν, εξαιτίας μεγάλων διακυμάνσεων της ορυκτολογικής και χημικής τους σύστασης.

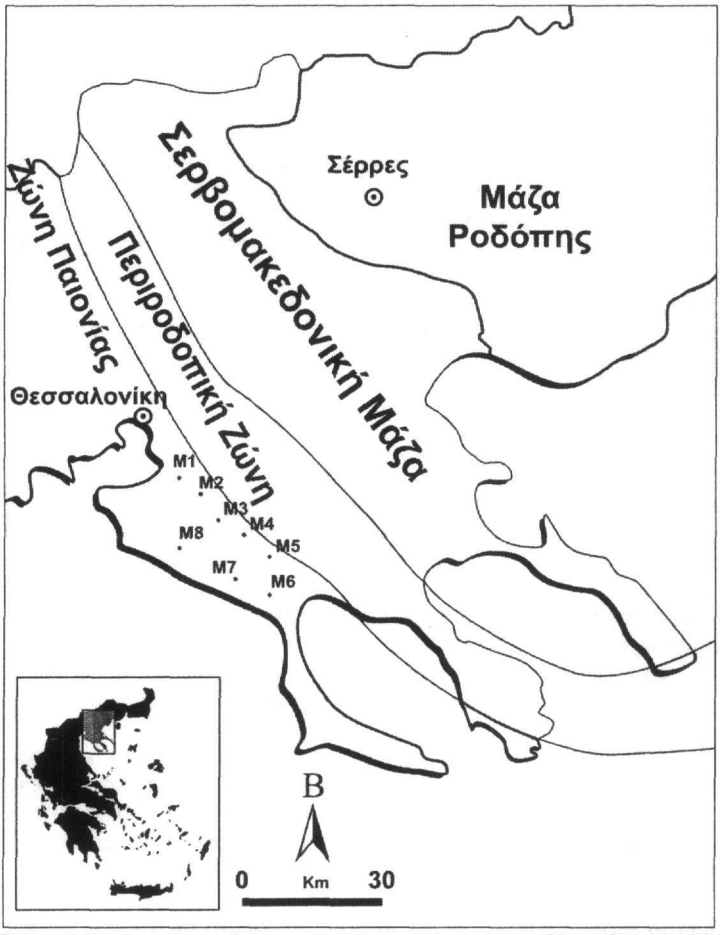
Τα αργιλικά ορυκτά προσφέρουν πλαστικότητα, υδαταπορροφητικότητα, αντοχή μετά από ξήρανση και χρώμα στο μίγμα αργιλούχου εδάφους – νερού (Κατερινόπουλος & Σταματάκης 1995). Τα διογκούμενα αργιλικά ορυκτά και οι μικτές φάσεις, σχηματίζουν συσσωματώματα με την επίδραση του νερού και της υγρασίας, επηρεάζοντας αρνητικά τις ιδιότητες των κεραμικών (Austin 1994).

Όπως έχουν δείξει σύγχρονες έρευνες, η χημική σύσταση ενός πηλού είναι καθοριστική για το είδος του κεραμικού προϊόντος που προκύπτει από τη χρησιμοποίησή του. Πράγματι, κατά το ψήσιμο, μεγάλη σημασία έχει η περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε αλκαλικές γαίες (CaO, MgO), σε αλκάλια (K_2O, Na_2O) και σε οξείδια σιδήρου (FeO, Fe_2O_3). Από τα παραπάνω οξείδια εξαρτάται η θερμοκρασία ψησίματος, ο βαθμός υαλοποίησης και η μεταβολή των διαστάσεων του κεραμικού προϊόντος (Konta 1973).

Διάφορα τριγωνικά διαγράμματα έχουν προταθεί, με τα οποία είναι δυνατό με βάση τη χημική σύσταση του πηλού να εκτιμηθεί η καταλληλότητά του, προκειμένου να παρασκευαστούν κεραμικά προϊόντα. Για την αξιολόγηση των αντιπροσωπευτικών αργιλικών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν το διάγραμμα SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3t, SiO_2-(Fe_2O_3t+K_2O+Na_2O+CaO+MgO)-(Al_2O_3+TiO_2) και Fe_2O_3t-(CaO+MgO)-(K_2O+Na_2O). Το διάγραμμα SiO_2-(Fe_2O_3t+K_2O+Na_2O+CaO+MgO)-(Al_2O_3+TiO_2) μας επιτρέπει την πιο αντιπροσωπευτική αξιολόγηση της χημικής σύστασης των πηλολιθικών σχηματισμών, γιατί λαμβάνονται υπόψη τα περισσότερα χημικά συστατικά του.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Η περιοχή μελέτης βρίσκεται περίπου 25 km νοτιοανατολικά της πόλης της Θεσσαλονίκης. Οι σχηματισμοί που εξετάζονται καλύπτουν τοπικά το Αλπικό υπόβαθρο της μάζας της Παιονίας, που συγκροτείται κυρίως από φυλλίτες, αργιλικούς σχιστόλιθους, ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους και κροκαλοπαγή, καθώς και τμήμα της μαγματικής σειράς του Χορτιάτη (Περιροδοπική ζώνη) που περιλαμβάνει κυρίως δουνίτες, περιδοτίτες, γάββρους και πυροξενίτες (Μουντράκης 1985). Τα ιζήματα που πλήρωσαν την περιοχή μελέτης αποτελούνται από αποθέσεις του Νεογενούς, του Πλειστόκαινου και του Ολόκαινου (Συρίδης 1990). Το όριο μεταξύ Περιροδοπικής και Παιονίας παραμένει αδιευκρίνιστο. Η λειτουργία της περιοχής ως αποδέκτη ιζημάτων βρίσκεται σε άμεση και στενή σχέση με τη δομή και γεωτεκτονική εξέλιξη του υποβάθρου (Σχ. 1).



Σχήμα 1. Γεωλογικό σκαρίφημα της ευρύτερης περιοχής και θέσεις δειγματοληψίας.

Τα τεκτονικά επεισόδια στην περιοχή μελέτης έλαβαν χώρα στο τέλος του Νεογενούς και στις αρχές του Τεταρτογενούς και είχαν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ρηγμάτων με διεύθυνση ΑΝΑ-ΔΒΔ. Το νεαρό της ηλικίας των συγκεκριμένων ρηγμάτων υποδηλώνεται και από τις αναβλύσεις θερμομεταλλικών νερών που παρατηρούνται σε διάφορες θέσεις κατά μήκος τους (πηγές Αγίας Παρασκευής, Σουρωτής) (Ναγκούλης & Λουπασάκης 2001).

Τα ιζήματα που εξετάζονται στη εργασία αυτή έχουν ηλικία Α. Μειόκαινο – Κ. Πλειστόκαινο. Οι θέσεις δειγματοληψίας και τα χαρακτηριστικά τους παρουσιάζονται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά των δειγμάτων που μελετήθηκαν.

Δείγμα	Περιοχή	Χρώμα/Πέτρωμα	Απολιθώματα
M1	Ν. Ραιδεστός	Ερυθρή άργιλος	
M2	Αγ. Αντώνιος	Σειρά κροκαλοπαγών με ενστρώσεις ερυθρών αργίλων	
M3	Αγ. Αντώνιος	Ερυθρή άργιλος	
M4	Κρήνη	Ερυθρή άργιλος	
M5	Πετράλωνα	Ερυθρή άργιλος	
M6	Φλογητά	Ερυθρή άργιλος	
M7	Σωζόπολη	Ερυθρή άργιλος	Planorbis sp. Paradacna operculum sp.
M8	Αγ. Παύλος	Ψαμμιτομάργα σειρά	

3 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Συλλέχθηκαν οκτώ επιφανειακά δείγματα από πρανή δρόμων και ρέματα. Στα υλικά αυτής της μελέτης, εφαρμόστηκε ήπιος θρυμματισμός, ξήρανση στους 100 °C και κονιοποίηση. Στη συνέχεια, κάθε κονιοποιημένο δείγμα υποβλήθηκε σε χημικές κατεργασίες (κατά Jackson 1974) για την απομάκρυνση των συγκολλητικών ουσιών: Ανθρακικά ορυκτά + Οργανική ύλη + Οξείδια του Fe και υδροξείδια του Fe και Al. Με τη διάλυση και αφαίρεση των ανεπιθύμητων συγκολλητικών υλικών, οι κόκκοι των ορυκτών απελευθερώνονται και αποκτούν την πρωταρχική τους μορφολογία.

Η ορυκτολογική σύσταση των υλικών προσδιορίστηκε ακτινογραφικά μετά τις χημικές κατεργασίες από τα κλάσματα ιλύος και αργίλου με τη βοήθεια των χαρακτηριστικών ανακλάσεων των ορυκτών. Για την ιλύ χρησιμοποιήθηκε το κλάσμα 63-2 μm, για το οποίο πάρθηκαν διαγράμματα περίθλασης από τυχαία και παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα. Για την αναγνώριση των αργιλικών ορυκτών χρησιμοποιήθηκε το κλάσμα <2 μm, για το οποίο πάρθηκαν διαγράμματα από παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα. Για τη διάκριση των ορυκτών με παραπλήσιες σταθερές πλέγματος εφαρμόστηκαν τα παρακάτω:

α) κατεργασία των παρασκευασμάτων των κλασμάτων 63-2 μm και <2 μm με ατμούς αιθυλενογλυκόλης για την αναγνώριση των διογκούμενων αργιλικών ορυκτών.

β) πύρωση των παρασκευασμάτων του κλάσματος <2 μm στους 550 °C για τη διάκριση του χλωρίτη από το βερμικουλίτη και

γ) κατεργασία του κλάσματος 63-2 μm με DMSO (διμεθυλοσουλφοξείδιο) προκειμένου να διαπιστωθεί η ύπαρξη του καολινίτη.

Για την ακτινογραφική εξέταση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία-Χ με μήκος κύματος CuKα= 1,5418 Å και φίλτρο Ni=0,0170 mm για την απομόνωση μονοχρωματικής ακτινοβολίας-Χ στο περιθλασίμετρο τύπου PHILIPS PW 1710 με συνθήκες λειτουργίας 35 kV, 24 mA, ταχύτητα σάρωσης 1,2°/sec, ταχύτητα καταγραφικού 1 cm/min και περιοχή σάρωσης 3-43° 2θ. Για τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτών συστατικών χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι των Hower et al. (1976) και Moore & Reynolds (1997).

Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης εφαρμόστηκε η ανάλυση φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης (AAS) στον τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. με φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer 5000. Πριν τη χημική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε η διαδικασία προσδιορισμού της απώλειας πύρωσης, ώστε να διαπιστωθεί το ακριβές βάρος των πτητικών που περιείχε το καθένα από αυτά. Με την παραπάνω μέθοδο ανάλυσης προσδιορίστηκαν τα οξείδια Si, Al, Ca, Mg, Fe, K, Na, Ti και P.

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης δίνονται στον πίνακα 2 από τον οποίο προκύπτουν τα παρακάτω:

α. Τα δείγματα είναι πλούσια σε χαλαζία (μέση τιμή 40%), ενώ σημαντική είναι η συμμετοχή των αστρίων (μέση τιμή 17%). Η παρουσία χαλαζία σε τέτοια ποσοστά στα ιζήματα, είναι θετική, δεδομένου ότι περιορίζει τη συρρίκνωση κατά το ψήσιμο και εξασφαλίζει τη σταθερότητα και μονιμότητα

του σχήματος των κεραμικών. Οι άστριοι βοηθούν στη δημιουργία υαλώδους φάσης, η οποία δρα ως συγκολλητικό υλικό για τις υπόλοιπες ορυκτολογικές φάσεις (Buhman & Fey 1988).

β. Το ολικό κλάσμα των δείγματων περιέχει άφθονα αργιλικά.

γ. Το κλάσμα <2 μm σχεδόν όλων των δειγμάτων είναι πλούσιο σε ιλλίτη (>30%) και σμεκτίτη. Η μικτή φάση ιλλίτης/σμεκτίτης εμφανίζεται στα περισσότερα δείγματα.

δ. Όλα τα εξεταζόμενα δείγματα περιέχουν καολινίτη.

ε. Χλωρίτης βρέθηκε στο δείγμα M1.

στ. Τα δείγματα M1 και M4 έως M8 περιέχουν ασβεστίτη και λίγο δολομίτη σε αντίθεση με τα υπόλοιπα που δεν περιέχουν καθόλου. Η μικρή περιεκτικότητα σε ανθρακικά ορυκτά (<20%) εξασφαλίζει μικρή συστολή κατά το ψήσιμο σε θερμοκρασίες > 750 °C, η οποία οφείλεται στη διάσπαση των ανθρακικών ορυκτών σε CaO ή MgO και CO_2. Επίσης, η ύπαρξη $CaCO_3$ σε πλούσια σε σίδηρο υλικά συμβάλλει στο βαθύ ερυθρό χρώμα των τελικών κεραμικών προϊόντων (Περράκη & Ορφανουδάκη 1996). Πρώτες ύλες πλούσιες σε ανθρακικά ορυκτά πρέπει πρώτα να αλεστούν, έτσι ώστε οι ανθρακικοί κόκκοι να αποκτήσουν μέγεθος <300 μm. Μεγάλοι ανθρακικοί κόκκοι κατά τη διάρκεια του ψησίματος δημιουργούν λέπια ασβεστίου με αποτέλεσμα τη θραύση και το ράγισμα των κεραμικών προϊόντων (Hollerl & Sikalidis 1993).

Κατά τον Kromer (1981), αργιλοχώματα με τέτοια ορυκτολογική σύσταση θα μπορούσαν να θεωρηθούν κατάλληλα για την κατασκευή των κοινών αδρόκοκκων κεραμικών (τρυπητά τούβλα, κεραμίδια, σωλήνες κ.ά.), ενώ αποκλείονται για την κατασκευή προϊόντων υψηλότερων τεχνολογικών απαιτήσεων.

Πίνακας 2. Ορυκτολογική σύσταση (κ.β.%) των δειγμάτων που αναλύθηκαν.

Δείγμα	Κλάσμα (μm)	Q	Pl	Or	Am	Px	C	D	T.Cl	M	S	V
M1	ολικό	55	6		11		5	2	21			
	63-2	28	32	22	9				5			
	<2									70	15	15
M2	ολικό	44	19	13		2			22			
	63-2	15	45	19		4			17			
	<2									50	41	9
M3	ολικό	36	5	2	9			5	43			
	63-2	30	22	11	12				25			
	<2									25	37	38
M4	ολικό	43	9				11	ιχ.	37			
	63-2	45	28	13					14			
	<2									54	20	26
M5	ολικό	36	4	10		2	8	3	34			
	63-2	38	34	8		4			16			
	<2										41	59
M6	ολικό	46	18	3		2	10	2	19			
	63-2	21	27	20	10	5			17			
	<2									78	17	5
M7	ολικό	30	15	5		3	26		21			
	63-2	25	27	26		4			18			
	<2									74	15	11
M8	ολικό	28	18	13		3	2	3	33			
	63-2	9	36	42		5			8			
	<2									70	16	14

Q = χαλαζίας, Pl = πλαγιόκλαστα, Or = ορθόκλαστο, Am = αμφίβολοι, Px = πυρόξενοι, C = ασβεστίτης, D = δολομίτης, T.Cl = σύνολο αργιλικών, M = μοσχοβίτης και ιλλίτης, S = σμεκτίτης και ιλλίτης/σμεκτίτης, V = χλωρίτης (+ βερμικουλίτης + χλωρίτης/βερμικουλίτης + βερμικουλίτης/σμεκτίτης + καολινίτης), ιχ. = ίχνη (<2%).

Πίνακας 3. Χημική σύσταση (κ.β.%) των δειγμάτων που μελετήθηκαν.

Δείγμα	SiO_2	Al_2O_3	MnO	Fe_2O_3t	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	LOI
M1	52,95	9,07	0,121	6,39	13,54	5,67	0,89	0,61	0,19	0,05	9,51
M2	60,94	13,90	0,08	8,55	2,18	1,08	1,52	2,01	0,35	0,06	8,41
M3	54,27	15,50	0,158	7,08	5,99	4,36	0,76	0,72	0,29	0,06	10,04
M4	54,79	14,29	0,052	5,20	1,98	6,36	1,21	0,65	0,28	0,02	14,21
M5	54,70	15,94	0,122	6,16	1,42	5,62	0,76	1,82	0,36	0,08	12,54
M6	60,73	13,12	0,088	4,45	2,06	4,69	1,61	1,92	0,23	0,07	10,51
M7	48,18	12,19	0,100	4,17	1,95	3,74	1,17	1,72	0,30	0,06	16,26
M8	57,25	15,39	0,126	6,43	3,03	1,89	1,67	2,32	0,38	0,15	9,59

LOI = απώλεια πύρωσης

Από τον πίνακα 3 φαίνεται ότι η χημική σύσταση των δειγμάτων κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με κάποιες εξαιρέσεις. Συγκεκριμένα, διαπιστώνονται τα ακόλουθα:

α. Το ποσοστό συμμετοχής του SiO_2 κυμαίνεται από 53 έως 61% και μόνο το M7 δείγμα εμφανίζει ποσοστό <50%, γεγονός που συνδέεται με το σχετικά χαμηλότερο ποσοστό συμμετοχής του χαλαζία στο δείγμα όπως διαπιστώθηκε από την ορυκτολογική εξέταση.

β. Το Al_2O_3 έχει μέση τιμή 15% στα δείγματα M2, M3, M4, M5 και M8, ενώ κυμαίνεται από 9% έως 13% στα δείγματα M1, M6 και M7.

γ. Το Fe_2O_3t αντιπροσωπεύει το σύνολο Fe_2O_3 και FeO. Αυτό βρίσκεται μερικώς με τη μορφή ελεύθερων άμορφων ή κρυσταλλικών οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου και μερικώς είναι δεσμευμένο στα αργιλιοπυριτικά ορυκτά (χλωρίτη), στις αμφίβολους και στους πυρόξενους.

δ. Η συμμετοχή του CaO κυμαίνεται από 1,08% έως 6,36% σε όλα τα δείγματα εκτός του M7, όπου εμφανίζει πολύ υψηλό ποσοστό συμμετοχής (13,47%). Το υψηλό ποσοστό του CaO οφείλεται στην υψηλή συμμετοχή του ασβεστίτη στο αρχικό υλικό. Μέρος του CaO οφείλεται και στη συμμετοχή των πλαγιοκλάστων στο αρχικό υλικό.

ε. Το Na_2O προέρχεται από τα πλαγιόκλαστα, ενώ το MgO όπως και ο Fe_2O_3t χαρακτηρίζουν κυρίως τη σύσταση του χλωρίτη, του βερμικουλίτη, των αμφιβόλων και των πυροξένων που συμμετέχουν στα εξεταζόμενα υλικά.

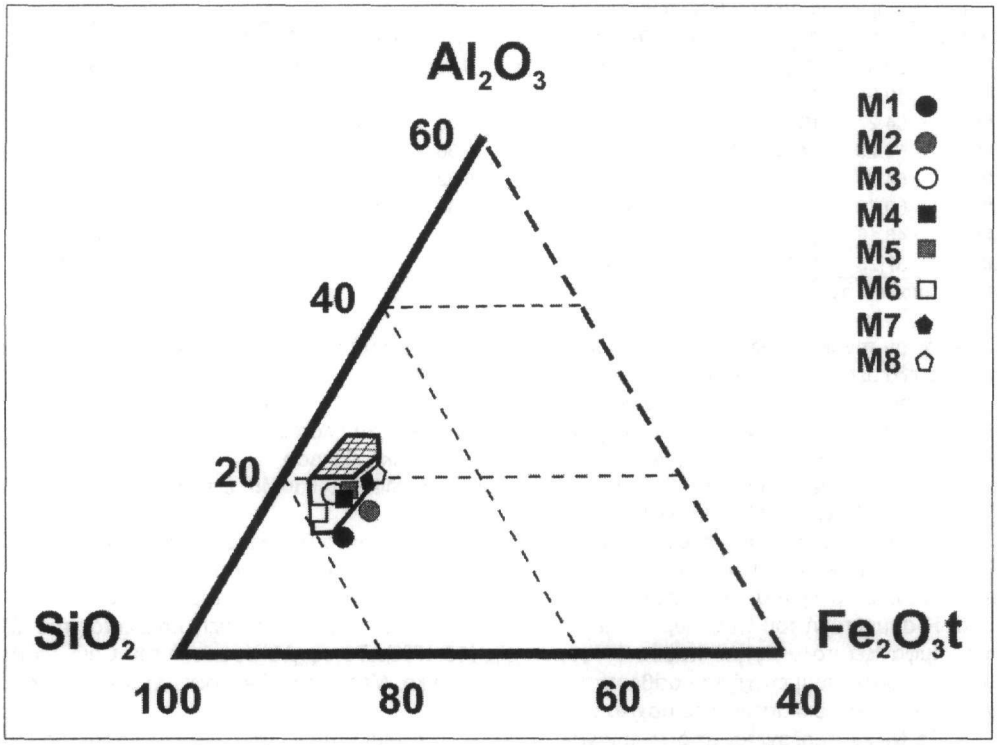
στ. Το K_2O κυμαίνεται από 0,61% έως 0,72% στα δείγματα M1, M3 και M4 και από 1,72 ως 2,32% στα υπόλοιπα δείγματα. Η ύπαρξη του οφείλεται στην παρουσία των K- αστρίων (ορθόκλαστα), ενώ μέρος του K_2O πρέπει να θεωρηθεί ότι ανήκει στο μοσχοβίτη και ιλλίτη.

Η απώλεια πύρωσης συνδέεται με την αφυδροξυλίωση του πλέγματος των φυλλόμορφων ορυκτών και την απομάκρυνση του CO_2 που παράγεται από την διάσπαση των ανθρακικών ενώσεων. Οι τιμές της απώλειας πύρωσης επηρεάζεται περισσότερο από την αφθονία των αργιλικών φάσεων, απλών ή μικτών.

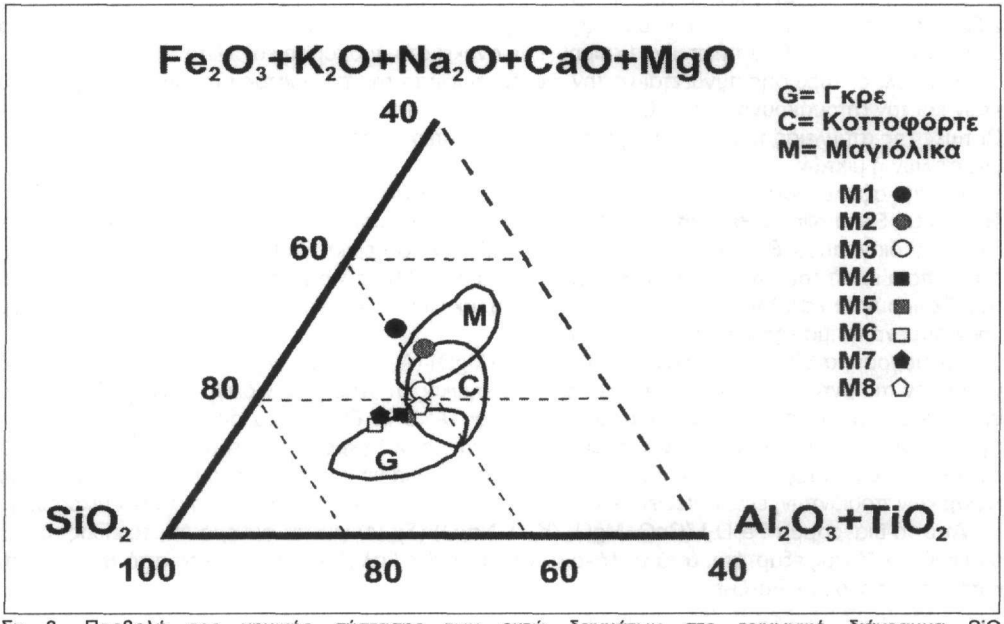
Για την αξιολόγηση των οκτώ αντιπροσωπευτικών αργιλικών δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκαν το διάγραμμα Sandrolini & Palmonari (1974) (Σχ. 2) και τα διαγράμματα Vincenzini & Fiori (1977) (Σχ. 3,4). Στο διάγραμμα SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3t (Σχ. 2), με την εξωτερική γραμμή οριοθετείται η περιοχή στην οποία εμπίπτουν τα δείγματα που θεωρούνται κατάλληλα για είδη πλινθοποιίας. Τα δείγματα που θεωρούνται κατάλληλα για είδη έγχρωμων πλακιδίων, είναι εκείνα που εμπίπτουν στο γραμμοσκιασμένο τμήμα της παραπάνω περιοχής.

Το διάγραμμα SiO_2-(Fe_2O_3t+K_2O+Na_2O+CaO+MgO)-(Al_2O_3+TiO_2) (Σχ. 3), μας επιτρέπει να κάνουμε την πιο αντιπροσωπευτική αξιολόγηση της χημικής σύστασης των δειγμάτων, γιατί λαμβάνονται υπόψη τα περισσότερα χημικά συστατικά τους. Από το διάγραμμα αυτό γίνεται φανερό ότι, προκειμένου να κατασκευαστούν κεραμικά προϊόντα τύπου "γκρε" η περιεκτικότητα της αργιλικής πρώτης ύλης σε SiO_2 πρέπει να είναι υψηλότερη απ' ότι για να κατασκευαστούν οι δύο άλλοι τύποι κεραμικών προϊόντων, ενώ η περιεκτικότητα σε υαλοποιητές πρέπει να είναι αντίστοιχα μικρότερη.

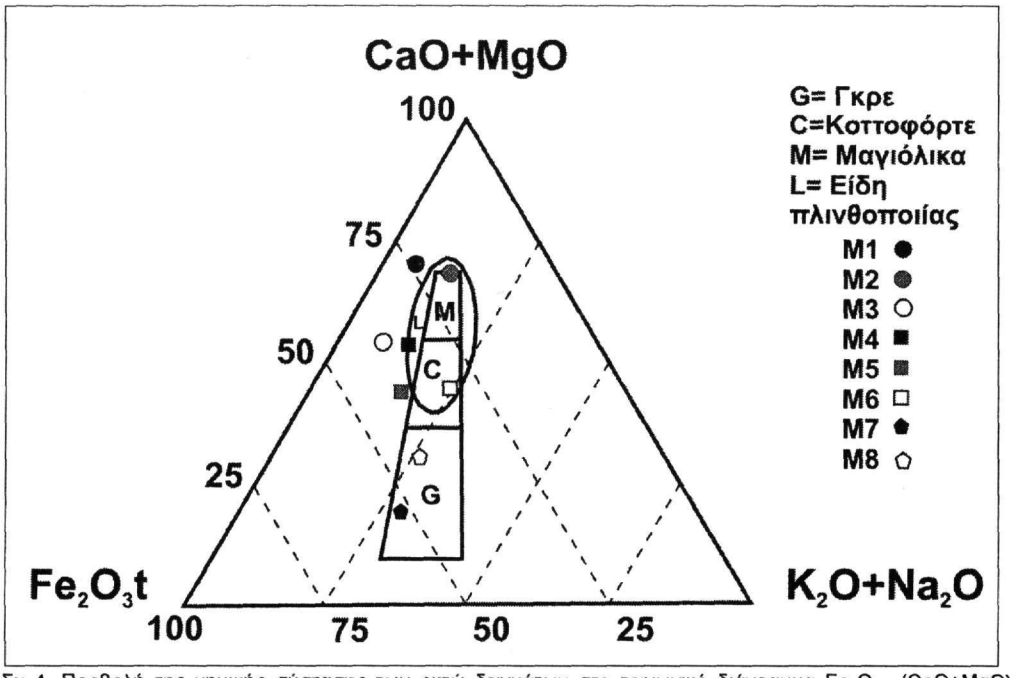
Από το διάγραμμα Fe_2O_3t-(CaO+MgO)-(K_2O+Na_2O) (Σχ. 4) γίνεται φανερό ότι, το είδος του κεραμικού προϊόντος εξαρτάται από το λόγο αλκαλικές γαίες / αλκάλια και λιγότερο από την περιεκτικότητα του πηλού σε Fe_2O_3t.



Σχ 2. Προβολή της χημικής σύστασης των οκτώ δειγμάτων στο τριγωνικό διάγραμμα SiO_2-Al_2O_3 - Fe_2O_{3t}.



Σχ 3. Προβολή της χημικής σύστασης των οκτώ δειγμάτων στο τριγωνικό διάγραμμα SiO_2-(Fe_2O_{3t}+K_2O+Na_2O+CaO+MgO)-(Al_2O_3+TiO_2).



Σχ 4. Προβολή της χημικής σύστασης των οκτώ δειγμάτων στο τριγωνικό διάγραμμα Fe_2O_{3t}- (CaO+MgO)-(K_2O+Na_2O).

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στους συγκεκριμένους πηλολιθικούς σχηματισμούς από την ορυκτολογική εξέταση προέκυψαν τα εξής:

Η μέση περιεκτικότητα των εξεταζόμενων ιζημάτων σε χαλαζία είναι ~40%. Η περιεκτικότητα αυτή είναι θετική, γιατί περιορίζει τη συρρίκνωση του κεραμικού κατά το ψήσιμο και εξασφαλίζει τη σταθερότητα του σχήματος (Buhman & Fey 1988).

Η μέση περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε αστρίους είναι ~17%. Για την παρασκευή προϊόντων τύπου "κοττοφόρτε" και "γκρε" πρέπει να ανέρχεται στο 15-20%. Αντίθετα, για την παρασκευή προϊόντων τύπου "μαγιόλικα" (φαγιεντιανά), κυμαίνεται από 5% έως 10% (Vincenzini & Fiori 1977). Γενικά, οι άστριοι συμβάλλουν στη δημιουργία υαλώδους φάσης, η οποία δρα ως συγκολλητικό υλικό.

Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε αργιλικά ορυκτά είναι ~26%. Τα ορυκτά αυτά και οι μικτές φάσεις τους προσφέρουν πλαστικότητα και αντοχή μετά από ξήρανση και συγκολλούν καλύτερα τους κόκκους της ιλύος και της άμμου. Έχει διαπιστωθεί όμως, ότι σχηματίζουν συσσωματώματα με την επίδραση της υγρασίας, επηρεάζοντας τις ιδιότητες των κεραμικών προϊόντων. Έτσι, σε υλικά πλούσια σε σμεκτίτη, χλωρίτη και μικτό ιλλίτη/σμεκτίτη πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή (Austin 1994).

Το ποσοστό του ασβεστίτη στα δείγματα είναι ~8% και του δολομίτη ~2%. Η περιεκτικότητα σε ανθρακικά ορυκτά είναι καθοριστική για το είδος του κεραμικού προϊόντος που θα κατασκευαστεί. Για την παρασκευή τύπου "γκρε" η περιεκτικότητα σε ανθρακικά δεν υπερβαίνει το 5%. Αντίθετα, για την παρασκευή κεραμικών τύπου "κοττοφόρτε" μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 5% και 15% και για τα "μαγιόλικα" (φαγιεντιανά) από 15% έως 25%.

Από τα αποτελέσματα της εργαστηριακής μελέτης συμπεραίνεται, ότι το υλικό των εξεταζόμενων δειγμάτων θα μπορούσε να θεωρηθεί κατάλληλο για την κατασκευή αδρόκοκκων κεραμικών προϊόντων και ειδών πλινθοποιίας.

Με βάση την προβολή της χημικής σύστασης των οκτώ αντιπροσωπευτικών δειγμάτων στα τριγωνικά διαγράμματα (Σχ. 2, 3, 4), προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

Οι πηλόλιθοι Μ8 και Μ2 μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως έχουν, για την παρασκευή κεραμικών προϊόντων τύπου "γκρε".

Οι πηλόλιθοι Μ6 και Μ7 θεωρούνται κατάλληλοι για την κατασκευή προϊόντων τύπου "μαγιόλικα" (φαγιεντιανά) και για υλικά πλινθοποιίας.

Οι πηλόλιθοι Μ3 και Μ4 μπορεί να χρησιμοποιηθούν για υλικά πλινθοποιίας, με μικρή βελτιστοποίηση της περιεκτικότητάς τους σε αλκάλια.

Ο πηλόλιθος Μ5, με μικρή βελτιστοποίηση στα αλκάλια, είναι κατάλληλος για την παρασκευή κεραμικών προϊόντων τύπου "κοττοφόρτε".

Ο πηλόλιθος Μ1 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή προϊόντων πλινθοποιίας με βελτιστοποίηση, στα οξείδια Fe.

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι, οι πηλοί των Νομών Θεσσαλονίκης και Χαλκιδικής θα μπορούσαν να δοκιμαστούν ως έχουν ή με κατάλληλες βελτιστοποιήσεις για την κατασκευή ορισμένων τύπων κεραμικών προϊόντων όπως τα είδη "πλινθοποιίας", "μαγιόλικα", "κοττοφόρτε" και "γκρε".

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Κατερινόπουλος Α. & Σταματάκης Μ. 1995. Εφαρμοσμένη Ορυκτολογία – Πετρολογία. Τα βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα και οι χρήσεις τους. Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 311σ.

Μουντράκης Δ. 1985. Γεωλογία της Ελλάδας. University Studio Press, Θεσσαλονίκη, 207σ.

Ναγκούλης Θ. & Λουπασάκης Κ. 2001. Υδρολογικό καθεστώς της πεδινής ζώνης της λεκάνης του Ανθεμούντα. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 34/5, 1859-1868.

Περράκη Θ. & Ορφανουδάκη Α. 1996. Αξιολόγηση πηλών, ως προς την καταλληλότητά τους για την κατασκευή κεραμικών προϊόντων, με βάση τη χημική τους σύσταση. Ορυκτός Πλούτος, 100, 15-24.

Συρίδης Γ. 1990. Λιθοστρωματογραφική, βιοστρωματογραφική και παλαιογεωγραφική μελέτη των Νεογενών-Τεταρτογενών ιζηματογενών σχηματισμών της Χερσονήσου Χαλκιδικής. Διδακτορική διατριβή. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 281σ.

Austin G. 1994. Adobe and Similar Materials. In: Industrial Minerals and Rocks, 6th ed., D. D. Carr, (ed.) Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, 279-286.

Buhman M. & Fey V. 1988. The mineralogy of four heaving clays. Applied Clay Science. Vol. 3, No. 3, 219-236.

Hollerl N. & Sikalidis C. 1993. Dry Technology – A plant Solution for Calcium Carbonate inclusions and for fast-firing Clays for Bricks. Proc. 9th CERP, Int. Ceramic Congr. Research for Production, ICS, Rimini.

Hower J., Eslinger E.V., Hower M.E. & Perry E.A. 1976. The mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments. Geol. Soc. Amer. Bull., 87, 727-757.

Jackson M.L. 1974. Soil chemical analysis. Advanced course, 2nd ed. Madison, Wisconsin, 690p.

Konta J. 1973. Rheological properties of Czechoslovak clays. A.I.P.E.A.

Kromer H. 1981. Mineralogical and technological characteristics of ceramic clays. Staal. Forschungsinstitut fur Angewandte Mineralogie, W. Germany, 323p.

Moore D.M. & Reynolds R.C.Jr. 1997. X – Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2nd ed. Oxford Univ. Press, New York, 378p.

Sandrolini F. & Palmonari C. 1974. Variazioni strutturali e dimensionali durante la cottura di argille italiane per materiali da costruzione. La Ceramica, 17, 6-11.

Vincenzini P. & Fiori C. 1977. Caratteristiche naturali di argille italiane e correlazione con le proprieta tecnologiche dei prodotti da esse ottenibilli. Ceramurgia, 7, 119-134.

EVALUATION OF MUDSTONE FORMATIONS AND THEIR SUITABILITY FOR CERAMICS PRODUCTION

Kastrinaki A., Tsirambides A., Michailidis K., & Trontsios G.
Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24, Thessaloniki, katkas@geo.auth.gr, ananias@geo.auth.gr, trontzos@geo.auth.gr

Mudstone formations samples from the Thessaloniki and Chalkidiki prefectures are investigated, in respect to their suitability as raw materials for the ceramic industry.

In particular, the investigation concerned the determination of the mineralogical and chemical composition of the studied sample. Quartz and feldspars are the major mineralogical constituents, whereas micas, clay minerals and carbonates were detected in various amounts, follow. The samples are evaluated, concerning their suitability for ceramics production, namely majiolica, cottoforte, gre and bricks, on the basis of their chemical composition and in accordance to SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3t, SiO_2-(Fe_2O_3t+K_2O+Na_2O+CaO+MgO)-(Al_2O_3+TiO_2) and Fe_2O_3t-(CaO+MgO)-(K_2O+Na_2O) triangular diagrams.

The general conclusion is that, most of the studied materials are unsuitable for high quality ceramics products. By contrast, some of them could be tested for the production of bricks and roofing tiles.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΒΙΟΓΕΝΩΝ ΑΒΣΕΣΤΟΛΙΘΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΧΑΙΡΕΘΙΑΝΑ ΤΗΣ ΔΥΤΙΚΗΣ ΚΡΗΤΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΑΥΛΙΚΗΣ ΑΣΒΕΣΤΟΥ

Μαρκόπουλος Θ., Τριανταφύλλου Γ., και Μανούτσογλου Ε.
Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης 73133 Χανιά, markopou@mred.tuc.gr, gtriant@mred.tuc.gr, emanout@mred.tuc.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Βιογενείς ασβεστόλιθοι από την περιοχή Χαιρεθιανά, Καστελίου Δ. Κρήτης αξιολογήθηκαν ως προς την καταλληλότητά τους για παρασκευή υδραυλικής ασβέστου. Δείγματα πετρωμάτων από τρεις διαφορετικούς ορίζοντες εξετάστηκαν ορυκτολογικά με περιθλασιμετρία ακτίνων – Χ (XRD), οπτική και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και χημικά με φασματοσκοπία ακτίνων – Χ φθορισμού (XRF) και με ασβεστιμετρία. Η ανάλυση των αρχικών δειγμάτων έδειξε ότι αυτά έχουν περιεκτικότητα σε ασβεστίτη που κυμαίνεται από 80% έως 84% και σε μικρότερες αναλογίες περιέχουν ιλλίτη, χαλαζία, αλβίτη και γκαιτίτη. Αντιπροσωπευτικά δείγματα συγκεκριμένης κοκκομετρίας από τους διαφορετικούς ορίζοντες, χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή υδραυλικής ασβέστου μετά από έψηση για χρονικό διάστημα δώδεκα ωρών σε θερμοκρασία 900°C. Η ανάλυση των προϊόντων έψησης έδειξε ότι οι φάσεις που σχηματίστηκαν είναι κυρίως λαρνίτης, πορτλανδίτης, οξείδιο του ασβεστίου και σε μικρότερες αναλογίες απαντώνται χαλαζίας και αιματίτης. Η παρουσία της ασβεστοπυριτικής φάσης είναι σε όλα τα δείγματα σε ικανοποιητικά ποσοστά και δικαιολογείται από την ύπαρξη διατόμων και σπογγοβελονών που αποτελούνται από άμορφο διοξείδιο του πυριτίου, στο αρχικό πέτρωμα. Σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα για τις δομικές ασβέστους, τα προϊόντα έψησης των πετρωμάτων των τριών οριζόντων χαρακτηρίζονται ως υδραυλικές άσβεστοι χαμηλής, μέσης και υψηλής δραστικότητας.

Ι ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η χρήση υδραυλικής ασβέστου για παρασκευή κονιαμάτων είναι γνωστή από την αρχαιότητα. Οι κονίες της υδραυλικής ασβέστου έχουν το πλεονέκτημα σε σύγκριση με την αερική άσβεστο να ενυδατώνονται και να στερεοποιούνται παρουσία νερού, δημιουργώντας ασβεστοπυριτικές ενώσεις που λειτουργούν ως φυσικό τσιμέντο. Προϋπόθεση για τη δημιουργία των ασβεστοπυριτικών φάσεων κατά την έψηση σε χαμηλές θερμοκρασίες, είναι η ύπαρξη ασβεστίτη και άμορφου διοξειδίου του πυριτίου. Επειδή οι περισσότερες αρχαιολογικές υπηρεσίες της Ευρώπης έχουν απαγορεύσει τη χρήση βιομηχανικού τσιμέντου σε εργασίες συντήρησης – αναστήλωσης και επειδή στην Ελλάδα δεν παράγεται υδραυλική άσβεστος, διερευνούμε τα τελευταία χρόνια την καταλληλότητα των οργανογενών ασβεστολίθων της Κρήτης για παρασκευή υδραυλικής ασβέστου.

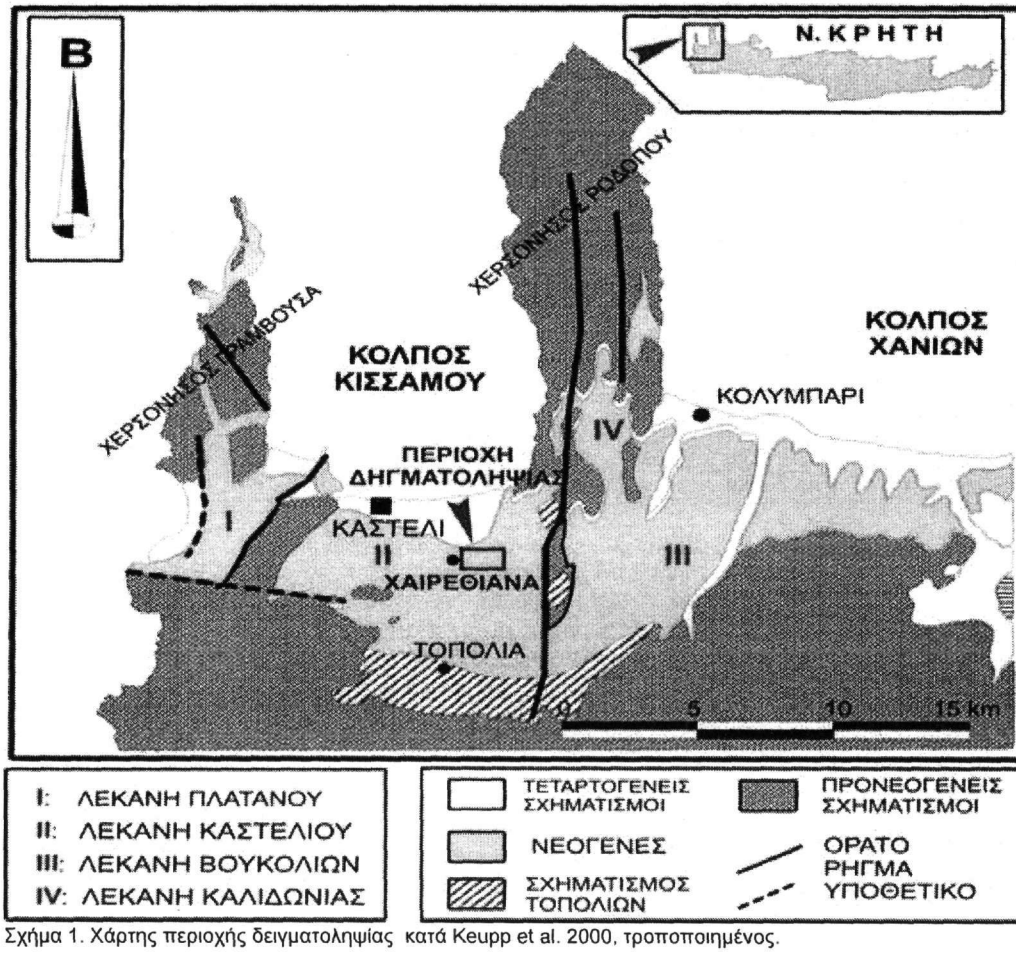
Οι πρώτες ύλες παραγωγής υδραυλικής ασβέστου και φυσικού τσιμέντου είναι ασβεστόλιθοι στους οποίους συνυπάρχουν αφενός ανθρακικό ασβέστιο και αφετέρου άργιλοι ή άμορφο διοξείδιο του πυριτίου σε ποσοστό από 15 έως 35%. Η βασική διαφορά στην παραγωγή μιας υδραυλικής ασβέστου και ενός τσιμέντου πόρτλαντ είναι η θερμοκρασία έψησης (Callebaut et al. 2001). Κατά την έψηση ενός ασβεστόλιθου που περιέχει αργίλους ή άμορφο διοξείδιο του πυριτίου, οι άργιλοι καταστρέφονται σε θερμοκρασίες έως 600°C, ενώ στο θερμοκρασιακό εύρος από 950 έως 1250°C δημιουργούνται με το οξείδιο του ασβεστίου, ασβεστοπυριτικές και ασβεστοαργιλικές φάσεις. Στο τσιμέντο πόρτλαντ, που παράγεται από έψηση ασβεστολίθων και αργιλικών προσμίξεων σε θερμοκρασίες πάνω από 1400°C, κατά την περίτηξη δημιουργείται το κλίνκερ. Οι υδραυλικές φάσεις των ανωτέρω δυο προϊόντων διαφέρουν, γιατί ο λαρνίτης (C_2S) είναι η κύρια φάση ενός φυσικού τσιμέντου, ενώ στο βιομηχανικό τσιμέντο η κύρια φάση είναι ο αλίτης (C_3S), (Lea, 1976). Επιπλέον, σε

μια υδραυλική άσβεστο υπάρχει περίσσεια οξειδίου του ασβεστίου το οποίο μετατρέπεται σε πορτλανδίτη, $Ca(OH)_2$.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Στην περιοχή της νεογενούς λεκάνης του Καστελίου Δυτικής Κρήτης (Σχ. 1), εμφανίζονται θαλάσσια ιζηματογενή πετρώματα όπως υποκίτρινες μάργες, μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι, ψαμμίτες και ψαμμιτικές μάργες σε εναλλαγές, τα οποία και σχηματίζουν πάγκους πάχους δεκάδων εκατοστών έως μερικών μέτρων.

Τα ιζηματογενή πετρώματα της ακολουθίας αυτής, μέγιστου πάχους 80 μέτρων, έχουν χρονολογηθεί με τη βοήθεια νανοαπολιθωμάτων. Η ηλικία που προσδιορίστηκε είναι Ανώτερο Τορτόνιο – Κατώτερο Μεσσήνιο. Παρά τη Μεσσήνια ηλικία στο μεγαλύτερο τμήμα της ακολουθίας, λείπουν εμφανίσεις γύψου. Συγκρίσεις με βιο- και λιθοστρωματογραφικές στήλες επιτρέπουν την τοποθέτηση των ασβεστολιθικών οριζόντων στο Κατώτερο Μεσσήνιο. Λιθοστρωματογραφικά εμφανίζονται ως τμήμα της «μεταβατικής φάσης απόθεσης» κλείνοντας ιζηματολογικούς κύκλους απόθεσης κρηπίδας, με περιοδική ταπείνωση της στάθμης της θάλασσας (Keupp et al. 2000). Στην παρούσα εργασία αξιολογήθηκε μια βιοκλαστική ασβεστολιθική ακολουθία. Δείγματα βιοκλαστικών ασβεστολίθων, οι οποίοι λόγω του ποσοστού των σπογγοβελονών που περιέχουν, μπορούν να χαρακτηριστούν σαν σπογγολιθικοί βιοκλαστικοί ασβεστόλιθοι, συλλέχθηκαν από τρεις διαφορετικούς ορίζοντες πλησίον του χωριού Χαιρεθιανά.



Σχήμα 1. Χάρτης περιοχής δειγματοληψίας κατά Keupp et al. 2000, τροποποιημένος.

3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Για τον ορυκτολογικό προσδιορισμό των φάσεων των πρώτων υλών αλλά και των τελικών προϊόντων, χρησιμοποιήθηκαν αναλυτικές τεχνικές όπως, περιθλασιμετρία ακτίνων – Χ (XRD) με περιθλασίμετρο κόνεως τύπου Siemens 500, οπτική και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) με μικροσκόπιο τύπου JEOL 5400 εφοδιασμένο με φασματόμετρο διασκορπιζόμενης ενέργειας (EDS). Για τον προσδιορισμό του χημισμού χρησιμοποιήθηκε μονάδα φασματοσκοπίας ακτίνων – Χ φθορισμού (XRF) τύπου SRS 303 της εταιρίας Siemens και ασβεστίμετρο τύπου Dietrich Frühling. Για την παραγωγή της υδραυλικής ασβέστου χρησιμοποιήθηκαν εργαστηριακοί κλίβανοι με δυνατότητα αυτόματου προγραμματισμού και αύξησης της θερμοκρασίας έως τους 1200°C. Ο ποιοτικός προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων έγινε με τη χρήση του λογισμικού Diffrac Plus της εταιρίας Brucker και το Powder Diffraction File, ενώ ο ποσοτικός με το λογισμικό Siroquant 2002 που βασίζεται σε αλγόριθμο ανάλυσης Rietveld.

Τα δείγματα που συλλέχθηκαν από τους τρεις διαφορετικούς ορίζοντες (Χ1, Χ2, Χ3, ποσότητα 5 kg ανά δείγμα), θραύστηκαν και μετά από κοσκίνηση χρησιμοποιήθηκε, το μεν λεπτόκοκκο κλάσμα για τις αναλύσεις XRD, XRF, SEM, και ασβεστιμετρίας, ενώ το κλάσμα (-19, + 13,3 mm) χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων έψησης.

3.1 Αποτελέσματα αξιολόγησης πρώτων υλών

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων – Χ και τη μελέτη των λεπτών τομών στο πολωτικό μικροσκόπιο τα ορυκτά που προσδιορίστηκαν στα δείγματα των πρώτων υλών, σε φθίνουσα αναλογία είναι: ασβεστίτης, ιλλίτης, χαλαζίας, αλβίτης και γκαιτίτης. Στο δείγμα Χ3 ανιχνεύθηκαν όλα τα παραπάνω πλην του γκαιτίτη. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών με το λογισμικό Siroquant 2002 έδειξε ότι η περιεκτικότητα σε ασβεστίτη κυμαίνεται από 80% έως 84% στα τρία δείγματα. Οι περιεκτικότητες σε ιλλίτη κυμαίνονται από 9% έως 12%, σε χαλαζία 5% έως 7% και οι περιεκτικότητες σε αλβίτη και γκαιτίτη βρίσκονται στα όρια ανιχνευσιμότητας (Πιν. 1). Δεν προσδιορίστηκε γύψος, ορυκτό που είναι ανεπιθύμητο για την παραγωγή υδραυλικής ασβέστου.

Πίνακας 1. Ποσοτικός (κ.β%) προσδιορισμός των ορυκτών φάσεω των πρώτων υλών, που αναλύθηκαν.

% ΟΡΥΚΤΗ ΦΑΣΗ	ΔΕΙΓΜΑ		
	Χ1	Χ2	Χ3
Ασβεστίτης	83,70	79,20	79,80
Ιλλίτης	9,60	12,40	11,40
Χαλαζίας	5,00	5,90	6,80
Αλβίτης	1,30	1,40	2,10
Γκαιτίτης	0,40	1,10	-

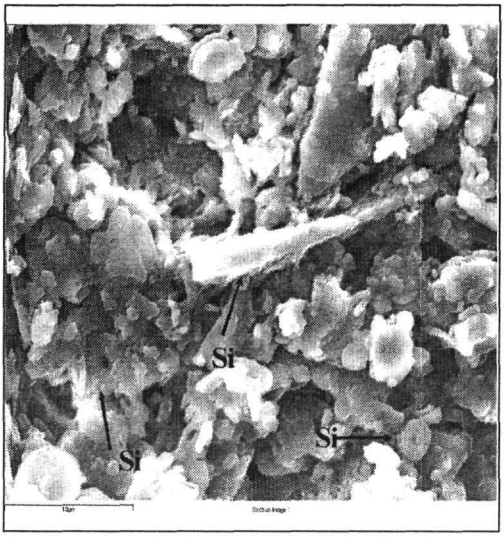
Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 2. Το SiO_2 κυμαίνεται από 16,07% έως 22,18% κ.β. και αντίστοιχα το CaO από 42,55% έως 36,33% κ.β.. Οι παραπάνω αναλογίες πληρούν τις προϋποθέσεις καταλληλότητας ασβεστολίθων για παραγωγή υδραυλικής ασβέστου, καθώς η σωστή αναλογία CaO/SiO_2 είναι καθοριστικής σημασίας (Phillips and Muan 1959). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Μαρκόπουλος & Περδικάτσης (2003), διατομιτικές γαίες που περιέχουν άμορφο διοξείδιο του πυριτίου σε ποσοστά από 40% έως 60%, κρίνονται ακατάλληλες για παραγωγή υδραυλικής ασβέστου δεδομένου ότι κατά την έψηση σε θερμοκρασίες από 800 έως 1100° C, δε δημιουργείται πυριτικό διασβέστιο (λαρνίτης), αλλά βολλαστονίτης.

Το Al_2O_3 κυμαίνεται από 3,51% έως 4,83 % κ.β., ενώ τα ποσοστά των υπόλοιπων οξειδίων είναι σε πολύ μικρότερα ποσοστά. Τα αποτελέσματα της ασβεστιμετρίας έδειξαν μικρότερα ποσοστά ασβεστίτη από αυτά του ποσοτικού προσδιορισμού των ορυκτών φάσεων (65% έως 75 %). Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού λαμβάνει υπόψη μόνο τις κρυσταλλικές φάσεις και όχι τις άμορφες.

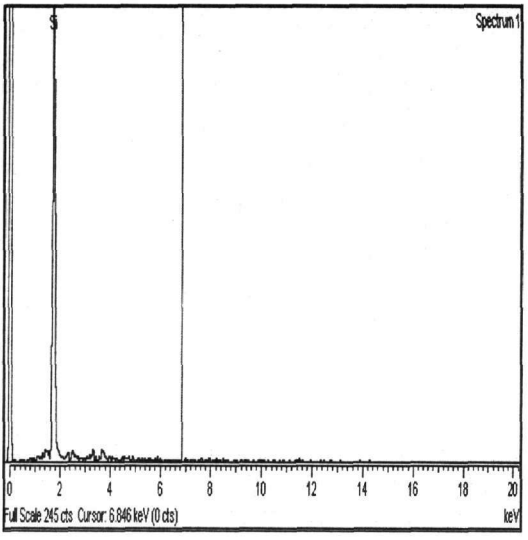
Πίνακας 2. Χημικές (κ.β%) αναλύσεις των ασβεστολιθικών πρώτων υλών.

Δείγμα	X1	X2	X3
SiO_2	16,07	21,22	22,18
Al_2O_3	3,51	4,83	4,82
Fe_2O_3	1,80	2,59	0,99
MnO	0,27	0,14	0,27
MgO	1,51	2,00	1,83
CaO	42,55	37,36	36,33
Na_2O	0,50	0,58	0,61
K_2O	0,93	1,50	1,60
LOI	33,01	29,48	30,20
Σύνολο	100,15	99,70	99,93
		ΑΣΒΕΣΤΙΜΕΤΡΙΑ	
$CaCO_3$	75,85	69,26	65,64
CO_2	33,37	30,47	28,83

Η μελέτη των βιοκλαστικών ασβεστολίθων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έδειξε την παρουσία σπογγοβελονών και κελυφών διατόμων (Εικ. 1), που αποτελούνται από διοξείδιο του πυριτίου (Εικ. 2).



Εικόνα 1. Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, όπου διακρίνονται βελόνα πυριτιόσπογγου και κελύφη διατόμων στο βιοκλαστκό ασβεστόλιθο.



Εικόνα 2. Σημειακή στοιχειακή ανάλυση (EDS), πυριτιόσπογγου που αποτελείται μόνο από πυρίτιο.

3.2 Αποτελέσματα αξιολόγησης προϊόντων έψησης

Για τα πειράματα έψησης χρησιμοποιήθηκαν ψηφίδες του κλάσματος (-19, + 13,20) mm. Η θερμοκρασία έψησης ήταν 900°C και η διάρκεια 12 ώρες σε προθερμασμένο εργαστηριακό κλίβανο (Ashurt, 1997). Μετά την έψηση, τα δείγματα X1, X2 και X3 τοποθετήθηκαν σε θάλαμο ελεγχόμενης υγρασίας για χρονικό διάστημα σαράντα ημερών, προκειμένου να επέλθει η σβέση τους. Ήδη από τις πρώτες μέρες αέριας ενυδάτωσης (σβέσης), παρατηρήθηκε διόγκωση και θρυμματισμός των προϊόντων της έψησης.

Οι αναλύσεις των προϊόντων με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων – Χ, έδειξαν ότι σε όλα τα δείγματα επήλθε πλήρης αποσύνθεση του ασβεστίτη. Οι φάσεις που προσδιορίστηκαν είναι το οξείδιο του ασβεστίου (CaO), το υδροξείδιο του ασβεστίου ($Ca(OH)_2$) ή πορτλανδίτης, η ασβεστοπυριτική φάση του λαρνίτη (C_2S) και μικρά ποσοστά χαλαζία. Στα δείγματα Χ1 και Χ2 προσδιορίστηκε ποσότητα αιματίτη. Τα αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης παρουσιάζονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 3. Ποσοτικός (κ.β.%) προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων που ανιχνεύθηκαν στα προϊόντα έψησης.

% ΦΑΣΗ	ΔΕΙΓΜΑ		
	Χ1	Χ2	Χ3
C_2S	24,70	58,30	37,50
$Ca(OH)_2$	61,80	27,40	48,3
CaO	4,30	3,30	5,90
Fe_2O_3	6,90	7,10	-
SiO_2	2,30	4,00	8,20

Από την ανάλυση του πίνακα προκύπτει ότι τα ποσοστά του λαρνίτη κυμαίνονται από 24,70% έως 58,30% κ.β. και η περιεκτικότητα σε πορτλανδίτη από 27,40% έως 61,80% κ.β.. Η ασβεστοπυριτική φάση του λαρνίτη προήλθε από την αντίδραση ποσότητας του CaO που προέκυψε από τη διάσπαση του ασβεστίτη κατά την έψηση, με το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου που υπάρχει στους βιοκλαστικούς ασβεστόλιθους με τη μορφή πυριτιόσπογγων και διατόμων ή και τη διάσπαση του ιλλίτη. Το ποσοστό του οξειδίου του ασβεστίου που δεν μετατράπηκε σε πορτλανδίτη έπειτα από τη διαδικασία της αέριας σβέσης, είναι μικρό και κυμαίνεται από 3,30 έως 5,90%κ.β.. Αξιοσημείωτη είναι και η παρουσία της φάσης του αιματίτη σε ποσοστό της τάξης του 7% στα δείγματα Χ1 και Χ2. Ο προσδιορισθείς αιματίτης είναι προϊόν μετατροπής του γκαιτίτη που υπήρχε στην πρώτη ύλη. Ο γκαιτίτης είναι σύνηθες σιδηρούχο ορυκτό σε νεογενή ιζηματογενή πετρώματα. Κατά τη διαγένεση μπορεί να μετατραπεί σε αιματίτη (Goss, 1987). Μετά την αποσύνθεση του γκαιτίτη σε θερμοκρασίες από 25 έως 800°C δημιουργείται η φάση του πρωτοαιματίτη και στη συνέχεια με την αύξηση της θερμοκρασίας ο αιματίτης (Gualtieri and Venturelli 1999).

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων, που αφορούν το χαρακτηρισμό των πρώτων υλών και τη διαδικασία παραγωγής υδραυλικής ασβέστου, προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Ο θρυμματισμός της πρώτης ύλης γίνεται σχετικά εύκολα (λόγω του πρωίμου διαγενετικού σταδίου δημιουργίας των ασβεστόλιθων), με αποτέλεσμα να μη χρειάζεται να δαπανηθεί μεγάλη ποσότητα ενέργειας για τη διαδικασία αυτή. Το γεγονός αυτό είναι πολύ σημαντικό, γιατί μειώνει το κόστος παραγωγής για τη δημιουργία της υδραυλικής ασβέστου.
- Οι βιοκλαστικοί ασβεστόλιθοι που εξετάστηκαν περιέχουν ικανοποιητικά ποσοστά τόσο σε διοξείδιο του πυριτίου, όσο και σε οξείδιο του ασβεστίου για την παραγωγή υδραυλικής ασβέστου.
- Η αντίδραση του βιοκλαστικού ασβεστόλιθου για την παραγωγή υδραυλικής ασβέστου γίνεται σε θερμοκρασία παρόμοια με αυτή που απαιτείται για την παραγωγή άνυδρης ασβέστου και σημαντικά χαμηλότερη από εκείνη της παραγωγής τσιμέντου πόρτλαντ. Επίσης, η μετατροπή του οξειδίου του ασβεστίου σε πορτλανδίτη ήταν σχεδόν ολοκληρωτική, αν και έγινε με αέρια σβέση των προϊόντων έψησης, γεγονός που φανερώνει την ενεργότητα της υδραυλικής κονίας.
- Σύμφωνα με τις αντίστοιχες ευρωπαϊκές προδιαγραφές (EN 459 -1), τα προϊόντα έψησης των πετρωμάτων και των τριών οριζόντων χαρακτηρίζονται ως υδραυλικές άσβεστοι χαμηλής (Χ1), μέσης (Χ3) και υψηλής (Χ2) δραστικότητας.

Επομένως και τα τρία προϊόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συνδετικές κονίες για παρασκευή κονιαμάτων διαφόρων χρήσεων και ιδιαίτερα σε επεμβάσεις συντήρησης μνημείων.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Μαρκόπουλος Θ. & Περδικάτσης Β. 2003. Ειδικά κονιάματα – σκυροδέματα με «φυσικό τσιμέντο». 14° Συνέδριο Σκυροδέματος. Βιβλίο Εισηγήσεων Τόμος β', 67-77.

Ashurt J. 1997. The Technology and Use of Hydraulic Lime. Article reproduced from the Building Conservation Directory. www.biuldingconservation.com/articles/lime/hylime.html

Callebaut K., Elsen J., Balen K., Viaene W. 2001. Nineteenth century restoration mortars in the Saint Michael's Church (Leuven, Belgium) Natural hydraulic lime or cement? Cement and Concrete Research, 31, 397-403.

Goss C.J. 1987. The kinetics and reaction mechanism of the goethite to hematite transformation. Mineral. Magazine, 51, 437 – 451.

Gualtieri A. & Venturelli P. 1999. In situ study of the goethite-hematite transformation by real time synchrotron powder diffraction. Am. Miner., 84, 895 – 904.

Keupp H., Bellas S., Frydas D. & Bartholdy J. 2000. Neogene development of the sedimentary basins of NW Crete island, Chania Prefecture, South Aegean Arc System (Greece). Berliner geowiss. Abh., 3 – 117.

Lea F.M. 1976. The Chemistry of Cement and Concrete. Edward Arnold, London, 750p.

Phillips B. & Muan A.J. 1959. CaO – SiO_2 System. J. Am. Ceramic Society, 42, (9), pp. 114.

ABSTRACT

EVALUATION OF BIOGENIC LIMESTONES FROM HERETHIANA AREA IN WESTERN CRETE FOR HYDRAULIC LIME PRODUCTION

Markopoulos Th., Triantafyllou G., and Manutsoglu E.

Laboratory of Petrology and Economic Geology, Dept. of Mineral Resources Engineering, Technical University of Crete, 73133, Chania, markopou@mred.tuc.gr, gtriant@mred.tuc.gr, emanout@mred.tuc.gr

Biogenic limestones from the area of Herethiana, Western Crete, have been examined in order to evaluate their properties as hydraulic lime raw materials. Samples of three different horizons, X1, X2, and X3 have been investigated using X –ray diffraction (XRD), X – ray fluorescence spectroscopy (XRF), optical and scanning electron microscopy (SEM) and calcimetry analyses. According to the XRD analyses the main component is calcite variying between 80% and 84%. Illite, quartz, albite and goethite are also present in minor amounts. Representative samples, with a particular grain size of the different horizons, were burned at 900°C for 12 hours, to produce hydraulic lime. The analysis of the calcined products showed that larnite, portlandite and lime appear in all samples. Quartz and hematite are also present in minor amounts. The abundance of amorphous silica in the form of silica sponges and diatoms offers the necessary active silica to form, together with an appropriate portion of free lime, the calcium-silicate phase, which is present in all samples in adequate percentages. According to the European standards of the building limes the calcined products of the materials of the three different horizons can be classified as feebly, moderate and eminently hydraulic limes.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσσαλονίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΕΥΡΥΤΕΡΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΤΗΣ ΚΟΖΑΝΗΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΗΝ ΥΑΛΟΥΡΓΙΑ, ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΟΞΙΝΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΚΑΙ ΣΤΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ

Νταγκουνακη Κ.[1] , Κασώλη-Φουρναράκη Α.[1], Τσιραμπίδης Α.[1], και Σικαλίδης Κ. [2]

[1] *Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη, dagunaki@geo.auth.gr, kassoli@geo.auth.gr, ananias@geo.auth.gr*

[2] *Τομέας Χημείας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη, sikalidi@eng.auth.gr*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή εξετάζεται η δυνατότητα αξιοποίησης ανθρακικών πετρωμάτων από την ευρύτερη περιοχή της Κοζάνης με βάση τα ορυκτολογικά, χημικά και τεχνολογικά χαρακτηριστικά τους. Τα πετρώματα αυτά ανήκουν στην Πελαγονική ζώνη και αντιπροσωπεύονται κυρίως από καθαρούς ασβεστόλιθους με ολιγάριθμες εμφανίσεις δολομιτών και δολομιτικών ασβεστόλιθων. Εξετάστηκαν το αδιάλυτο υπόλειμμά τους, η οργανική ύλη που περιέχουν και η λευκότητά τους καθώς επίσης και η ορυκτολογική και χημική τους σύσταση έτσι ώστε να διαπιστωθεί αν πληρούν συγκεκριμένες προδιαγραφές για χρήση τους σε ορισμένες βιομηχανικές εφαρμογές. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο δολομιτικός σχηματισμός του Βερμίου είναι κατάλληλος για την κατασκευή υαλοπινάκων, ενώ οι ασβεστολιθικοί σχηματισμοί της Σιάτιστας και του Βούρινου καθώς και ο δολομιτικός σχηματισμός του Βερμίου αποτελούν κατάλληλες πρώτες ύλες για την κατασκευή άχρωμων φιαλών. Όσον αφορά τη μεταλλουργία, οι ασβεστολιθικοί σχηματισμοί της Σιάτιστας και οι δολομιτικοί σχηματισμοί του Βερμίου και της Κοζάνης είναι κατάλληλοι να χρησιμοποιηθούν σε μεταλλουργικούς κλιβάνους τήξης ως ρευστοποιητές με σκοπό να σχηματίσουν σκωρία με τα όξινα συστατικά του μεταλλεύματος, ενώ οι ασβεστολιθικοί σχηματισμοί της Σιάτιστας, της Κοζάνης και του Βούρινου και οι δολομιτικοί σχηματισμοί του Βερμίου και της Κοζάνης είναι κατάλληλοι για τις εγκαταστάσεις συμπύκνωσης ως μέσων ροής. Τέλος, μόνο ο ασβεστολιθικός σχηματισμός της Σιάτιστας είναι κατάλληλος για τη δέσμευση SO_3 από τα όξινα αέρια καμινάδας (DFG), αφού μόνο αυτός πληρεί τις χημικές προϋποθέσεις και τους περιορισμούς ως προς τη λευκότητα.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ανθρακικά πετρώματα, στα οποία περιλαμβάνονται οι ασβεστόλιθοι, τα μάρμαρα και οι δολομίτες, είναι εξαιρετικά σημαντικοί φυσικοί πόροι με ευρύτητα εφαρμογών, γι'αυτό τοποθετούνται ανάμεσα στις σπουδαιότερες πρώτες ύλες. Τα ανθρακικά πετρώματα βρίσκουν ποικίλες βιομηχανικές εφαρμογές, συνήθως μετά από μηχανική ή/και χημική κατεργασία, με κύρια αυτή της παραγωγής αδρανών υλικών, σκυροδέματος και άλλων δομικών υλικών, προσφέροντας αντοχή και σκληρότητα, ιδανικό σχήμα κόκκων και αντίσταση στην αποσάθρωση. Οι ασβεστόλιθοι μαζί με τα μάρμαρα χρησιμοποιούνται ως διακοσμητικά πετρώματα, επειδή επιδεικνύουν ιδανικά φυσικομηχανικά χαρακτηριστικά και ιδιαίτερη αισθητική εμφάνιση. Επιπρόσθετα, σημαντικές ποσότητες ασβεστόλιθου χρησιμοποιούνται στην ανάκτηση μετάλλων, στην απομάκρυνση όξινων αερίων και ως πληρωτικά (fillers) και απλωτικά (extenders) υλικά σε ποικίλα βιομηχανικά προϊόντα (π.χ. χαρτί, χρώματα, γυαλί, πλαστικά, κ.ά.) (Boynton, 1980, Πενταράκης, 1981, Laskaridis, 1994, Oates, 1998, Tsirambides, 2001). Ο δολομίτης αποτελεί την πρώτη ύλη για την παραγωγή του MgO και είναι απαραίτητος σε κράματα, χρώματα και κατεργασμένα προϊόντα. Χρησιμοποιείται για την αποθείωση του σιδήρου και του χάλυβα, στην κατασκευή ειδικών τσιμέντων, πυρίμαχων και φαρμακευτικών προϊόντων, βιομηχανία γυαλιού, λιπάσματα, κ.ά. Χρησιμοποιείται και στη χημική βιομηχανία για την παραγωγή $Mg(OH)_2$ και χημικού $MgCO_3$. Τα ανθρακικά πετρώματα συχνά περιέχουν προσμίξεις οι οποίες, ανάλογα με τη συχνότητα των εμφανίσεών τους και τη συνεισφορά τους μέσα στο πέτρω-

μα, μπορούν να επηρεάσουν την εξόρυξή τους (Anani, 1984, Κατερινόπουλος και Σταματάκης, 1995, Τσιραμπίδης, 1996).

Η Ελλάδα είναι μια χώρα που δομείται σε μεγάλο ποσοστό από ανθρακικά πετρώματα. Έχοντας ετήσια παραγωγή μαρμάρου ίση περίπου με 2 εκατ. τόνους κατέχει την τρίτη θέση στην Ευρωπαϊκή Ένωση και την όγδοη στον κόσμο. Εκτιμάται πως τα αποθέματα των δολομιτών στην Ελλάδα είναι περίπου 10 εκατ. τόνοι ενώ τα αποθέματα των ασβεστόλιθων και μαρμάρων είναι πρακτικά απεριόριστα (Laskaridis, 1994, Τσιραμπίδης, 1996).

Σε αυτή την εργασία, μερικοί από τους πιο σημαντικούς ανθρακικούς σχηματισμούς από τη ΒΔ Μακεδονία (ευρύτερη περιοχή της Κοζάνης) εξετάζονται ορυκτολογικά, χημικά και τεχνολογικά με σκοπό να καθοριστεί η δυνατότητα αξιοποίησής τους σε συγκεκριμένες βιομηχανικές χρήσεις όπως στην υαλουργία, στη δέσμευση SO_3 από τα όξινα αέρια καμινάδας (DFG) και στη μεταλλουργία. Πρέπει να σημειωθεί πως τα ανθρακικά πετρώματα της Κοζάνης έχουν προκαλέσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών τα τελευταία χρόνια (Laskaridis, 1994, Λασκαρίδης, 1989, 1996, 2000, Νταγκουνάκη, 2001, Dagounaki et al, 2004).

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

Γεωτεκτονικά, η ευρύτερη περιοχή της Κοζάνης ανήκει στην Πελαγονική ζώνη. Το Προ-Λιθανθρακοφόρο κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο της Πελαγονικής περιλαμβάνει μια σειρά μεταμορφωμένων πετρωμάτων στα οποία διεισδύουν σε αρκετά σημεία μεγάλες μάζες γρανιτών ηλικίας Άνω Λιθανθρακοφόρου. Δύο διαφορετικά ανθρακικά καλύμματα αποτέθηκαν στα περιθώρια ανατολικά και δυτικά της Πελαγονικής ζώνης κατά το Τριαδικό-Ιουρασικό. Το κάλυμμα του ανατολικού περιθωρίου είναι μια πελαγική ανθρακική ακολουθία επωθημένη πάνω στο κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο κατά το Ανώτερο Ιουρασικό-Κατώτερο Κρητιδικό. Η αυτόχθονη ανθρακική πελαγική ακολουθία του δυτικού Πελαγονικού περιθωρίου αποτέθηκε στα Ανώτερου Παλαιοζωικού μετακλαστικά ιζήματα (Mountrakis, 1984, 1986). Μεγάλες οφιολιθικές μάζες έχουν επωθηθεί πάνω στους Τριαδικοϊουρασικούς ανθρακικούς σχηματισμούς της Πελαγονικής ζώνης. Οι οφιόλιθοι καλύπτονται από Μέσου-Άνω Κρητιδικού ιζήματα και Κατώτερου Παλαιοκαίνου φλύσχη (Μουντράκης, 1985).

Δύο μεταμορφικά γεγονότα αναφέρονται, ένα προ-Άνω Λιθανθρακοφόρου άνω πρασινοσχιστολιθικής φάσης, η οποία επηρέασε το κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο και ένα μετά-Ιουρασικό χαμηλού βαθμού πρασινοσχιστολιθικής φάσης που είχε ως αποτέλεσμα να αποτυπωθεί με μια αδύνατη υφή στα Άνω Παλαιοζωικού-Μεσοζωικού πετρώματα (Nance, 1981, Mountrakis, 1984, 1986).

3 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

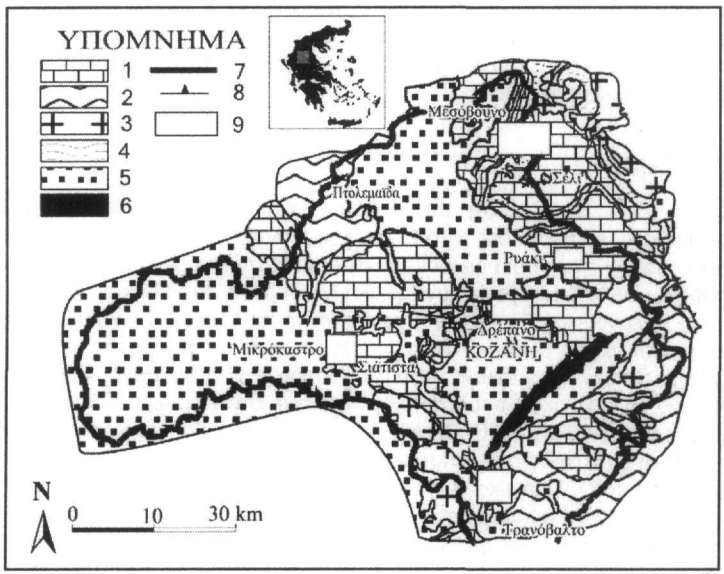
Αντιπροσωπευτικά ανθρακικά δείγματα συλλέχθηκαν από όλη την περιοχή της Κοζάνης (Σχ. 1). Τα δείγματα S1 και S2 συλλέχθηκαν από τους ασβεστολιθικούς σχηματισμούς κοντά στην πόλη της Σιάτιστας. Τα δείγματα Bc και Bd προέρχονται από τους ασβεστολιθικούς και δολομιτικούς σχηματισμούς του Βερμίου. Τα δείγματα Kc και Kd συλλέχθηκαν από τους ασβεστολιθικούς και δολομιτικούς σχηματισμούς κοντά στην πόλη της Κοζάνης. Τα δείγματα Bo1, Bo2 και Bo3 ανήκουν στα ασβεστιτικά μάρμαρα της μαρμαροφόρου περιοχής του Τρανόβαλτου στο Βούρινο.

Κατασκευάστηκαν λεπτές τομές για εξέταση στο πολωτικό μικροσκόπιο με σκοπό να εξεταστεί ο ιστός και η ορυκτολογική τους σύσταση. Αντιπροσωπευτικά δείγματα από τους σχηματισμούς κονιοποιήθηκαν σε αχάτινο γουδί για να εξεταστούν με τη μέθοδο ακτίνων-Χ, να καθοριστεί η χημική τους σύσταση και να μετρηθεί η λευκότητά τους. Η περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-Χ (XRD) πραγματοποιήθηκε στον τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. με περιθλασίμετρο PHILIPS PW 1011 με ακτινοβολία ακτίνων-Χ Cu και φίλτρο Ni. Τυχαία προσανατολισμένα δείγματα σαρώθηκαν σε περιοχή 2θ:3-63° με ταχύτητα γωνιομέτρου 1,2°/λεπτό. Πραγματοποιήθηκε ποιοτικός και ημιποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών συστατικών των δειγμάτων χρησιμοποιώντας τις απαριθμήσεις συγκεκριμένων ανακλάσεων, την πυκνότητα και το συντελεστή απορρόφησης μάζας των ορυκτών από τα διαγράμματα XRD.

Χημικές αναλύσεις των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν στον τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. με τη μέθοδο φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS) χρησιμοποιώντας συσκευή PERKIN-ELMER 5000. Κονιοποιημένα δείγματα θερμάνθηκαν στους 450°C για 2 ώρες με σκοπό να απομακρυνθεί η οργανική ύλη και επεξερ-

γάσθηκαν με διάλυμα HCl 1N για να παραληφθεί το αδιάλυτο υπόλειμμα και στη συνέχεια να προσδιοριστεί η ορυκτολογική του σύσταση.

Τέλος, παρασκευάστηκαν πελέτες διαμέτρου 5 cm και πάχους 0,5 cm από τα κονιοποιημένα δείγματα με σκοπό να μετρηθεί η λευκότητά τους. Ως λευκότητα ορίζεται ο βαθμός με τον οποίο προσπίπτον φως καθορισμένου μήκους κύματος ανακλάται από την επιφάνεια δοκιμίου του κονιοποιημένου πετρώματος. Συνήθως, η λευκότητα μετράται σε σύγκριση με ένα πρότυπο δοκίμιο οξειδίου του μαγνησίου (MgO), του οποίου η λευκότητά έχει τη μέγιστη τιμή αναφοράς (100 μονάδες-«απόλυτα λευκό»). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στην εταιρία Microfine Hellas A.M.E. χρησιμοποιώντας το φασματόμετρο DIFFUSION SYSTEMS, Model 99 .



Σχήμα 1. Γενική απεικόνιση της ευρύτερης περιοχής της Κοζάνης που περιλαμβάνει τους γεωλογικούς σχηματισμούς της περιοχής και τις θέσεις δειγματοληψίας.
1=Ασβεστόλιθοι-μάρμαρα, 2=Μεταμορφωμένα πετρώματα, 3=Πυριγενή πετρώματα, 4=Φλύσχης, 5=Αλλουβιακές αποθέσεις, 6=Λίμνη Πολυφύτου, 7=Όρια Νομού Κοζάνης, 8=Επώθηση, 9=Περιοχές δειγματοληψίας.

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Μακροσκοπικά, οι υπό μελέτη ανθρακικοί σχηματισμοί παρουσιάζουν μια διακριτή ποικιλία στο χρώμα και στην εμφάνιση. Οι σχηματισμοί S1, S2, Bc, Bd και Kc είναι χρώματος σκούρου τεφρού με λευκά φλεβίδια και ο σχηματισμός Kd είναι χρώματος ανοικτού τεφρού. Ο σχηματισμός Bo1 είναι λευκού χρώματος, ο Bo2 είναι ημίλευκος και ο Bo3 είναι τεφρού χρώματος. Η μικροσκοπική εξέταση των λεπτών τομών αποκάλυψε ένα αδρόκοκκο ολοκρυσταλλικό ιστό για τους σχηματισμούς Bo1, Bo2, Bo3 και ένα μικριτικό ιστό για τους σχηματισμούς S1, Bd, Kd, που διαπερνούνται από φλέβες ανακρυσταλλωμένου ασβεστίτη. Τέλος, οι σχηματισμοί S2, Bc, Kc αποτελούνται από λεπτούς και αδρούς κρυστάλλους, συχνά τεκτονισμένους.

Η ορυκτολογική σύσταση (ποιοτικός και ημι-ποσοτικός προσδιορισμός από τα διαγράμματα XRD) των σχηματισμών παρουσιάζεται στον Πίνακα 1. Η πλειονότητά τους (S1, S2, Kc, B1, B2, B3) είναι ασβεστολιθικοί σχηματισμοί και μάρμαρα με περιεκτικότητα σε ασβεστίτη 97-99% ενώ τα Bd και Kd είναι δολομιτικοί σχηματισμοί με περιεκτικότητα σε δολομίτη 92-95%. Ο σχηματισμός Bc χαρακτηρίζεται ως δολομιτικός ασβεστόλιθος με περιεκτικότητα σε ασβεστίτη 88% και δολομίτη 9%. Το μέγιστο ποσοστό προσμίξεων (ορυκτά εκτός από ασβεστίτη και δολομίτη) παρατηρείται στο δείγμα Bc (3%).

Πίνακας 1. Ορυκτολογική σύσταση (κ.β. %) των ανθρακικών σχηματισμών της περιοχής της Κοζάνης

Δείγμα	Ασβεστίτης	Δολομίτης	Χαλαζίας	Αργιλικά ορυκτά	Άστριοι	Μοσχοβίτης
S1	99			1		
S2	99		ίχνη	ίχνη		
Bc	88	9	2	1		
Bd	4	95	ίχνη	ίχνη	ίχνη	
Kc	98		1	ίχνη		ίχνη
Kd	6	92		1	ίχνη	
Bo1	99	ίχνη	ίχνη	ίχνη		ίχνη
Bo2	97	1	ίχνη	1		ίχνη
Bo3	99	ίχνη	ίχνη	ίχνη		ίχνη

Ίχνη=<0,5%, Αργιλικά ορυκτά=Χλωρίτης+Ιλλίτης+μεικτή φάση χλωρίτη/βερμικουλίτη

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων (Πίνακας 2) είναι σύμφωνα με την ορυκτολογική σύσταση. Το ποσοστό των προσμίξεων (οξείδια εκτός CaO και MgO) κυμαίνεται μεταξύ 1,50% και 2,75%, το οποίο εξηγείται από το χαμηλό βαθμό μεταμόρφωσης όλων των σχηματισμών. Χημικές αναλύσεις για την περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία έδειξαν ότι ο ανθρακικός σχηματισμός της Κοζάνης παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις Cr και Ni και όλοι οι σχηματισμοί εκτός του δολομιτικού σχηματισμού της Κοζάνης έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Ni συγκρινόμενα με τη μέση σύσταση που δίνεται για τους εμπορικούς ασβεστόλιθους. Ο ασβεστολιθικός σχηματισμός της Κοζάνης παρουσιάζει υψηλότερη περιεκτικότητα σε Co συγκρινόμενος με τους υπόλοιπους. Αυτές οι σχετικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των παραπάνω ιχνοστοιχείων αποδίδονται στην άμεση γειτνίαση των σχηματισμών με τα οφιολιθικά συμπλέγματα.

Πίνακας 2. Χημική σύσταση των ανθρακικών σχηματισμών της περιοχής της Κοζάνης

(κ.β. %)	S1	S2	Bc	Bd	Kc	Kd	Bo1	Bo2	Bo3	M&M*
SiO_2	0,57	0,73	1,68	1,10	1,42	0,94	1,22	1,81	1,70	5,19
Al_2O_3	0,12	0,10	0,29	0,12	0,17	0,07	0,19	0,12	0,08	0,81
TiO_{2+}	0,053	0,174	0,044	0,081	0,068	0,074	0,050	0,028	0,055	0,060
MnO	0,003	0,001	0,010	0,003	0,010	0,001	0,001	0,004	0,004	
Fe_2O_3t	0,16	0,12	0,20	0,02	0,33	0,00	0,02	0,07	0,02	0,54
CaO	54,14	55,07	51,20	30,70	53,34	32,36	54,56	54,19	53,36	42,57
MgO	0,64	0,37	2,40	22,34	0,82	20,53	0,85	0,85	1,13	7,89
K_2O	0,16	0,09	0,17	0,14	0,13	0,12	0,11	0,13	0,10	0,33
Na_2O	0,28	0,25	0,33	0,21	0,23	0,28	0,19	0,18	0,18	0,05
P_2O_5	0,057	0,125	0,027	0,020	0,010	0,022	0,028	0,010	0,015	0,04
LOI	43,39	42,95	43,47	45,05	43,21	45,30	42,55	42,33	43,14	
Total	99,566	99,976	99,823	99,794	99,738	99,675	99,766	99,702	99,754	
(ppm)										Oates**
Co	24	20	27	23	37	<ο.α	27	<ο.α	15	
Cr	15	15	28	16	68	21	<ο.α	12	12	3-15
Ni	23	21	31	13	61	<ο.α	23	21	21	0,5-15
Rb	41	43	62	28	30	41	45	36	33	
Sr	187	141	336	136	397	112	253	180	283	
Zn	20	7	8	10	10	9	6	6	7	3-500

<ο.α.=κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας

*Μέση σύσταση ασβεστόλιθων (Mason and Moore, 1982)

**Μέση σύσταση ιχνοστοιχείων εμπορικών ασβεστόλιθων (Oates, 1998)

Ο Πίνακας 3 δείχνει το ποσοστό αδιάλυτου υπολείμματος μαζί με την ορυκτολογική του σύσταση για κάθε σχηματισμό όπως επίσης και το ποσοστό της οργανικής ύλης και τις τιμές λευκότητας που μετρήθηκαν. Το αδιάλυτο υπόλειμμα κυμαίνεται μεταξύ 0,29% και 1,51% και αποτελείται από χαλαζία, μοσχοβίτη, χλωρίτη, αργιλικά ορυκτά και άστριους. Η παραγένεση χαλαζίας+χλωρίτης+μοσχοβίτης+αλβίτης επιβεβαιώνει τη πρασινοσχιστολιθική μεταμορφική φάση των ανθρακικών σχηματισμών. Η οργανική ύλη κυμαίνεται μεταξύ 0% και 0,55%, παραμένοντας όμως μέσα στα όρια που δίνονται για τα ανθρακικά πετρώματα (Boynton, 1980).

Πίνακας 3. Αδιάλυτο υπόλειμμα (κ.β. %), ορυκτολογική σύσταση αυτού (κ.β. %), οργανική ύλη (κ.β. %) και τιμές λευκότητας (%) των ανθρακικών σχηματισμών της περιοχής Κοζάνης

Δείγμα	Αδ. υπόλειμμα	Ορυκτολογική σύσταση αδιάλυτου υπολείμματος				Οργανική ύλη	Λευκότητα
		Χαλαζίας	Μοσχοβίτης	Αργιλικά ορυκτά	Άστριοι		
S1	0,48	49	22	23	6	0,19	75,3
S2	0,29	20	42	34	4	0,19	83,3
Bc	1,51	62	17	8	13	0,34	60,2
Bd	0,66	12	10	73	5	0,42	72,0
Kc	1,44	32	43	23	2	0,26	84,4
Kd	0,58	39	45	12	4	0,55	90,8
Bo1	0,47	12	62	16	10	0,11	92,5
Bo2	0,72	2	90	5	3	0,00	89,7
Bo3	0,86	22	64	9	5	0,10	86,1

Αργιλικά ορυκτά=Χλωρίτης+Ιλλίτης+μεικτή φάση χλωρίτη/βερμικουλίτη

Όσον αφορά τη λευκότητα, το χρώμα των σχηματισμών Kd και Bo1 πλησιάζει το «απόλυτα λευκό», το χρώμα των σχηματισμών S2, Kc, Bo2 και Bo3 βρίσκεται στο φάσμα του κίτρινου, οι αποχρώσεις των σχηματισμών Bc και Bd βρίσκονται στο φάσμα του κυανού-πράσινου και το χρώμα του σχηματισμού S1 είναι στο φάσμα του πορτοκαλόχρωμου.

Οι ασβεστόλιθοι και οι δολομίτες αποτελούν τις τρίτες σε σειρά σπουδαιότητας πρώτες ύλες στη βιομηχανία γυαλιού, μετά το SiO_2 και το ανθρακικό νάτριο. Τα ανθρακικά πετρώματα συμμετέχουν στη σύσταση έτσι ώστε να προσδώσουν σταθερότητα στη δομή του γυαλιού, ώστε να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί, χωρίς περιορισμούς, όταν έρχεται σε επαφή με το νερό. Επίσης, βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες του γυαλιού κάνοντάς το λιγότερο εύθραυστο και περισσότερο ισχυρό και να βελτιώνουν την εμφάνισή του προσφέροντας μια μόνιμη λάμψη (Boynton, 1980). Επίσης, παρέχουν την απαραίτητη άσβεστο, η οποία προσφέρει αδιαλυτότητα και σταθερότητα στη σύσταση του γυαλιού και χρησιμοποιείται και ως ευτηκτικό. Η μαγνησία, σε μικρές ποσότητες, βοηθά τη διαδικασία της τήξης και ενισχύει τη χημική αντίσταση στο τελικό προϊόν του γυαλιού (Bourne, 1994).

Ο υψηλής καθαρότητας ασβεστόλιθος προτιμάται στην παραγωγή υαλοπινάκων, ενώ ο δολομίτης χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή φιαλών και δοχείων. Τα ανθρακικά πετρώματα πρέπει να περιέχουν όσο το δυνατόν λιγότερες προσμίξεις και να μην περιλαμβάνουν στη σύστασή τους ορυκτά όπως κυανίτη-σιλλιμανίτη-ανδαλουσίτη, ζιρκόνιο, κορούνδιο, χρωμίτη, κ.ά. Αυτά τα ορυκτά δεν διαλύονται κατά τη διάρκεια της τήξης και συγκεντρώνονται στο τελικό προϊόν ως στερεά εγκλείσματα. Ο σίδηρος δίνει χρώμα στο τελικό γυαλί και γι' αυτό το λόγο ο περιορισμός στην ποσότητα του Fe_2O_3 είναι μεγαλύτερος για το καθαρό γυαλί παρά για το πράσινο ή το ερυθρό. Επίσης, τα ποσοστά θείου και φωσφόρου πρέπει να είναι χαμηλά (Boynton, 1980).

Μια επίσης σημαντική βιομηχανική χρήση για τα ανθρακικά πετρώματα είναι η απομάκρυνση όξινων αερίων. Η κυριότερη χρήση των ανθρακικών γι' αυτό το σκοπό είναι αυτή για την αποθείωση των καμινάδων. Η πρώτη μέθοδος είναι μέσω υγρής απομάκρυνσης, όπου κατά την καύση του λιγνίτη και λιθάνθρακα δημιουργούνται οξείδια θείου και HCl. Τα οξείδια του θείου ψύχονται και το υδροχλώριο απομακρύνεται και ουδετεροποιείται με ασβεστόλιθο. Υπάρχει και η μέθοδος απομάκρυνσης των οξειδίων του θείου με ξηρή μέθοδο, που αφορά την έγχυση λεπτόκοκκου ασβεστιτικού ή δολομιτικού ασβεστόλιθου στο λέβητα. Τα σωματίδια του ασβεστόλιθου ασβεστοποιούνται με την άνοδο της θερμοκρασίας και προσροφούν το SO_2, σχηματίζοντας $CaSO_4$ ως στερεό, που μαζί με την ιπτάμενη τέφρα, συγκρατούνται από εξωτερικούς συλλέκτες σκόνης. Η απόδοση αυτής της μεθόδου είναι απογοητευτική, γιατί τα ποσοστά SO_2 που απομακρύνονται είναι πολύ μικρότερα σε σχέση με την προηγούμενη μέθοδο (Boynton, 1980, Oates, 1998). Τέλος, τα ανθρακικά πετρώματα χρησιμοποιούνται και για την απομάκρυνση του HF. Κατά την επεξεργασία των αργίλων για την κατασκευή κεραμικών σκευών απελευθερώνονται ποσότητες φθορίου, που σχηματίζουν HF. Ο προτεινόμενος τρόπος αντιμετώπισης αυτού του προβλήματος είναι η απορρόφησή του από κονιοποιημένο ασβεστόλιθο με αποτέλεσμα να απομακρύνεται περισσότερο από 85% του HF, καθώς και τα οξείδια του θείου. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται συνεχώς μέχρις ότου απομακρυνθεί όλο το αέριο (Oates, 1998).

Μεγάλες ποσότητες κονιοποιημένων ανθρακικών πετρωμάτων χρησιμοποιούνται από τις μεταλλευτικές εταιρίες, ως ευτηκτικά (fluxes). Ένα μεταλλουργικό μέσο ροής προστίθεται με σκοπό να ενωθεί με τα ανεπιθύμητα ορυκτά κατά τη διάρκεια της τήξης του κοιτάσματος, με ξένες προσμί-

ξεις σε ένα τηγμένο μέταλλο ή με άλλα συστατικά στις διαδικασίες ανάκτησης μετάλλων και να δημιουργήσει ένα είδος σκωρίας, η οποία διαχωρίζεται από το μέταλλο, συχνά εξαιτίας μικρότερης πυκνότητας. Η χημεία της σκωρίας προσαρμόζεται έτσι, ώστε να μπορεί να προσφέρει το κατάλληλο σημείο τήξης, ιξώδες, δυνάμεις επιφάνειας, αγωγιμότητα, συγκεκριμένη θερμότητα, πυκνότητα ή χημικές ιδιότητες, ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα. Εκτός από την απορρόφηση προσμίξεων, οι σκωρίες έχουν σκοπό να μονώσουν θερμικά το μέρος, όπου λαμβάνεται το μέταλλο, να προστατεύσουν το τηγμένο μέταλλο από την ατμόσφαιρα και να ελέγξουν το χημικό δυναμικό του συστήματος. Ο ασβεστόλιθος και ο δολομίτης χρησιμοποιούνται στην τήξη κοιτασμάτων σιδήρου ειδικά για να προσφέρουν άσβεστο (CaO) και μαγνησία (MgO), ώστε να σχηματιστεί σκωρία με τα όξινα συστατικά (SiO_2, Al_2O_3). Το ιδανικό μέσο ρευστότητας πρέπει να έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε όξινα συστατικά (Si, Al, Fe, Ti) (Kokal and Ranade, 1994).

Οι κύριες προϋποθέσεις για τη χρήση των ανθρακικών πετρωμάτων στην υαλουργία, την απομάκρυνση όξινων αερίων και τη μεταλλουργία με βάση τη χημική τους σύσταση (κ.β. %) και τις τιμές της λευκότητάς τους είναι (Boynton, 1980, Harben, 1992, Bourne, 1994, Kokal and Ranade, 1994, Oates, 1998):

- Υαλουργία (κατασκευή υαλοπινάκων):
  για ασβεστόλιθους: CaO>54,85%, MgO<0,80%, Fe_2O_3<0,075%, Al_2O_3<0,35%, SiO_2±0,5%, αδιάλυτο υπόλειμμα<0,6%
  για δολομίτες: CaO>29,20%, MgO>21,10%, Fe_2O_3<0,10%, Al_2O_3±0,5%, Cr<10 ppm, αδιάλυτο υπόλειμμα<0,6%
- Υαλουργία (κατασκευή φιαλών):
  για ασβεστόλιθους: CaO>54,5%, MgO<1,1%, Fe_2O_3<0,25%, Al_2O_3<0,4%, SiO_2±0,5%, αδιάλυτο υπόλειμμα<0,6%
  για δολομίτες: CaO>29,2%, MgO>21,1%, Fe_2O_3<0,10%, Al_2O_3±0,5%, Cr<10 ppm, αδιάλυτο υπόλειμμα<0,6%
- Απομάκρυνση όξινων αερίων: CaO>53,2%, MgO<0,5%, SiO_2<0,65%, CO_2>41,8%, Λευκότητα>80%, αδιάλυτο υπόλειμμα<1%
- Μεταλλουργία (κλίβανος τήξης κοιτασμάτων):
  για ασβεστόλιθους: CaO>53,40%, MgO<1,50%, Fe_2O_3<0,20%, Al_2O_3<0,30%, SiO_2<0,70%, K_2O<0,10%, Na_2O<0,02%, Mn<0,01%, P<0,01%
  για δολομίτες: CaO>30,60%, MgO>20,10%, Fe_2O_3<0,20%, Al_2O_3<0,30%, SiO_2<2,60%, K_2O<0,10%, Na_2O<0,02%, Mn<0,01%, P<0,01%
- Ανάκτηση μετάλλων (εγκαταστάσεις συμπύκνωσης):
  για ασβεστόλιθους: CaO>52,50%, MgO<1,70%, Fe_2O_3<0,30%, Al_2O_3<0,20%, SiO_2<1,8%, K_2O<0,1%, Na_2O<0,02%, Mn<0,02%, P<0,01%
  για δολομίτες: CaO>29,40%, MgO>19,10%, Fe_2O_3<0,30%, Al_2O_3<0,30%, SiO_2<6,8%, K_2O<0,1%, Na_2O<0,02%, Mn<0,03%, P<0,01%

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα και τα θεσμοθετημένα πρότυπα, τα υπό μελέτη ανθρακικά πετρώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις παρακάτω βιομηχανικές εφαρμογές:

- Οι ανθρακικοί σχηματισμοί του Βερμίου, της Σιάτιστας και του Βούρινου μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην υαλουργία και πιο συγκεκριμένα ο δολομιτικός σχηματισμός του Βερμίου (δείγμα Bd) μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή υαλοπινάκων και οι ανθρακικοί σχηματισμοί S2, Bo1 και Bd στην κατασκευή φιαλών, αφού πληρούν τις χημικές προϋποθέσεις. Ο σχηματισμός του Βερμίου έχει περιεκτικότητα σε CaO >29,20% και σε MgO >21,10%. Οι περιεκτικότητες των άλλων οξειδίων είναι πολύ μικρότερες από τις απαιτούμενες, ενώ η λίγο αυξημένη ποσότητα του SiO_2 και του Cr δεν αποτελούν ανασταλτικό παράγοντα για την εκμετάλλευσή του από την υαλουργία για την παραγωγή υαλοπινάκων. Ο ίδιος σχηματισμός αποτελεί άριστη πρώτη ύλη για την παραγωγή φιαλών, καθώς πληρεί όλες τις απαιτούμενες χημικές προϋποθέσεις. Ο ανθρακικός σχηματισμός της Σιάτιστας (δείγμα S2) αποτελεί, επίσης, κατάλληλη πρώτη ύλη αφού πληρεί όλες τις προϋποθέσεις για τη χρήση του στην υαλουργία, αν και το ποσοστό του SiO_2 είναι λίγο αυξημένο σε σχέση με το ανώτατο όριο. Τέλος, ο ασβεστολιθικός σχηματισμός του Βούρινου (δείγμα Bo1) πληρεί τις χημικές προϋποθέσεις με εξαίρεση το SiO_2, που είναι αρκετά αυξημένο σε σχέση με το ανώτατο όριο. Επειδή όμως στην κατασκευή φιαλών είναι απαραίτητη η παρουσία SiO_2, γι' αυτό το λόγο μπορεί να χρησιμοποιηθεί.
- Ο ανθρακικός σχηματισμός της Σιάτιστας (δείγμα S2) μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη δέσμευση SO_3 από τα όξινα αέρια καμινάδας (DFG), καθώς η περιεκτικότητά του σε CaO είναι 55,07%, πο-

σότητα αρκετά υψηλότερη από τα κατώτατα όρια. Η τιμή λευκότητάς του (83,3%) είναι πάνω από το όριο του 80%. Η περιεκτικότητά του σε MgO είναι 0,37%, ενώ περιέχει λίγο περισσότερο SiO_2 από το καθορισμένο όριο. Η περιεκτικότητά του σε CO_2 είναι πάνω από 41,8% (42,95%) και το αδιάλυτο υπόλειμμα είναι κάτω από 1%, καθώς είναι ίσο με 0,29%.

- Οι ανθρακικοί σχηματισμοί της Σιάτιστας (δείγματα S1 και S2) και οι δολομιτικοί σχηματισμοί του Βερμίου (δείγμα Bd) και της Κοζάνης (δείγμα Kd) πληρούν τις απαραίτητες προϋποθέσεις για τη χρήση τους μέσα στους κλίβανους, ώστε να σχηματίσουν σκωρία με τα όξινα συστατικά του μεταλλεύματος, ενώ οι ασβεστολιθικοί σχηματισμοί της Σιάτιστας (δείγματα S1 και S2), της Κοζάνης (δείγμα Kc) και του Βούρινου (δείγματα Bo1, Bo2 και Bo3) και οι δολομιτικοί σχηματισμοί του Βερμίου (δείγμα Bd) και της Κοζάνης (δείγμα Kd) είναι κατάλληλοι για τις εγκαταστάσεις συμπύκνωσης ως μέσων ροής για την ανάκτηση μετάλλων. Όλοι οι σχηματισμοί έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε Na_2O και P_2O_5, ενώ ο σχηματισμός S1 της Σιάτιστας, ο σχηματισμός Kc της Κοζάνης και ο σχηματισμός Bo2 του Βούρινου έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε K_2O από την απαιτούμενη. Σημασία όμως έχει η περιεκτικότητα σε Ca, Mg, Fe, Al και Mn και γι' αυτό το λόγο προτείνονται για τη συγκεκριμένη χρήση.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι ανθρακικοί σχηματισμοί από την ευρύτερη περιοχή της Κοζάνης αντιπροσωπεύουν μια ποικιλία ανθρακικών πετρωμάτων που κυμαίνεται από καθαρούς ασβεστόλιθους και μάρμαρα (που είναι η πλειονότητα αυτών των σχηματισμών) έως δολομιτικούς ασβεστόλιθους και δολομίτες. Ορυκτές προσμίξεις όπως χαλαζίας και άλλα πυριτικά ορυκτά, συμμετέχουν σε μικρές έως αμελητέες ποσότητες, στην πλειονότητα των δειγμάτων κάτω από 1%.

Οι μετρήσεις που αφορούν το αδιάλυτο υπόλειμμα, την οργανική ύλη, τη λευκότητα και την ορυκτολογική και χημική σύσταση ικανοποιούν συγκεκριμένες προϋποθέσεις για τη χρήση αυτών των ανθρακικών σχηματισμών στην υαλουργία (κατασκευή υαλοπινάκων και φιαλών), την απομάκρυνση όξινων αερίων και τη μεταλλουργία (ως μέσα ροής στον κλίβανο και στις εγκαταστάσεις συμπύκνωσης). Συνεπώς, ο δολομιτικός σχηματισμός του Βερμίου είναι κατάλληλος για την κατασκευή υαλοπινάκων, ενώ οι ασβεστολιθικοί σχηματισμοί της Σιάτιστας και του Βούρινου καθώς και ο δολομιτικός σχηματισμός του Βερμίου αποτελούν κατάλληλες πρώτες ύλες για την κατασκευή άχρωμων φιαλών. Όσον αφορά τη μεταλλουργία, οι ασβεστολιθικοί σχηματισμοί της Σιάτιστας και οι δολομιτικοί σχηματισμοί του Βερμίου και της Κοζάνης είναι κατάλληλοι να χρησιμοποιηθούν μέσα στον κλίβανο ως ρευστοποιητές με σκοπό να σχηματίσουν σκωρία με τα όξινα συστατικά του μεταλλεύματος, ενώ οι ασβεστολιθικοί σχηματισμοί της Σιάτιστας, της Κοζάνης και του Βούρινου και οι δολομιτικοί σχηματισμοί του Βερμίου και της Κοζάνης είναι κατάλληλοι για τις εγκαταστάσεις συμπύκνωσης ως μέσων ροής. Τέλος, μόνο ο ασβεστολιθικός σχηματισμός της Σιάτιστας είναι κατάλληλος για τη δέσμευση SO_3 από τα όξινα αέρια καμινάδας (DFG), αφού μόνο αυτός πληρεί τις χημικές προϋποθέσεις και τους περιορισμούς στη λευκότητα.

6 ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε την εταιρία Microfine Hellas A.M.E. και τον κ. Σ. Χατζηνικολάου προσωπικά για την πραγματοποίηση των μετρήσεων της λευκότητας. Επίσης, το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (I.K.Y.) για τη χορήγηση υποτροφίας στην πρώτη συγγραφέα για την εκπόνηση της διατριβής ειδίκευσής της, της οποίας μέρος των αποτελεσμάτων συμπεριλαμβάνεται στην παρούσα εργασία.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Anani, A.,1984. Applications of dolomite, *Industrial Minerals,* 206, 45-55.

Bourne, H.L., 1994. Glass raw materials. In: D. D. Carr (Senior Editor), *Industrial minerals and rocks.* 543-550, Littleton, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., 1196pp.

Boynton, S.R., 1980. *Chemistry and Technology of Limestone, 2nd edition,* New York, Wiley & Sons, 577pp.

Dagounaki, C., Kassoli-Fournaraki, A., Tsirambides, A. and Sikalidis, K., 2004. The Carbonate rocks of Kozani area (NW Greece) in regard to certain industrial applications, *Slovak Geol. Mag.,* in press.

Harben, P.W., 1992. *The industrial minerals handybook*, London, Ind. Miner. Div., Metal Bull. PLC, 148pp.
Κατερινόπουλος, Α. και Σταματάκης, Μ., 1995. *Εφαρμοσμένη Ορυκτολογία-Πετρολογία. Τα βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα και οι χρήσεις τους*, Αθήνα, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο, 311σ.
Kokal, H.R., and Ranade, M.G., 1994. Fluxes for metallurgy. In: D. D. Carr (Senior Editor), *Industrial minerals and rocks*. 661-675, Littleton, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., 1196pp.
Λασκαρίδης, Κ., 1989. Εξέταση λευκών Ελληνικών ασβεστλίθων και δολομιτών για τη χρήση τους στη βιομηχανία (π.χ. στη χαρτοβιομηχανία), *Πρακτ. 4ου Συνεδρ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ.*, 13/2, 295-304.
Laskaridis, K., 1994. Greek white calcitic marbles. Examination and appraisal for industry, *Industrial Minerals*, 319, 53-57.
Λασκαρίδης, Κ., 1996. Ποιοτική αξιολόγηση λευκών ανθρακικών της Μακεδονίας για βιομηχανικές χρήσεις, *Ορυκτός Πλούτος*, 100, 45-54.
Λασκαρίδης, Κ., 2000. Αξιοποίηση στείρων μαρμάρων Τρανόβαλτου Κοζάνης για χρήση τους στη βιομηχανία ως πληρωτικών υλικών, *Πρακτ. 1ου Συνεδρ. Επιτρ. Οικ. Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας της Ελλην. Γεωλ. Εταιρίας, Κοζάνη, 12-13 Φεβρουαρίου*, 288-298.
Mason, B. and Moore, C.B., 1982. *Principles of geochemistry*, New York, J. Wiley & Sons, 344pp.
Mountrakis, D., 1984. Structural evolution of the Pelagonian Zone in Northwestern Macedonia, Greece. In Special Publications of the Geological Society No. 17, *The geological evolution of the eastern Mediterranean*, Oxford, 581-590, Blackwell Scientific Publications.
Μουντράκης, Δ., 1985. *Γεωλογία Ελλάδος*, Θεσσαλονίκη, University Studio Press, 207σ.
Mountrakis, D., 1986. The Pelagonian zone in Greece: a polyphase-deformed fragment of the Cimmerian continent and its role in the geotectonic evolution of the eastern Mediterranean, *J. of Geology*, 94, 335-347.
Nance, D., 1981. Tectonic history of a segment of the Pelagonian zone, northeastern Greece, *Can. J. Earth Sci.*, 18, 1111-1126.
Νταγκουνάκη, Κ., 2001. *Ορυκτολογικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά ανθρακικών πετρωμάτων Νομού Κοζάνης και μελέτη δυνατότητας αξιοποίησής τους στη βιομηχανία*, MSc Thesis, Θεσσαλονίκη, 108pp.
Oates, J.A.H., 1998. *Lime and limestone. Chemistry and technology, production and uses*, Weinheim, Wiley VCH, 455pp.
Πενταράκης, Ε., 1980. Συνοπτική θεώρηση των δυνατοτήτων και των εφαρμογών του ασβεστολίθου και της ασβέστου. Η σημερινή κατάσταση και οι δυνατότητες για τη Ελλάδα, *Ορυκτός Πλούτος*, 11, 23-44.
Τσιραμπίδης, Α., 1996. *Τα Ελληνικά μάρμαρα και άλλα διακοσμητικά πετρώματα*, Θεσσαλονίκη, University Studio Press, 310σ.
Tsirambides, A., 2001. Industrial applications of the dolomite from Potamia, Thassos Island, N. Aegean Sea, Greece, *Materials and Structures*, 34, 110-113.

ABSTRACT

CARBONATE FORMATIONS OF KOZANI'S AREA (NW MACEDONIA, GREECE) AND SUITABILITY IN GLASS MANUFACTURE, ACID GAS REMOVAL AND METALLURGY

Dagounaki C.[1], Kassoli-Fournaraki A.[1], Tsirambides A.[1], and Sikalidis C.[2]

[1] *Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24, Thessaloniki, dagunaki@geo.auth.gr, kassoli@geo.auth.gr, ananias@geo.auth.gr*

[2] *Department of Chemistry, School of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24, Thessaloniki, sikalidi@eng.auth.gr,*

In this paper the suitability of Kozani's broader area carbonate formations for certain applications is studied based on their mineralogical, chemical and technological characteristics. The studied formations geotectoniccally belong to the Pelagonian zone and are represented mainly by pure limestones with few occurences of dolomites and dolomitic limestones. The studied samples represent: a) the Vermion section (formations Bc and Bd), b) the Kozani section (formations Bc and Bd), c) the Siatista section (formations S1 and S2) and d) the Vourinos section (formations Bo1, Bo2 and Bo3). The insoluble residue, the organic matter, the whiteness and the mineralogical and chemical composition are studied in order to investigate the suitability of the studied carbonates for specific industrial applications. The results showed that the dolomitic formation of Vermion (Bd) is

suitable for the manufacture of flat glass, while the limestone formations of Siatista (S2) and Vourinos (Bo1) as well as the dolomitic formation of Vermion (Bd) are suitable for the manufacture of container glass. The limestone formations of Siatista (S1, S2) and the dolomitic formations of Vermion (Bd) and Kozani (Kd) can be used as fluxes in the metallurgical blast furnace to produce a slag with the acid components of the ore, while the limestone formations of Siatista (S1, S2), Kozani (Kc) and Vourinos (Bo1, Bo2, Bo3) as well as the dolomitic formations of Vermion (Bd) and Kozani (Kd) are suitable for the sinter blasts. Finally, only the S2 limestone formation of Siatista can be used in the desulphurising of flue gas, as it fulfills the chemical specifications and the restrictions in whiteness.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΚΑΙ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΤΟΥΣ ΩΣ ΕΔΑΦΟΒΕΛΤΙΩΤΙΚΩΝ

Σικαλίδης Κ.[1] , Καραγιαννίδης Ν.[2]

[1] *Τομέας Χημείας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Α.Π.Θ. 546 21 Θεσσαλονίκη, sikalidi@eng.auth.gr*

[2] *ΕΘΙΑΓΕ, Ινστιτούτο Εδαφολογίας Θεσσαλονίκης*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή μελετήθηκαν διάφορα βιομηχανικά ορυκτά και μίγματά τους ως προς την ικανότητά τους να μεταβάλουν το pH προβληματικών εδαφών. Τα ορυκτά αυτά, είναι παραπροιόντα διαφόρων βιομηχανιών (επεξεργασίας μαρμάρου και ορυκτών ως και παραγωγής λιπασμάτων), κατατάσσονται δε σε δύο κατηγορίες. Στην πρώτη περίπτωση εξετάστηκε η συμπεριφορά των εξής οκτώ ασβεστούχων υλικών και μιγμάτων τους, ασβεστίτης $CaCO_3$, δολομίτης $CaMg(CO_3)_2$, χουντίτης $CaMg_3(CO_3)_4$, ενεργό οξείδιο του μαγνησίου (MgO), 90% ασβεστίτης + 10% MgO, 90% δολομίτης + 10% MgO, 45% δολομίτης + 45% ασβεστίτης + 10% MgO, 40% δολομίτης + 40% ασβεστίτης + 20% MgO, ως προς τη δυνατότητά τους να βελτιώσουν την αντίδραση όξινων εδαφών περιοχών της Δράμας, αρχικού pH 4,2-4,5. Στη δεύτερη περίπτωση εξετάστηκε η συμπεριφορά τριών θειούχων ενώσεων, ορυκτή γύψος $CaSO_4.2H_2O$, ορυκτό θείο S, φωσφογύψος που συνίσταται κυρίως από $CaSO_4.2H_2O$ και P_2O_5 , $Ca_3(PO_4)_2$, CaF_2 κ.ά , ως προς τη δυνατότητά τους να μειώσουν το pH τριών αλκαλικών εδαφών που ελήφθησαν από το Αγρόκτημα του ΑΠΘ στην περιοχή της Θέρμης, αρχικού pH 8,1-8.2.

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι όταν στα πειραματικά εδάφη προστεθούν ποσότητες ορυκτών ή μιγμάτων τους σε αναλογία 500 και 350 kg/στρέμμα βελτιώνεται το pH τους από την έντονα όξινη περιοχή που βρίσκονταν αρχικά στα όρια 6.5-7.5. Εξαίρεση αποτελεί το MgO το οποίο προσδίδει στο έδαφος αλκαλικό χαρακτήρα, αφού ανεβάζει το pH στις τιμές 8,8 και 8,1 αντίστοιχα. Στην αναλογία 200 kg ανά στρέμμα ορισμένα μίγματα κατάφεραν να τροποποιήσουν το εδαφικό pH στην περιοχή του 6.5. Μόνον το ενεργό MgO οδηγεί τα εξεταζόμενα εδάφη στην αλκαλική περιοχή (pH 7,8). Στην αναλογία 100 kg/στρέμμα κρίνεται ότι κατάλληλα μίγματα με ενεργό MgO μπορούν να δώσουν επιθυμητές τιμές pH. Στην αναλογία 70 kg/στρέμμα εξετάστηκε μόνον η συμπεριφορά του MgO το οποίο όμως δε μπόρεσε να βελτιώσει το pH του εδάφους πάνω από την τιμή 6,0. Από τη μέτρηση του pH των απόνερων (μόνον στη προσθήκη 500 kg ορυκτού/στρέμμα), που είναι μια ένδειξη για το πώς θα μεταβληθεί η αντίδραση του εδάφους στους βαθύτερους εδαφικούς ορίζοντες, διαπιστώθηκε ότι στα απόνερα του MgO μεταβάλλεται εντονότερα από το επιθυμητό το pH σε σχέση με τα αντίστοιχα απόνερα των άλλων ορυκτών και των μιγμάτων τους (pH 9,0 έναντι pH 8,3-8,5).

Και τα τρία ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν ως εδαφοβελτιωτικά εδαφών υψηλού pH επέφεραν μείωση του pH των εδαφών, σε διαφορετικά όμως επίπεδα. Η γύψος και η φωσφογύψος κατάφεραν να μειώσουν το pH και των τριών εδαφών στο 7,1-7,6, σχεδόν ανεξάρτητα από την ποσότητα του ορυκτού που προστέθηκε σε αυτά. Το θείο αποδείχτηκε δραστικότερο, επιφέροντας τη μεγαλύτερη μείωση του pH των εδαφών, αφού το προκάλεσε μείωση στο 6,4-7,3, και σε μικρότερο χρονικό διάστημα, καθώς μετατρέπεται σε θειικό οξύ το οποίο οξινίζει το έδαφος. Ένα από τα τρία εδάφη αντέδρασε καλύτερα στη μείωση του pH μετά την προσθήκη και των τριών ορυκτών, πιθανώς λόγω των βελτιωμένων φυσικοχημικών ιδιοτήτων του.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Είναι γνωστό ότι τα φυτά πραγματοποιούν ικανοποιητική ανάπτυξη σε ελαφρώς όξινα έως ελαφρώς αλκαλικά εδάφη. Η αντίδραση του εδάφους επί των φυτών είναι επιβλαβής μόνον σε πολύ χαμηλά ή σε πολύ υψηλά pH και καθορίζεται άμεσα από την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων H^+

και OH^- και έμμεσα από το επηρεασμό της διαλυτότητας διαφόρων χημικών στοιχείων του εδάφους στη θρέψη των φυτών καθώς και στον επηρεασμό των μικροοργανισμών του εδάφους που διαδραματίζουν σπουδαίο ρόλο στη θρέψη και ανάπτυξη των ανωτέρων φυτών.

Στα όξινα γεωργικά εδάφη απαιτείται ασβέστωση όταν το pH τους είναι χαμηλότερο από 5.5. Από αυτά τα εδάφη έχουν εκπλυθεί οι βάσεις των Ca και Mg και χαρακτηρίζονται από υψηλά και συχνά τοξικά για τις καλλιέργειες επίπεδα Al, Mn και Fe. Τα όξινα εδάφη στην χώρα μας απαντούν κυρίως στις ορεινές περιοχές που καλύπτονται κυρίως από δάση και λειμώνες και σε μικρότερη έκταση στις πεδινές περιοχές, που είναι συνήθως γεωργικές και στις οποίες θα πρέπει να γίνεται ασβέστωση. Στην πράξη χρησιμοποιούνται για την ασβέστωση τα υλικά $CaCO_3$, CaO, $Ca(OH)_2$ και η ιλύς ζαχαρουργείων. Ο καθορισμός της ποσότητας (η ανάγκη σε ασβέστωση) προσδιορίζεται εργαστηριακά με τη καμπύλη ογκομέτρησης του εδάφους με $Ca(OH)_2$. Η ποσότητα που θα χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από το αρχικό pH και από την ρυθμιστική ικανότητα του εδάφους (ποσοστό και είδος της αργίλου, ποσοστό της οργανικής ουσίας). Από την εμπειρία, οι ποσότητες που απαιτούνται κυμαίνονται από 500-2500 kg/στρ. υδρασβέστου ή ισοδύναμες ποσότητες άλλων ασβεστούχων υλικών. Η ασβέστωση θα πρέπει να επαναλαμβάνεται μετά 7 ή 8 έτη. Στη γεωργική πράξη επιβάλλεται η διόρθωση της αλκαλικής αντίδρασης του εδάφους σε δυο περιπτώσεις: στα αλκαλιωμένα εδάφη, δηλαδή σε εκείνα που έχουν υψηλό ποσοστό ανταλλαξίμου Na (>15% της C.E.C.) και το pH τους είναι συχνά υψηλότερο του 8.5 και σε εκείνα που έχουν υψηλά ποσοστά $CaCO_3$ με pH που βρίσκεται συνήθως στην περιοχή 7.5-8.5. Στην αλκαλική περιοχή έχουμε κυρίως δέσμευση των ιχνοστοιχείων Fe, Mn, Cu και Zn και κινητοποίηση των Mo και Mg, με δυσμενείς συνέπειες στην ανάπτυξη των φυτών. Στην πρώτη περίπτωση απαιτείται εξυγίανση (reclamation) του εδάφους, διαδικασία που είναι δύσκολη και μακροχρόνια. Στην δεύτερη περίπτωση ο υποβιβασμός του pH επιχειρείται στην πράξη με προσθήκη όξινων οργανικών υλών ή με προσθήκη $FeSO_4.7H_2O$ ή προσθήκη θείου.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να δοκιμασθούν και να αξιολογηθούν κάτω από εργαστηριακές συνθήκες μια σειρά από ορυκτά που είναι παραπροϊόντα διαφόρων χημικών βιομηχανιών, καθώς και διάφορα μίγματά τους, ως προς την ικανότητά τους να μεταβάλλουν το pH προβληματικών εδαφών.

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Τα πειράματα διεξήχθησαν στο Εργαστήριο του Τμήματος Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του ΑΠΘ το έτος 2001 όπου εξετάστηκαν διάφορα βιομηχανικά ορυκτά και μίγματα αυτών, ως προς την ικανότητά τους να μεταβάλουν την αντίδραση (το pH) του εδάφους. Τα ορυκτά αυτά κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες.

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η συμπεριφορά των ασβεστούχων υλικών:

α) ασβεστίτης $CaCO_3$, β) δολομίτης $CaMg(CO_3)_2$, γ) χουντίτης $CaMg_3(CO_3)_4$, δ) ενεργό MgO, ε) 90% ασβεστίτης + 10% MgO, ζ) 90% δολομίτης + 10% MgO, η) 45% δολομίτης + 45% ασβεστίτης + 10% MgO, θ) 40% δολομίτης + 40% ασβεστίτης + 20% MgO, ως προς την ικανότητά τους να βελτιώνουν την αντίδραση των οξίνων εδαφών (Fageria and Zimmermann 1998, Shamshuddin et al. 1998, Mora et al. 2002). Ως πειραματικά εδάφη χρησιμοποιήθηκαν σύνθετα επιφανειακά δείγματα αγρών των περιοχών Κυργίων και Αγίου Αθανασίου, που ανήκουν στο Καπνολογικό Ινστιτούτο Δράμας και μετά από αεροξήρανση, λειοτρίβηση και κοσκίνισμα σε κόσκινα με διάμετρο οπών μικρότερη των 2 mm, χρησιμοποιήθηκαν για τον πειραματισμό. Μερικά από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των εδαφών αυτών δίνονται στο Πίνακα 1. Πρόκειται για εδάφη με ισχυρά όξινη αντίδραση (pH 4,2-4,5), με υψηλή αναλογία άμμου (50-65%) και τα οποία σύμφωνα με το αμερικάνικο σύστημα των τριγωνικών συντεταγμένων (USDA, 1993) χαρακτηρίζονται ως αμμοπηλώδη (SL). Οι ποσότητες των ορυκτών και των μιγμάτων τους ανά 300 g εδαφικού μίγματος ήταν 1.25, 0.875, 0.5, 0.25 και 0.175 g που αντιστοιχούν με 500 (ένα εδαφικό μίγμα από την περιοχή Κύργια και ένα από την περιοχή Αγιο Αθανάσιο με το ίδιο αρχικό pH 4,4), 350 (Κύργια, pH 4,3), 200 (Αγιο Αθανάσιο, pH 4,2), 100 (Κύργια, pH 4,4) και 70 (Αγιο Αθανάσιο, pH 4,4) kg/στρ. Το βάρος του επιφανειακού εδάφους υπολογίστηκε έως το βάθος 10 cm και ήταν 120 t ή 120000 kg (1000 m^2 x 0.1 m x 1.2 t/m^3). Ο προσδιορισμός του pH γίνονταν με προσθήκη στα εδαφικά μίγματα τόσο στην αρχή όσο και κατά τη διάρκεια του πειράματος 0.01 M $CaCl_2$, με σχέση εδαφικού μίγματος:διαλύματος 1:2. Ολα τα εδαφικά δείγματα διαβρέχτηκαν με 100 ml νερού βρύσης. Στις επεμβάσεις 500 kg ορυ-

κτού/στρ. στα ίδια εδαφικά μίγματα προσδιορίζονταν παράλληλα με το pH από το βρεγμένο χώμα και το pH στα απόνερα αυτών. Πραγματοποιήθηκαν 4 διαδοχικές μετρήσεις του pH στα εδαφικά μίγματα και στα απόνερα 10, 20, 30 και 40 ημέρες από την έναρξη του πειράματος.

Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων εξετάστηκε η συμπεριφορά τριών θειούχων ενώσεων, α) ορυκτή γύψος $CaSO_4.2H_2O$ (Shainberg et al. 1990), β) ορυκτό θείο S (Malavolta et al. 1987), γ) φωσφογύψος (υποκατάστατο γύψου) (Al-Oudat et al. 1998) που συνίσταται κυρίως από $CaSO_4.2H_2O$ και P_2O_5 , $Ca_3(PO_4)_2$, CaF_2 κ.ά, ως προς την ικανότητά τους να μειώνουν το pH των αλκαλικών εδαφών.

Τα πειραματικά εδάφη συλλέχτηκαν από την περιοχή του αγροκτήματος του ΑΠΘ, από πολύ κοντά στη θάλασσα, από τρία διαφορετικά σημεία (1, 2 και 3) που είχαν αρχικό pH 8.1, 8.2 και 8.2 αντίστοιχα. Πρόκειται για εδάφη διαφορετικής ορυκτολογικής σύστασης και με υψηλή αναλογία ιλύος (80-89%), τα οποία χαρακτηρίζονται, σύμφωνα με το παραπάνω αναφερόμενο τριγωνικό σύστημα, το μεν έδαφος 1 ως ιλυώδες (Si), τα δε εδάφη 2 και 3 ως ιλυοπηλώδη (SiL) (πίνακας 1). Η προετοιμασία των δειγμάτων εδάφους για τον πειραματισμό, το βάρος του επιφανειακού εδάφους και ο προσδιορισμός του pH έγινε όπως και στην πρώτη σειρά πειραμάτων.

Οι ποσότητες των ορυκτών που προστέθηκαν ανά 250 g εδάφους ήταν 2.5, 5 και 7.5 g για τη γύψο και φωσφογύψο, ενώ οι αντίστοιχες ποσότητες για το θείο ήταν μικρότερες, 1.25, 2,5 και 5 g, λόγω της αργής οξείδωσης του. Οι ποσότητες αυτές αντιστοιχούν με 1.2, 2.4 και 3.6 t/στρ. για γύψο και φωσφογύψο και με 0.6, 1.2 και 2.4 t/στρ. για το θείο. Τα δείγματα εδάφους με τα ορυκτά παρέμειναν συνεχώς υγρά και κάθε εβδομάδα για 10 συνεχείς φορές λαμβάνονταν μια ποσότητα (15 g υγρού εδάφους) και μετά από ξήρανση προσδιορίζονταν το pH της με τον τρόπο που προαναφέρθηκε.

Σε κάθε μεταχείριση έγιναν τέσσαρες επαναλήψεις και για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων ελήφθη ο μέσος όρος των τεσσάρων αυτών τιμών με το δεδομένο ότι η απόκλισή τους δεν ξεπερνούσε το 5%.

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Εδαφοβελτιωτικά ορυκτά εδαφών χαμηλού pH

Στο 1° και στο 2° πείραμα και τα δύο σύνθετα επιφανειακά εδάφη που είχαν το ίδιο αρχικό pH (4,4) δείχνουν παρόμοια αντίδραση στην προσθήκη των ασβεστούχων υλικών και των μιγμάτων τους. Το ενεργό MgO μεταβάλει περισσότερο από τα άλλα ορυκτά το pH των εδαφών και το αυξάνει στο 8,8 -9 στο δείγμα 1 από τα Κύργια και στο 8,6 στο δείγμα 2 από το Άγιο Αθανάσιο. Στις υπόλοιπες μεταχειρίσεις η αύξηση του pH κυμάνθηκε από 6,9 (δολομίτης) έως 7,5, περιοχή πολύ καλή για την ανάπτυξη όλων σχεδόν των καλλιεργειών (Πιν.2). Από τα αποτελέσματα των απόνερων, που απομένουν μετά το πότισμα των εδαφικών μιγμάτων (το νερό στράγγισης), προκύπτει ότι το MgO μεταβάλει το pH και των δύο εδαφικών μιγμάτων εντονότερα (pH 9,0 και 8,7 αντίστοιχα) σε σχέση με τα άλλα ορυκτά στων οποίων τα απόνερα το pH δεν ξεπέρασε το 8,5 (Πιν. 3). Στο 3°, 4° και 5° πείραμα μελετήθηκε η συμπεριφορά των ορυκτών που έδωσαν τα πιο ενδιαφέροντα αποτελέσματα, όσον αφορά την αύξηση του εδαφικού pH, στο 1° και 2° πείραμα. Αυτά ήταν ο ασβεστίτης, ο χουντίτης, το ενεργό MgO καθώς και τα μίγματά τους 40% δολομίτης + 40% ασβεστίτης + 20% MgO και 90% δολομίτης + 10% MgO.

Στο 3° πείραμα δοκιμάστηκε η ποσότητα των 350 kg ορυκτού/στρ.στο εδαφικό μίγμα που είχε προέλευση τα Κύργια. Η προσθήκη του MgO αύξησε το pH από 4,3 που ήταν το αρχικό στο 8,1 που θεωρείται αρκετά υψηλό για αρκετές καλλιέργειες. Τα υπόλοιπα ορυκτά βελτίωσαν το pH αυτού του εδαφικού μίγματος σε τιμές που κυμαίνονταν από 6,5-7,1, περιοχή που θεωρείται πολύ καλή (ιδανική) για όλες τις καλλιέργειες (Πιν.3). Στο 4° πείραμα μειώθηκαν περισσότερο οι ποσότητες των ορυκτών και έφτασαν τα 200 kg/στρ.στο εδαφικό μίγμα, που σε αυτό το πείραμα είχε προέλευση τον Άγιο Αθανάσιο με αρχικό pH 4,2. Από το αποτέλεσμα προκύπτει ότι το MgO αυξάνει το pH του εδάφους στο 7,8 που θεωρείται υψηλό, ενώ και τα μείγματα ορυκτών (ασβεστίτη με ενεργό MgO) το ανεβάζουν στην περιοχή του 6,5, που θεωρείται κατάλληλη για τις περισσότερες καλλιέργειες.

Στο 5° πείραμα δοκιμάστηκαν ακόμα μικρότερες ποσότητες εδαφοβελτιωτικών του pH των οξίνων εδαφών. Έτσι εδώ εφαρμόστηκε ποσότητα 100 kg ορυκτού/στρ.στο εδαφικό μίγμα από την περιοχή των Κυργίων με αρχικό pH 4,4. Ο ασβεστίτης κατάφερε να ανεβάσει το pH στο 7,0, που θεωρείται ιδανικό για κάθε καλλιέργεια, ενώ τα υπόλοιπα το ανέβασαν στην περιοχή 5,7-6,2 που δε θεωρείται ιδιαίτερα ικανοποιητική ως αποτέλεσμα ασβέστωσης, όπου η επιδίωξή μας είναι τιμές κοντά στο

ουδέτερο σημείο. Στο 6° πείραμα μελετήθηκε η επίδραση που ασκεί μια μικρή σχετικά ποσότητα MgO σε εδαφικό μίγμα ισχυρής όξινης αντίδρασης.

Πίνακας 1. Φυσικοχημικές ιδιότητες των πειραματικών εδαφών

Περιοχή	pH	άμμος	άργιλος %	ιλύς	Χαρακτηρ εδαφών	Οργαν. ουσ. %	P	K	Ca ppm	Mg
Κύργια	4.25	47.7	20.3	31.9	L	1.42	36	170	297	33
	4.3	55.7	12.1	32.3	SL	1.33	36	170	450	48
	4.4	64.1	14.2	21.7	SL	1.37	36	100	520	36
	4.5	56.2	10.1	33.7	SL	1.07	32	100	560	48
Αγ.Αθαν.	4.2	61.9	9.9	28.3	SL	1.04	32	45	127	12
	4.4	63.4	12.5	24.1	SL	0.91	42	50	160	19
Α.Π.Θ.	8.1	3,7	7,7	88,8	Si	1,37	26	89	490	75
	8.2	2,1	7,3	82,2	SiL	1,26	32	67	425	83
	8.2	2,5	8	79,5	SiL	1,08	29	117	380	90

Πίνακας 2. Επίδραση προσθήκης ορυκτών και μιγμάτων τους στο pH εδαφικών δειγμάτων: (ΑΑ) Αγ. Αθανασίου Δράμας (αρχικό pH 4.4 , ποσότητα 500 kg/στρέμμα), (Κ1) Κυργίων Δράμας (αρχικό pH 4.3 , ποσότητα 350 kg/στρέμμα) και (Κ2) Κυργίων Δράμας (αρχικό pH 4.4 , ποσότητα 100 kg/στρέμμα)

Ορυκτό και Μίγμα	5 Η		8 Η		10 Η	14 Η		20 Η			30 Η			40 Η
	Κ1	**Κ2**	**Κ1**	**Κ2**	**ΑΑ**	**Κ1**	**Κ2**	**ΑΑ**	**Κ1**	**Κ2**	**ΑΑ**	**Κ1**	**Κ2**	**ΑΑ**
Α	6	6,8	6,2	7	6,9	6,4	7	7	6,5	7	7,05	6,5	7	7,05
Δ					6,9			6,95			7			7
Χ	6	5,6	6,4	5,7	7,25	6,5	5,7	7,35	6,5	5,7	7,5	6,5	5,7	7,5
Μ	7,5	5,6	7,9	5,8	8,4	8	5,8	8,55	8,1	5,8	8,6	8,1	5,8	8,6
40% Δ +40% Α +20% Μ	6,2	5,8	6,9	6	7,1	7,1	6	7,3	7,1	6	7,3	7,1	6	7,3
45% Δ +45%Α +10% Μ					7,25			7,3			7,3			7,3
90% Α + 10% Μ					7,25			7,4			7,4			7,4
90% Δ + 10% Μ	6,3	6,1	6,6	6,2	7,4	6,7	6,2	7,45	6,7	6,2	7,5	6,7	6,2	7,5

Α= Ασβεστίτης, Δ= Δολομίτης, Χ= Χουντίτης, Μ= MgO ενεργό, Η= Ημέρες

Ως έδαφος χρησιμοποιήθηκε αυτό από την περιοχή του Αγίου Αθανασίου με αρχικό pH 4,4 και η ποσότητα που εφαρμόστηκε ήταν 75 kg MgO/στρέμμα.στο εδαφικό μίγμα. Μετά 10 ημέρες από την εφαρμογή του ορυκτού προκύπτει ότι το MgO βελτιώνει το pH μόνον στο 6,0, τιμή όχι ικανοποιητική για πολλές καλλιέργειες.

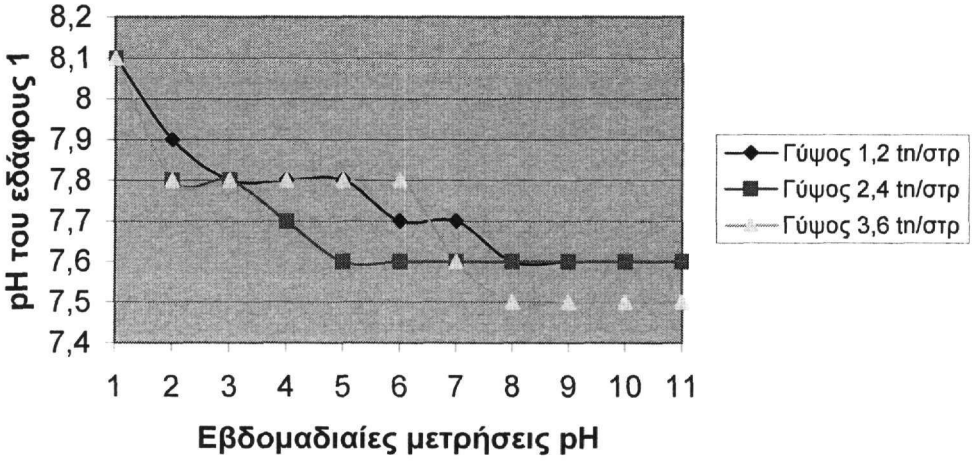
Πίνακας 3. Μεταβολή pH με το χρόνο, στα απόνερα εδαφικού δείγματος περιοχής Κυργίων Δράμας, αρχικού pH 4.4, με προσθήκη 500 kg/στρέμμα εδαφοβελτιωτικών

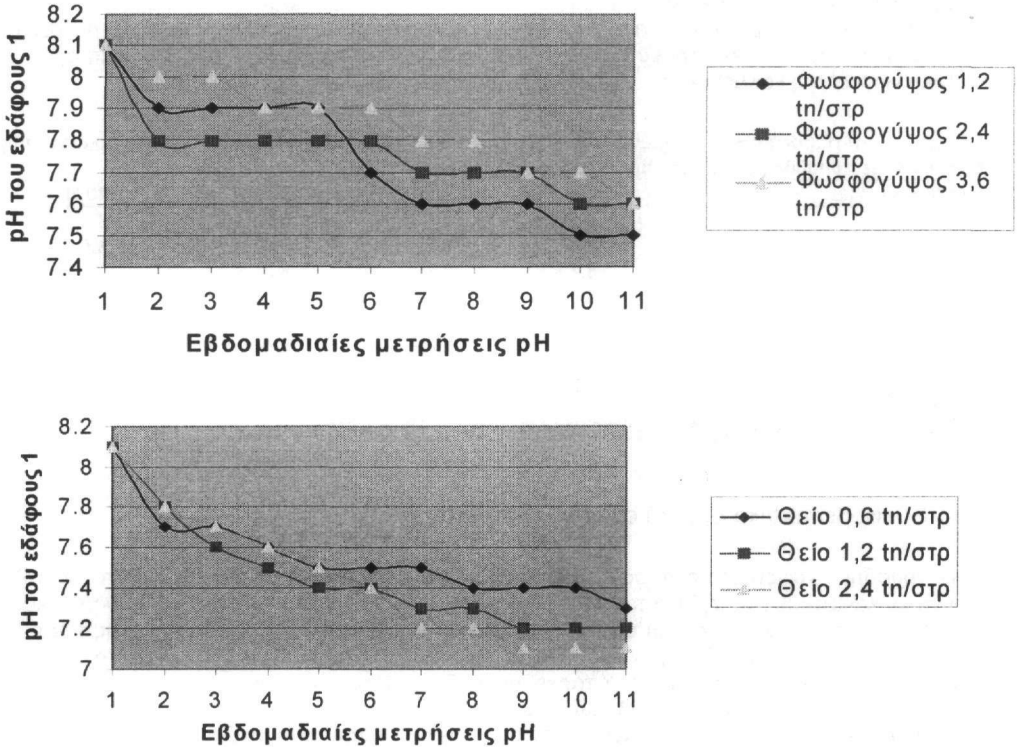
Ορυκτό και Μίγμα	10 Η	20 Η	30 Η	40 Η
Α	8,5	8,5	8,5	8,5
Δ	8,4	8,5	8,5	8,5
Χ	8,2	8,3	8,3	8,3
Μ	8,8	8,9	9	9
40% Δ. + 40% Α + 20% Μ	8,2	8,3	8,3	8,3
45% Δ. + 45% Α + 10% Μ	8,4	8,45	8,5	8,5
90% Α + 10% Μ	8,3	8,4	8,4	8,4
90% Δ + 10% Μ	8,4	8,5	8,5	8,5

Α= Ασβεστίτης, Δ= Δολομίτης, Χ= Χουντίτης, Μ= MgO ενεργό, Η= Ημέρες

3.2 Εδαφοβελτιωτικά ορυκτά εδαφών αλκαλικού pH

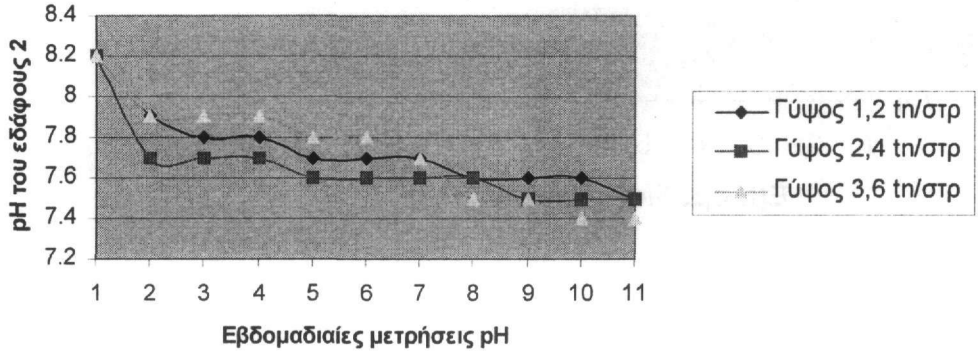
Η προσθήκη γύψου στο έδαφος 1 μειώνει το αρχικό pH από 8,1 σε 7,6 για ποσότητες 1.2 και 2.4 tn/στρ. και από 8,1 σε 7,5 για ποσότητα 3.6 tn/στρ. Ανάλογα αποτελέσματα ελήφθησαν και κατά τη εφαρμογή φωσφογύψου, όπου το pH μειώθηκε από 8,1 σε 7,5-7,6 και στις τρεις ποσότητες ορυκτού. Η επίδραση λοιπόν της γύψου και φωσφογύψου είναι σχεδόν ίδια, ανεξάρτητα από την ποσότητα η οποία χρησιμοποιείται. Υπάρχει όμως διαφορά όσον αφορά στον χρόνο στον οποίο επέρχεται η σταθεροποίηση των τελικών τιμών pH (Σχ. 1). Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται θείο παρατηρείται μεγαλύτερη βελτίωση στην τιμή του pH. Έτσι, αυτό μειώνεται από την αρχική τιμή 8,1 σε 7,3, 7,2 και 7,1 για ποσότητες θείου 0.6, 1.2 και 2.4 tn/στρ. αντίστοιχα. Η μείωση του pH επέρχεται γρήγορα και από την τέταρτη περίπου εβδομάδα, σε αντίθεση με τα άλλα εδαφοβελτιωτικά τα οποία για το ίδιο αποτέλεσμα χρειάστηκαν περίπου επτά εβδομάδες (Σχ. 1).

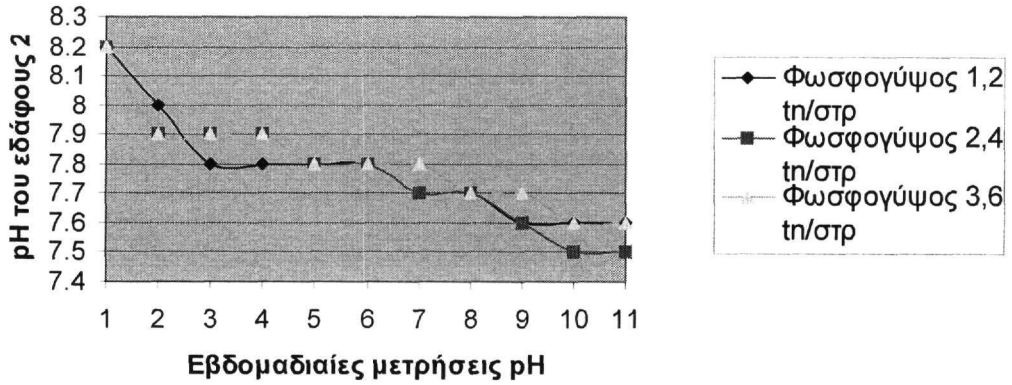


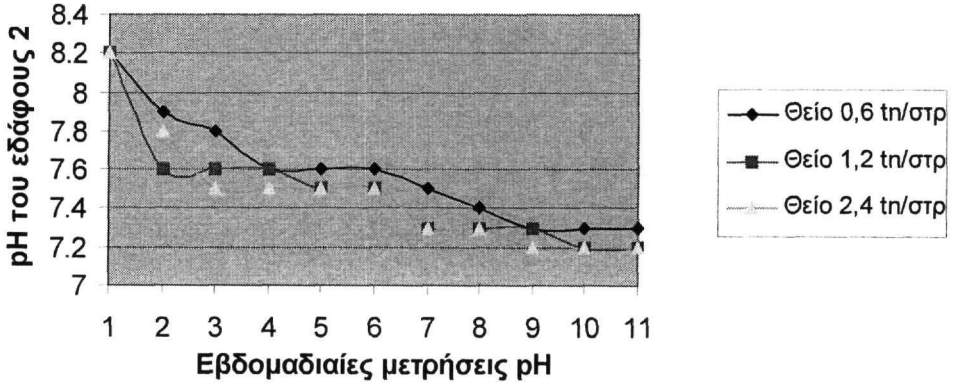


Σχήμα 1. Μεταβολή του pH του εδάφους 1 μετά την προσθήκη γύψου, φωσφογύψου και θείου

Στο έδαφος 2 η προσθήκη της γύψου μειώνει το pH του από 8,2 σε 7,5, 7,5 και 7,4 για ποσότητες 1.2, 2.4 και 3.6 tn/στρ. Το ίδιο παρατηρείται και μετά προσθήκη φωσφογύψου, όπου το pH του εδάφους μειώθηκε από 8,2 σε 7,6, 7,5 και 7,6 για τις αντίστοιχες ποσότητες. Η επίδραση των δύο αυτών θειούχων υλικών δεν είναι αξιοσημείωτη και είναι η ίδια, ανεξάρτητα από την ποσότητα εδαφοβελτιωτικού που εφαρμόζεται στι πειραματικό χώμα. Κατά την χρησιμοποίηση του θείου έχουμε πιο αισθητή πτώση του pH, το οποίο μειώνεται από 8,2 σε 7,3, 7,2 και 7,2 για ποσότητες 0.6. 1.2 και 2.4 tn/στρ. αντίστοιχα. Και σε αυτήν την περίπτωση όμως η πτώση του pH είναι ανεξάρτητη από την ποσότητα του εδαφοβελτιωτικού η οποία χρησιμοποιείται (Σχ. 2).

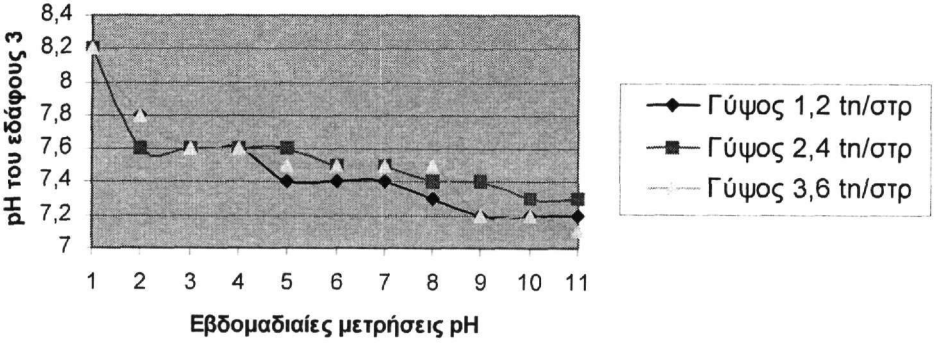


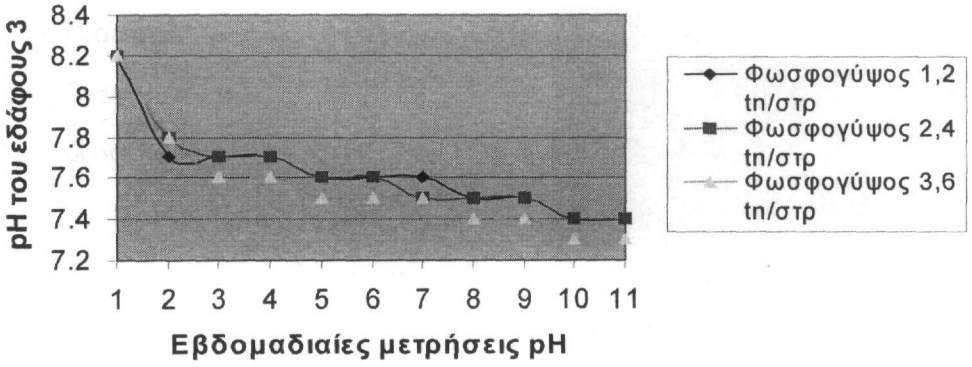


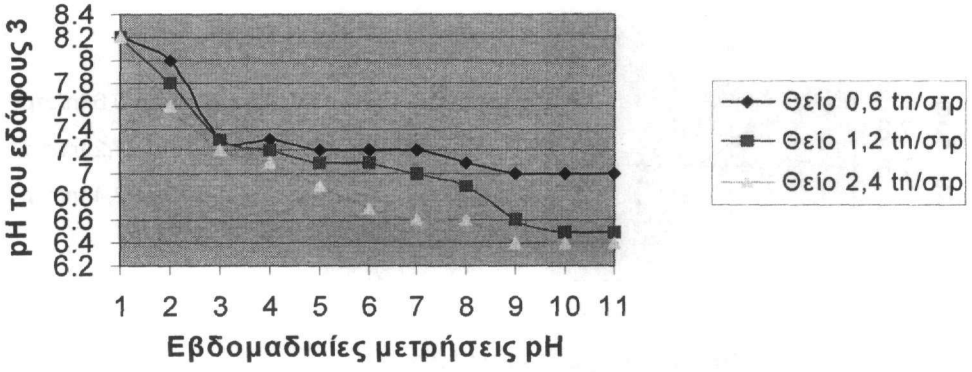


Σχήμα 2. Μεταβολή του pH του εδάφους 2 μετά την προσθήκη γύψου, φωσφογύψου και θείου

Στο έδαφος 3 παρατηρήθηκε μεγαλύτερη ελάττωση του pH απ'ότι στα άλλα δύο εδάφη. Έτσι η προσθήκη γύψου μείωσε το pH του εδάφους από 8,2 σε 7,2 7,3 και 7,1 για ποσότητες 1.2, 2.4 και 3.6 tn/στρ. αντίστοιχα, ενώ η προσθήκη φωσφογύψου το μείωσε από 8,2 σε 7,4, 7,4 και 7,3 για τις ίδιες ποσότητες. Και σε αυτό το έδαφος στις μεταχειρίσεις με τη γύψο και φωσφογύψο διαπιστώνεται πως η μείωση του pH δεν επηρεάζεται αισθητά από την ποσότητας που χρησιμοποιήθηκε και επήλθε σε χρονικό διάστημα περίπου οκτώ εβδομάδων.



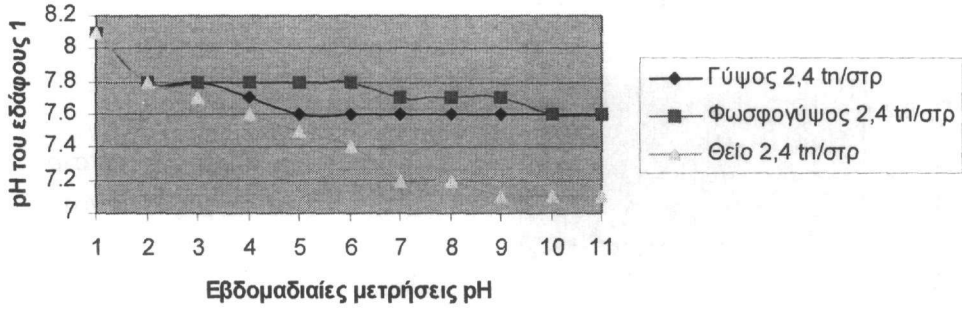


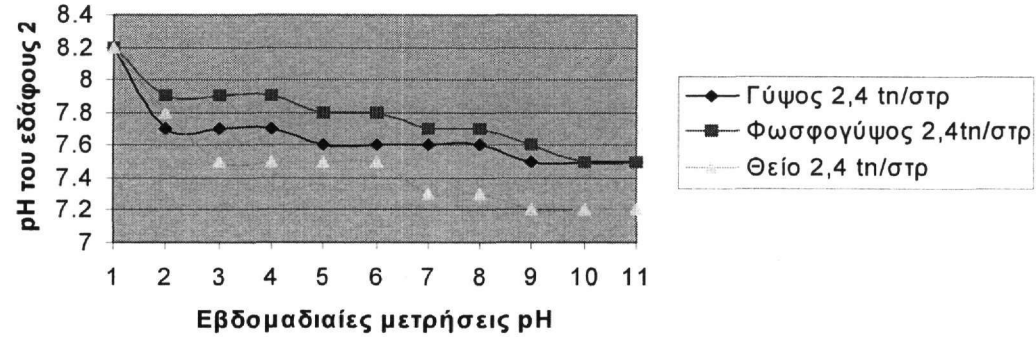


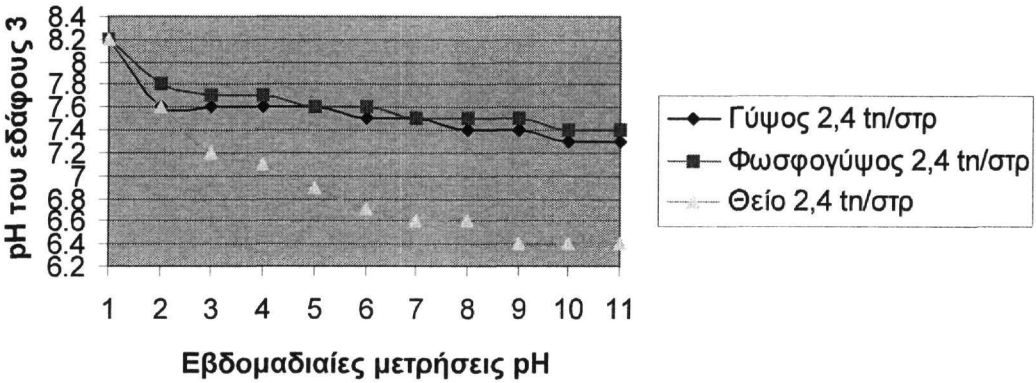
Σχήμα 3. Μεταβολή του pH του εδάφους 3 μετά την προσθήκη γύψου, φωσφογύψου και θείου.

Στην περίπτωση του θείου το pH ελαττώθηκε από 8,2 σε 7,0, 6,5 και 6,4 για ποσότητες 0.6. 1.2 και 2.4 tn/στρ. αντίστοιχα. Η ελάττωση αυτή επήλθε πολύ γρήγορα, από τη δεύτερη κιόλας εβδομάδα, καθώς το θείον μετατρέπεται σε θειικό οξύ το οποίο γρήγορα οξινίζει το έδαφος (Σχ. 3).

Στο σχήμα 4 γίνεται μια σύγκριση της μεταβολής του pH μετά την προσθήκη ίδιας ποσότητας γύψου, φωσφογύψου και θείου και στα τρία πειραματικά εδάφη







Σχήμα 4. Σύγκριση της μεταβολής του pH μετά την προσθήκη ίδιας ποσότητας γύψου, φωσφογύψου και θείου, στα εδάφη 1, 2 και 3

Και τα τρία ορυκτά προκάλεσαν βελτίωση των φυσικών ιδιοτήτων των εδαφών, όπως της διηθητικότητας. Η φωσφογύψος αν και εφοδιάζει το έδαφος με P, έχει χαμηλό κόστος και συντελεί στην απορρόφηση των παραπροϊόντων της βιομηχανίας φωσφορικών λιπασμάτων, ωστόσο ως εδαφοβελτιωτικό θα πρέπει να προσεχθεί ιδιαίτερα να μην περιέχει στοιχεία επιβλαβή για την ανάπτυξη των φυτών και ρυπογόνα για το έδαφος και γενικά για το περιβάλλον, όπως As, Cd, Pb κ.α.

Η αιτιολόγηση και η ερμηνεία των ακραίων τιμών pH που καθιστούν τα εδάφη προβληματικά καθώς και οι αντιδράσεις θεραπείας τους με τα διάφορα εδαφοβελτιωτικά, αναφέρονται σε έκταση στη βιβλιογραφία (Μοσοπολινός, 1987, 1991).

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των δύο σειρών πειραμάτων καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι για την βελτίωση των ισχυρά όξινων εδαφών μπορούμε να χρησιμοποιούμε ασβεστίτη, δολομίτη και χουντίτη ή και μίγματα αυτών με MgO σε ποσότητες περίπου 350 kg/στρ. Επιπλέον μπορεί να χρησιμοποιηθεί και MgO ως και μίγματά του με ασβεστίτη και δολομίτη, σε ποσότητα 200 kg/στρ. Αντίθετα για την μείωση της αλκαλικότητας των εδαφών συνιστάται γύψος και φωσφογύψος σε ποσότητες 1.2 t/στρ. ή ορυκτό θείο σε ποσότητα 0.6 t/στρ. Αυτές οι ποσότητες ισχύουν για τα εξεταζόμενα στα πειράματά μας εδάφη. Στην πράξη, δηλαδή σε συνθήκες αγρού, θα πρέπει να προσδιορίζονται οι ποσότητες των εδαφοβελτιωτικών για κάθε έδαφος ξεχωριστά, λόγω της

μεγάλης ποικιλομορφίας των εδαφών και της διαφορετικής κάθε φορά ρυθμιστικής ικανότητάς των, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα προσθέτοντας τη μικρότερη δυνατή ποσότητα εδαφοβελτιωτικού.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Al-Oudat, M., Arslan, A. and Kanakri, S., 1998. Physical and chemical properties, plant growth, and radionuclide accumulation effects from mixing phosphogypsum with some soils. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 29 (15&16):2515-2528.

Fageria, N.K. and Zimmermann, F.J.P., 1998. Influence of pH on growth and nutrient uptake by crop species in an Oxisol. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 29(17&18):2675-2682.

Malavolta, E., Vitti, G.C., Rosolem, C.A., Fageria, N.K. and Guimaraes, P.T.G., 1987. Sulfur responses of Brasilian Crops. J. Plant Nutr. 10:2153-2158.

Μισοπολινός, Ν.Δ., 1987. Προβληματικά εδάφη. Α.Π.Θ. Θεσσαλονίκη

Μισοπολινός, Ν.Δ., 1991. Προβληματικά εδάφη., Μελέτη – Πρόβλεψη – Βελτίωση. Α.Π.Θ. Θεσσαλονίκη

Mora, M.L., Cartes, P., Demanet, R. and Cornforth, I.S., 2002. Effects of lime and gypsum on pasture growth and composition on an acid Andisol in Chile, south America. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 33(13&14):2069-2081.

Shainberg, L., Sumner, M.E., Miller, W.P., Farina, M.P.W., Pavan, M.A., Fand Fey, M.V., 1990. Use of gypsum on soils: A review. Adv.Soil Sci. 9:1-111.

Shamshuddin, J, Sharifuddin, H.A.H. and Bell, L., 1998. Longevity of ground Magnesium Limestone applied to an Ultisol. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 29(9&10):1299-1313.

USDA, 1993. Soil Survey Manual. Soil Survey Division Staff, p. 437.

ABSTRACT

UTILIZATION OF MINERAL RAW MATERIALS (INDUSTRIAL BY-PRODUCTS) AND THEIR MIXTURES AS SOIL PH AMENDMENTS

Sikalidis C.[1], Karagiannidis N.[2]

[1] *Department of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, 546 21, Thessaloniki,, Greece, sikalidi@eng.auth.grr*

[2] *NAGREF – Soil Science Insitute, Thessaloniki, Greece.*

Limestone, dolomitic stone, huntite, active magnesia and their mixtures as well as phosphorus containing gypsum, all by-products of various industrial activities, were investigated as soil amendments for acidic (pH 4.2 - 4.5) soils from Drama area, N. Greece and alkaline (pH 8.1 - 8.2) soils from Thermi area, N. Greece. Additions of 500 and 350 kg of the industrial by-products or their various mixtures tested, per 1000 sq.meters, improve the soil pH from the strong acidic area to 6.5-7.5. Active magnesia increases the pH values above 8. Additions of 200 kg of mixtures of limestone and active magnesia per 1000 sq.meters, found to be able to increase the soil pH from 4.2 to around 6.5. These results were obtained within ten days from the day of application. Phosphorous containing gypsum, by-product of phosphoric fertilizers industry, was found to be able to decrease the soil pH from 8.1-8.2 down to 7.1. The results of this work suggest the possible use of the studied by-products as soil amendments for acidic and alkaline soils, respectively.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

Η ΧΡΗΣΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ Ή ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΡΟΦΙΜΩΝ, ΦΑΡΜΑΚΩΝ, ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Τσιραμπίδης Α.
Τομέας Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 541 24 Θεσσαλονίκη, ananias@geo.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το περιεχόμενο αυτής της εργασίας σχετίζεται με τις βιομηχανίες τροφίμων, φαρμάκων, χημικών προϊόντων (χαρτί, χρώματα, απορρυπαντικά, καλλυντικά) και κατασκευαστικών υλικών. Επιλέχθηκαν δώδεκα διαφορετικά προϊόντα ευρείας κατανάλωσης, ελληνικής ή ξένης προέλευσης, τα οποία αναλύθηκαν για να επιβεβαιωθεί η συμμετοχή κοινών και εξειδικευμένων ορυκτών έστω και σε μικρή αναλογία. Ποσότητες των προϊόντων αυτών θερμάνθηκαν σε 350° C (ή 250° C) για τρεις ώρες, για την καταστροφή των οργανικών συστατικών και την αφαίρεση του νερού και όλων των πτητικών ενώσεων. Το στερεό υπόλειμμα των προϊόντων που εξετάζονται κυμάνθηκε από 10% έως 78%. Παρατηρήθηκε σημαντική μείωση (περίπου κατά 50%) στο στερεό υπόλειμμα των εδώδιμων προϊόντων (σοκολάτα και μπισκότα), όταν θερμάνθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες, αλλά ίσης χρονικής διάρκειας, πιθανότατα εξαιτίας της ελλιπούς καύσης των οργανικών συστατικών. Επεξεργασμένα ή συνθετικά ορυκτά αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό κατά βάρος του απορρυπαντικού πλυντηρίου (78%) και της παιδικής πλαστελίνης (70%).

Το στερεό υπόλειμμα αυτών των προϊόντων αποτελείται από ένα έως τέσσερα διαφορετικά ορυκτά. Στη σοκολάτα γάλακτος είναι απροσδιόριστη η παρουσία μιας ανόργανης φάσης στα 3,2 Å και 2,2 Å. Στα μπισκότα (ελληνικής και ισπανικής προέλευσης) διαπιστώθηκε η παρουσία μόνο μιας ανόργανης ουσίας, του αλίτη (αλατιού). Το Kaopectate και το Terramin (εμπορικά ονόματα προσθετικών ουσιών με βάση τον καολινίτη και τον Ca-μοντμοριλλονίτη αντίστοιχα), που χρησιμοποιούνται σε ομοειδή τρόφιμα ή φαρμακευτικά δισκία, δεν εντοπίστηκαν, ίσως εξαιτίας της αποσύνθεσής τους κατά τη θερμική κατεργασία των προϊόντων. Η παρουσία κονιοποιημένου ασβεστόλιθου ή μαρμάρου επιβεβαιώθηκε στην τυποποιημένη ορνιθοτροφή, κυρίως με τη συμμετοχή ασβεστίτη και ελάχιστου δολομίτη. Επίσης, σ' αυτήν εντοπίστηκε και ελάχιστη ποσότητα φθορίτη. Ο ανατάσης ως έκδοχο και ο ροδοχρωσίτης ως χρωστική ουσία είναι τα ανόργανα συστατικά των δισκίων του στομάχου (αγγλικής προέλευσης). Ο φθοριοαπατίτης και το διάσπορο είναι οι ορυκτές φάσεις που περιέχονται στην οδοντόκρεμα (ιταλικής προέλευσης) με το πρώτο ορυκτό σε υπερδιπλάσια ποσότητα. Ο ανατάσης και ο τάλκης περιέχονται περίπου σε ίσες ποσότητες στην πούδρα προσώπου (προέλευσης Η.Π.Α.) μαζί με ελάχιστη ποσότητα αιματίτη που δίνει το καστανέρυθρο χρώμα. Συνθετικός ζεόλιθος Α, θειικό νάτριο, ανθρακικό νάτριο και ελάχιστη ποσότητα Κ-ούχου αστρίου εντοπίστηκαν στο απορρυπαντικό πλυντηρίου ρούχων. Δεν διαπιστώθηκε η παρουσία τριπολυφωσφορικού νατρίου (STPP). Συνθετικό TiO_2 (από την επεξεργασία ρουτιλίου) είναι το μοναδικό ανόργανο συστατικό του ελαιοχρώματος. Το υπόλειμμα του φωτοτυπικού χαρτιού (σουηδικής προέλευσης) αποτελείται σχεδόν εξολοκλήρου από $CaCO_3$ και από μικρή ποσότητα μαρμαρυγία. Τέλος, η παιδική πλαστελίνη αποτελείται κυρίως από ασβεστίτη και μικρές ποσότητες καολινίτη και ορθόκλαστου.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η συμβολή πολλών ορυκτών, επεξεργασμένων ή συνθετικών, στη βιομηχανική ανάπτυξη και επομένως στη βελτίωση της ζωής του ανθρώπου, έχει επιβεβαιωθεί εδώ και πολλά χρόνια. Η συνεχής βελτίωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών αυτών των ορυκτών έχει αυξήσει τη χρήση τους και σε νέους βιομηχανικούς τομείς εκτοπίζοντας άλλα παραδοσιακά προϊόντα, κυρίως οργανικής προέλευσης, τα οποία όμως μολύνουν το περιβάλλον.

Ως βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα χαρακτηρίζονται εκείνα τα φυσικά και συνθετικά υλικά τα οποία κυρίως με τις φυσικές και χημικές ιδιότητές τους παρά με τις ενώσεις ή την ενέργεια που εξάγονται από αυτά, χρησιμοποιούνται άμεσα ή μετά από κατάλληλη επεξεργασία σε βιομηχανικές εφαρμογές (Virta et al. 1994). Κανένα από αυτά τα επεξεργασμένα ή συνθετικά ορυκτά δεν θεωρείται επικίνδυνο στην υγεία του ανθρώπου ή στο περιβάλλον ούτε είναι επικίνδυνα υλικά κατά τη μεταφορά τους. Τα βιομηχανικά ορυκτά θεωρούνται απαραίτητα σε κάθε ανάγκη της σύγχρονης ζωής και αποτελούν τη βάση πολλών αναπτυσσόμενων διεθνών επιχειρήσεων.

Το περιεχόμενο αυτής της εργασίας σχετίζεται με τις βιομηχανίες τροφίμων, φαρμάκων, χημικών προϊόντων (χαρτί, χρώματα, απορρυπαντικά, καλλυντικά) και κατασκευαστικών υλικών.

Σημαντικά ορυκτά στην επεξεργασία ή παρασκευή τροφίμων είναι τα: αργιλικά ορυκτά (π.χ. μοντμοριλλονίτης, καολινίτης, τάλκης, βερμικουλίτης, σεπιόλιθος, ατταπουλγίτης κ.ά.), αλίτης, φθορίτης, ζεόλιθοι, φωσφορικές ενώσεις, καθώς και τα ανθρακικά πετρώματα, ο μπεντονίτης, ο περλίτης, οι διατομίτες κ.ά.

Σημαντικά ορυκτά στην παρασκευή φαρμάκων είναι τα συνθετικά οξείδια του Fe και Ti, καθώς και τα επεξεργασμένα: αργιλικά ορυκτά, βόρακας, γύψος, ζεόλιθοι, περλίτης, πυριτία κ.ά.

Σημαντικά επεξεργασμένα ή συνθετικά ορυκτά στην παρασκευή καλλυντικών και απορρυπαντικών είναι τα: τάλκης, ανατάσης, ζεόλιθοι, βορικές και φωσφορικές ενώσεις, κίσσηρη, πυριτία, μαρμαρυγίες κ.ά.

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι να επιβεβαιώσει την παρουσία επεξεργασμένων ή συνθετικών ορυκτών σε μια μεγάλη ποικιλία προϊόντων ευρείας κατανάλωσης.

1.1 ΕΔΩΔΙΜΑ ΟΡΥΚΤΑ

1.1.1 *Αργιλικά ορυκτά*

Η χρήση των αργίλων για τον καθαρισμό του κρασιού, των χυμών φρούτων και άλλων υγρών ήταν γνωστή από την αρχαιότητα (π.χ. Διοσκουρίδης, βοτανολόγος) όπως και η αλλαγή των ιδιοτήτων των αργίλων με προσρόφηση οργανικών υλικών. Οι αρχαίοι Έλληνες χρησιμοποιούσαν ταννίνες λαχανικών σε αργίλους για να δημιουργήσουν αμιγή ερυθρόμαυρα αργιλικά υλικά κατάλληλα για διακόσμηση. Ενεργοποιημένες όξινες άργιλοι χρησιμοποιούνται στη διύλιση του ελαιόλαδου και άλλων ελαίων και λιπών φυτικής ή ζωικής προέλευσης. Σήμερα, οι άργιλοι χρησιμοποιούνται επίσης ως υλικά υγιεινής των οικόσιτων ζώων, για τον καθαρισμό κηλίδων ελαίου ή λίπους, ως υλικά λεύκανσης, ως έκδοχα στη φαρμακευτική ή στην παρασκευή ποικίλων χημικών προϊόντων. Ο Ca-ούχος μπεντονίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αποχρωματισμό, απόσμηση και αφυδάτωση φυτικών και ζωικών ελαίων. Τα αργιλικά ορυκτά που κατά παράδοση χρησιμοποιούνται ως απορροφητικά ή προσροφητικά υλικά είναι τα: σμεκτίτης (μοντμοριλλονίτης), ατταπουλγίτης, σεπιόλιθος και η γη αποχρωματισμού (California Earth Minerals 2003).

1.1.2 *Μοντμοριλλονίτης*

Μεταξύ των αργιλικών ορυκτών οι σμεκτίτες παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη απορροφητική ικανότητα. Γι' αυτό, τα περισσότερα αργιλούχα υλικά που διαθέτονται από βιομηχανίες υγιεινής διατροφής ανήκουν στην κατηγορία των σμεκτιτών. Το πιο συνηθισμένο είδος τους είναι ο Ca-μοντμοριλλονίτης που είναι το περισσότερο προτιμώμενο είδος μεταξύ των εδώδιμων αργιλικών ορυκτών. Έχει αποτελέσει θέμα πολλών ερευνητικών μελετών και έχει αναγνωριστεί από επιστήμονες και λαϊκούς για τις ασυνήθιστες ιδιότητές του. Εκτός της μοναδικής δομής του ο μοντμοριλλονίτης παρουσιάζει μια ιδιαίτερα μεγάλη επιφανειακή έκταση των λεπτομερών κόκκων του η οποία προάγει *περισσότερο την προσροφητική και απορροφητική ικανότητά του*. Ο Ca-*μοντμοριλλονίτης έχει* ειδική επιφάνεια 800 m^2/g, ενώ η ικανότητα αυτού του ορυκτού να απορροφά τοξίνες είναι μεγαλύτερη από οποιοδήποτε άλλο αργιλικό ή μη ορυκτό (California Earth Minerals 2003).

Η ανθρώπινη και ζωική χρήση ως χωνευτικού του Ca-μοντμοριλλονίτη είναι γνωστή σε παγκόσμια κλίμακα τα τελευταία χρόνια. Αποθέσεις αυτού του ορυκτού έχουν χρησιμοποιηθεί για εκατοντάδες χρόνια από ιθαγενείς θεραπευτές της Αμερικής ως εσωτερικό ή εξωτερικό θεραπευτικό υλικό. Αυτοί οι ιθαγενείς χρησιμοποίησαν αυτό το υλικό για επάλειψη ανοικτών τραυμάτων και για στομαχικές ή εντερικές διαταραχές (California Earth Minerals 2003).

Ο Ca-μοντμοριλλονίτης είναι γνωστός ως «ζωντανή άργιλος», γιατί αποτελείται από στοιχεία που προάγουν την παραγωγή ενζύμων σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Τα οφέλη από τη χρήση αυτού του ορυκτού έχουν επιβεβαιωθεί ερευνητικά από πολλά πανεπιστήμια και ερευνητικά

κέντρα. Μελέτες έχουν δείξει ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της ανθρώπινης κακής διατροφής και της έλλειψης ιχνοστοιχείων στο έδαφος. Το Terramin (εμπορικό προϊόν πλούσιο σε Ca-μοντμοριλλονίτη) μπορεί να βοηθήσει στη βελτίωση της υγείας μας, από την αναπλήρωση του εδάφους με ουσιώδη ιχνοστοιχεία, μέχρι τη βελτίωση της ποιότητας των τροφών των φυτών και ζώων και μέχρι την αφαίρεση των τοξινών από τα σώματά μας (Kong 2003).

Η Ca-μοντμοριλλονιτική άργιλος είναι η πηγή των περισσότερων εμπορικά παραγόμενων ιχνοστοιχείων προσθετικών της δίαιτας. Το Terramin περιέχει ένα συνδυασμό περισσότερων από 60 ουσιωδών στοιχείων και ιχνοστοιχείων που βρίσκονται 100% σε φυσική κατάσταση (California Earth Minerals 2003).

1.1.3 *Καολινίτης*

Οι σημαντικότερες ιδιότητες που πρέπει να προσδιορίζονται πριν την εφαρμογή ενός καολινίτη σε διάφορες εφαρμογές είναι: μέγεθος κόκκων, λαμπρότητα και λευκότητα, ρεολογία, pH κ.ά. Εξαιτίας του λευκού χρώματος, της χαμηλής σκληρότητας, του μικρού μεγέθους των κόκκων και της χημικής αδράνειάς του ο καολινίτης είναι ένα εξαιρετικά χρήσιμο ακατέργαστο ορυκτό υλικό. Κυρίως χρησιμοποιείται στη χαρτοποιία ως υλικό πλήρωσης και επικάλυψης, αλλά και στις βιομηχανίες κεραμικών, τσιμέντων, καταλυτών και πυρίμαχων υλικών. Επίσης, ως πληρωτικό ή απλωτικό ή χρωστικό υλικό στις βιομηχανίες πλαστικών, ελαστικών, μονωτικών, χρωμάτων και κολλητικών υλικών. Τέλος, υψηλής καθαρότητας καολινίτης χρησιμοποιείται στη φαρμακευτική τόσο ως αδρανές όσο και ως ενεργό συστατικό (π.χ. στομαχικές διαταραχές, καλλυντικές μάσκες κ.ά.) (Prasad et al. 1991).

Η άργιλος θεωρείται τέλειο φυσικό υλικό ως μάσκα ομορφιάς για το πρόσωπο και το σώμα, γιατί έχει την ικανότητα να δεσμεύει τη θερμότητα δημιουργώντας υπεραιμία και διεγείροντας την κυκλοφορία. Επιπλέον, περιέχει ιχνοστοιχεία με αντιοξειδωτικές ιδιότητες που λειτουργούν ενάντια στη γήρανση της επιδερμίδας. Η μάσκα αργίλου απορροφά πολύ εύκολα το περιττό λίπος του δέρματος και τις ακαθαρσίες, ανοίγει τους πόρους και καταστρέφει τα στίγματα. Οι καταλύτες που περιέχονται στην άργιλο βοηθούν στην αφαίρεση των τοξινών οι οποίες θεωρούνται βασική αιτία της κυτταρίτιδας (www.freshline.co.uk 2003).

Καολινίτης είναι το αργιλικό ορυκτό που χρησιμοποιείται στο εμπορικό προϊόν Kaopectate. Απορροφά τοξίνες και βακτήρια όπως και άλλα αργιλικά ορυκτά, κυρίως όμως ενεργεί ως αντιδιαρροϊκό. Διάφορες εταιρίες υγιεινής διατροφής διαφημίζουν τη συμμετοχή του καολινίτη τονίζοντας τα οφέλη από τα περιεχόμενα ιχνοστοιχεία του (California Earth Minerals 2003).

1.2 ΟΡΥΚΤΑ ΖΩΟΤΡΟΦΩΝ

1.2.1 *Θρεπτικά ορυκτά*

Ο ασβεστίτης με τη μορφή αλεσμένου ασβεστόλιθου αποτελεί την πιο συνηθισμένη πηγή Ca που χρησιμοποιείται στη διατροφή των ζώων, γιατί δυναμώνει τα οστά και εμποδίζει τη ραχίτιδα. Επίσης, δυναμώνει το κέλυφος των αυγών και αυξάνει την παραγωγή τους. Ο ασβεστιτικός ασβεστόλιθος περιέχει 36-38% Ca και μπορεί με ασφάλεια να χρησιμοποιηθεί ανακατωμένος με αλάτι. Δολομιτικός ασβεστόλιθος που περιέχει >5% $MgCO_3$ δεν πρέπει να χρησιμοποιείται στη διατροφή των πουλερικών, αλλά άλλων ζώων. Τα θαλάσσια κελύφη είναι σχεδόν καθαρό $CaCO_3$ και θεωρούνται καλές πηγές Ca για όλες τις τάξεις των ζώων. Αυτά τα κελύφη περιέχουν περίπου 37% Ca. Οι φωσφορικές ενώσεις είναι σημαντικές για ενίσχυση των οστών και για υγιεινό μεταβολισμό κυρίως των πουλερικών και των χοίρων. Το φυσικό αλάτι είναι ουσιώδες για όλα τα ζώα προσφέροντας μια επιπλέον πηγή νατρίου. Τέλος, σε πολύ μικρές ποσότητες ή ίχνη χρησιμοποιούνται χαλκός, ιώδιο, ψευδάργυρος, κοβάλτιο, οξείδιο του σιδήρου και σελήνιο (Willis 2002).

1.2.2 *Μη θρεπτικά ορυκτά*

Ο μπεντονίτης βελτιώνει την απόδοση της τροφής στις αγελάδες και στις όρνιθες αυξάνοντας την παραγωγή γάλακτος και αυγών αντίστοιχα. Επίσης, προσροφά ανεπιθύμητες ενώσεις κατά τη διάρκεια της πέψης (π.χ. τοξίνες). Ο περλίτης και ο βερμικουλίτης χρησιμοποιούνται ως φορείς συμπυκνωμάτων ή ιχνοστοιχείων και ως προαγωγείς ανάπτυξης. Ο τάλκης και ο σεπιόλιθος ενεργούν ως αντικροκιδωτικοί παράγοντες, ως συνδετικά υλικά σε παλέτες ζωοτροφών και ως υλικά προαγωγής της ανάπτυξης. Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ως υλικά προαγωγής της ανάπτυξης, ενισχύουν τα κελύφη των αυγών, βελτιώνουν την υγεία των ζώων και απορροφούν την παραγόμενη αμμωνία από ιχθυοκαλλιέργειες (Willis 2002).

Η βρώση «γης» είναι συνηθισμένη μεταξύ των μεγάλων ζώων και ιδιαίτερα των άγριων. Από τη χημική ανάλυση των εδαφών που ελκύουν τα ζώα δεν διαπιστώνεται η παρουσία κάποιου ειδικού ορυκτού που εξολοκλήρου να εξηγεί αυτή τη συμπεριφορά. Μερικά όμως εδάφη παρουσιάζουν αλμυρή γεύση. Ακόμη όμως και σε αυτή την περίπτωση το Na δεν βρίσκεται πάντα με τη μορφή του NaCl και μπορεί να εμφανίζεται με τη μορφή θειικών ή ανθρακικών αλάτων (www.fao.org 2003).

1.3 ΦΘΟΡΙΤΗΣ

Είναι η μοναδική εμπορική πηγή του φθορίου διάφορων βαθμών όπως για παρασκευή οξέων ή φθοριούχων ενώσεων (>97% CaF_2), κεραμικών προϊόντων (80-97% CaF_2) και ατσαλιού (>60% CaF_2). Κονιοποιημένος φθορίτης χρησιμοποιείται ως προσθετικό υλικό στο σιτηρέσιο ορνίθων και χοίρων. Φθοριούχες ενώσεις χρησιμοποιούνται στην ψύξη, στον κλιματισμό, στα εντομοκτόνα, στα απορρυπαντικά, στις λάκες κομμωτικής και επίπλων, σε διαλυτικά υλικά κ.λπ. (Crossley 2003).

1.4 ΔΙΑΣΠΟΡΟ

Έχει λευκότεφρο χρώμα και είναι δίμορφο με το μπαιμίτη. Μετά από επεξεργασία του φυσικού ορυκτού παίρνεται ένα λευκό, λαμπρό και χημικά καθαρό υλικό που χρησιμοποιείται ως πληρωτικό και απλωτικό υλικό στη χαρτοβιομηχανία και στην παρασκευή πλαστικών και ελαστικών, καθώς και υλικών συγκόλλησης, σφράγισης, επιβραδυντικών φλογός και κατασταλτικών καπνού. Επίσης, ως ήπιο λειαντικό στις οδοντόκρεμες. Το διάσπορο είναι το σκληρότερο από τα ορυκτά συστατικά των βωξιτών (Harben 2002).

1.5 ΑΝΑΤΑΣΗΣ/ΡΟΥΤΙΛΙΟ

Ο ανατάσης έχει χρώμα κυρίως καστανοκύανο, αλλά και λευκό, δείκτη διάθλασης 2,55, σκληρότητα 5,5-6 και είναι τρίμορφο με το ρουτίλιο και το βρουκίτη. Σχηματίζεται από εξαλλοίωση άλλων τιτανιούχων ορυκτών. Παρέχει αδιαφάνεια και υψηλή ανακλαστικότητα, αδράνεια και συγκράτηση χρώματος, αντοχή βαφής και θερμική σταθερότητα. Αποτελεί βασικό συστατικό πολλών καλλυντικών (www.freshline.co.uk 2003).

Σε παγκόσμια κλίμακα σήμερα, το συνθετικό TiO_2, που παίρνεται από την επεξεργασία του ρουτιλίου, θεωρείται η πρώτη λευκή χρωστική ουσία στη βιομηχανία χρωμάτων. Ακολουθούν σε αφθονία οι βιομηχανίες των πλαστικών, ελαστικών και χάρτου. Επίσης, χρησιμοποιείται στην παρασκευή ινών, ελαστικού, κεραμικών, καλλυντικών, φαρμάκων και στη χρώση τροφών. Η εκτεταμένη του χρήση οφείλεται στα ανώτερα φυσικά του χαρακτηριστικά όπως: υψηλό δείκτη διάθλασης (RI=1550-1850), υψηλή ανακλαστικότητα με αποτέλεσμα να προσφέρει μεγάλο βαθμό λαμπρότητας και λευκότητας στο προϊόν, μικρό μέγεθος (0,2-0,3 μm) και καλή κατανομή κόκκων, χημική αδράνεια και θερμική σταθερότητα (Pearson 1999). Υπέρλεπτο και διαφανές TiO_2 χρησιμοποιείται ως επικαλυπτικό υλικό σε προϊόντα αυτοκινητοβιομηχανιών ή συσκευασίας τροφίμων, αλλά και στις βιομηχανίες βερνικιών και πλαστικών. Οι σημαντικότερες εφαρμογές του λευκού και εξαιρετικά καθαρού TiO_2 περιλαμβάνουν την παρασκευή ειδών υγιεινής (οδοντόκρεμες, σαπούνια κ.ά.), γλυκισμάτων, ποικίλων προϊόντων κρέατος και γάλακτος, φαρμακευτικών δισκίων και καλλυντικών (www.kemira.com 2003).

Το TiO_2 μπορεί να θεωρείται το ιδανικότερο από άποψη αδιαφάνειας υλικό στη χαρτοβιομηχανία, αλλά κυρίως το υψηλό του κόστος και ο χαμηλός βαθμός συνοχής των κόκκων του κατά τη διάρκεια επεξεργασίας του χάρτου αποκλείει αυτή τη δυνατότητα, γιατί υπάρχουν άλλες φθηνότερες πληρωτικές και χρωστικές ουσίες. Το TiO_2 δεν θεωρείται επικίνδυνο στην υγεία του ανθρώπου ή στο περιβάλλον ούτε επικίνδυνη ουσία κατά τη μεταφορά (Pearson 1999).

1.6 ΡΟΔΟΧΡΩΣΙΤΗΣ

Αποτελεί ένα από τα σημαντικά ορυκτά του μαγγανίου χρησιμοποιούμενος και ως ημιπολύτιμος λίθος. Μικρές ποσότητες αυτού του ορυκτού χρησιμοποιούνται στη μεταλλουργία, στην παρασκευή ξηρών μπαταριών, ως προσθετικό ζωοτροφών, ως εδαφοβελτιωτικό και ως χρωστικό υλικό στη φαρμακευτική, αγγειοπλαστική, κεραμική και πλινθοποιία. Στο παρελθόν χρησιμοποιήθηκε και ως πούδρα προσώπου (Cattany 2002).

1.7 ΤΑΛΚΗΣ

Είναι μαλακός, μη αποξεστικός και αδρανής. Εύκολα κονιοποιείται σε λευκή και λαμπρή λεπτομερή σκόνη που δρα ως λειτουργικό πληρωτικό υλικό σε πολλά βιομηχανικά προϊόντα. Επίσης, παρουσιάζει μεγάλη απορροφητική ικανότητα ελαίου και λίπους, γι΄ αυτό χρησιμοποιείται στη χρωματοποιία, φαρμακευτική, παρασκευή καλλυντικών ή λιπασμάτων, χαρτοποιία και ως προσθετικό τροφών (Harben 2002). Άλλα χρήσιμα φυσικά χαρακτηριστικά του είναι η αίσθηση χρήσης αλοιφής, η συγκράτηση οσμών και η ικανότητα κάλυψης δερματικών ερεθισμών (www.freshline.co.uk 2003).

Η βιομηχανία χάρτου είναι ο μεγαλύτερος καταναλωτής τάλκη. Ακολουθούν οι βιομηχανίες χρωμάτων, κεραμικών, πλαστικών, φαρμάκων, ζωοτροφών, λιπασμάτων, κατεργασίας αστικών λυμάτων, καλλυντικών, απορρυπαντικών, σαπουνιών, επεξεργασίας τροφών κ.λπ. (Taylor 2003).

Ο τάλκης είναι το πιο συνηθισμένο διεθνώς πληρωτικό υλικό στα καλλυντικά μειώνοντας σημαντικά το κόστος τους. Οι πλατυσμένοι κρύσταλλοί του επιτρέπουν την καλή πίεση και ολίσθηση σε δερματικές επιφάνειες. Για την παρασκευή καλλυντικών ο τάλκης πρέπει να περιέχει: <0,1% υδατοδιαλυτές ουσίες, <6% διαλυτές σε οξέα ουσίες, <3 ppm As, <20 ppm Pb, <40 ppm βαρέα μέταλλα, καθόλου ινώδη ορυκτά ή κόκκους άμμου ή βακτήρια, <6% απώλεια πύρωσης, μέγεθος κόκκων <75 μm (μέσος όρος 7 μm) και pH = 9,5 (Harben 2002).

1.8 ΑΙΜΑΤΙΤΗΣ

Τα φυσικά οξείδια του Fe αποτελούνται από ένα συνδυασμό ενός ή περισσότερων οξειδίων δισθενούς ή τρισθενούς Fe και ξένων προσμίξεων όπως είναι το Mn, η άργιλος και τα οργανικά συστατικά. Τα συνθετικά οξείδια του Fe παράγονται από διάφορες πρώτες ύλες και οι τύποι τους εξαρτώνται από την παραγωγική διαδικασία, τη χημική κατεργασία και την έκταση της ανάμιξης. Οι παραγόμενες χρωστικές είναι μη τοξικές, σχετικά αδρανείς, ανθεκτικές σε δυσμενείς καιρικές συνθήκες, κυρίως αδιαφανείς και αξεθώριαστες στο φως. Επίσης, αυτές οι χρωστικές παρέχουν μερική προστασία από τη διάβρωση. Χρησιμοποιούνται στην παρασκευή χρωμάτων, μελανών, πλαστικών, ελαστικών, χάρτου, σκυροδέματος, κεραμικών, πλακιδίων και ως προσθετικά σε τροφές ζώων, σε φάρμακα και σε καλλυντικά. Ο λεπτόκοκκος αιματίτης χρησιμοποιείται ως ερυθρή χρωστική ουσία στην παρασκευή διάφορων καλλυντικών και ως υλικό σε πολφούς γεωτρήσεων ή σε μεγάλης πυκνότητας αδρανή υλικά. Τα συνθετικά μέλη παρουσιάζουν υψηλότερη χρωματική καθαρότητα, μεγαλύτερη αντοχή βαφής και καλύτερη σταθερότητα χρώματος (Podolsky & Keller 1994).

1.9 ΖΕΟΛΙΘΟΣ Α

Στη φύση βρίσκονται περίπου 40 τύποι ζεόλιθων που είναι ένυδρα αργιλιοπυριτικά ορυκτά. Επιπλέον, περισσότεροι από 150 νέοι τύποι ζεόλιθων έχουν παραχθεί συνθετικά. Ο ζεόλιθος Α είναι ένας από αυτούς, έχει παραχθεί τη δεκαετία του 70 και θεωρείται βασικό συστατικό στην παραγωγή απορρυπαντικών πλυντηρίων. Οι πρώτες ύλες στην παρασκευή αυτού είναι η πυριτική άμμος, το NaCl και ο βωξίτης (Fawer et al. 1998).

Ο ζεόλιθος Α παρουσιάζει ικανότητα εναλλαγής κατιόντων 7 meq/g και είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικός στην αφαίρεση ιόντων Ca, καθώς και ιόντων Fe και Mn που προκαλούν λεκέδες. Οι προσροφητικές του ικανότητες είναι περίπου πέντε φορές μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του τριπολυφωσφορικού νατρίου (STPP) του οποίου η συμμετοχή στα απορρυπαντικά τα τελευταία χρόνια έχει περιοριστεί δραστικά, εξαιτίας περιβαλλοντικών λόγων. Εκτός του ζεόλιθου Α τα σημερινά συμβατικά απορρυπαντικά περιέχουν θειικό νάτριο (Na_2SO_4), ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) και μικρές ποσότητες πυριτικών ενώσεων. Ένα σύγχρονο και υψηλής ποιότητας απορρυπαντικό μπορεί να περιέχει μέχρι 25 διαφορετικά συστατικά οργανικής και ανόργανης προέλευσης που ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες(Harries-Rees 1992): επιφανειακής δράσης, αύξησης αποτελεσματικότητας και λεύκανσης.

Οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από υψηλή εναλλακτική ικανότητα και μεγάλη προσρόφηση ή αποβολή νερού, γι΄ αυτό χρησιμοποιούνται σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές. Οι συνθετικοί ζεόλιθοι, με τα πολλά λειτουργικά τους οφέλη, είναι σημαντικά συστατικά των απορρυπαντικών πλυντηρίων σήμερα. Από αυτούς παρασκευάζονται υψηλής απόδοσης, χαμηλού κόστους και περιβαλλοντικά φιλικά απορρυπαντικά που δεν περιέχουν τις βλαπτικές φωσφορικές ενώσεις. Οι συνθετικοί ζεόλιθοι βελτιώνουν το καθάρισμα αφαιρώντας τα ιόντα σκληρότητας από το νερό της πλύσης (www.pqcorp.com 2003).

1.10 ΑΝΘΡΑΚΙΚΟ ΑΣΒΕΣΤΙΟ

Θεωρητικά, τουλάχιστον είκοσι ορυκτά λευκού χρώματος είναι υποψήφια για χρήση τους στη χαρτοβιομηχανία ως πληρωτικά ή επικαλυπτικά υλικά. Πρακτικά όμως ο καολίνης, το κονιοποιημένο (GCC) ή το καταβυθιζόμενο (PCC) $CaCO_3$ και ο τάλκης καλύπτουν περισσότερο του 90% των ορυκτών, γι' αύτή τη χρήση. Η επιλογή αυτών των ορυκτών στηρίζεται σε διάφορους παράγοντες όπως: τιμή και διαθεσιμότητα, σχήμα, μέγεθος και κατανομή των κόκκων, έκταση και φορτίο επιφάνειας κόκκων, λαμπρότητα, αντιδραστικότητα, απορροφητικότητα και ανακλαστικότητα (Harben 1998). Τα τελευταία χρόνια το καταβυθιζόμενο $CaCO_3$ (PCC) παίζει σημαντικότατο ρόλο στις αγορές των πληρωτικών και λευκών χρωστικών υλικών, ιδιαίτερα στην Ευρώπη, όπου η ζήτηση χάρτου αλκαλικής επεξεργασίας είναι υψηλή. Εξαιτίας αυτών των αλλαγών στις συνθήκες της αγοράς το PCC σήμερα είναι το πιο ανταγωνιστικό υλικό του καολίνη, γι' αυτή τη χρήση. Η χαρτοβιομηχανία στη Δ. Ευρώπη για το 1995 χρειάστηκε τα παρακάτω ορυκτά ως πληρωτικά και επικαλυπτικά υλικά: καολίνη 44%, GCC 44%, PCC 5%, τάλκη 4%, άλλα ορυκτά 3% (Decker 1997).

1.11 ΜΑΡΜΑΡΥΓΙΕΣ

Τα διαφανή φύλλα τους είναι μηχανικά και χημικά ανθεκτικά, υδρόφιλα, διηλεκτρικά, μονωτικά, ανακλαστικά, ελαφρά, εύκαμπτα και ελαστικά. Ο μοσχοβίτης είναι άχρωμος έως ανοικτότεφρος ή πράσινος και θερμικά σταθερός μέχρι 500° C. Ο φλογοπίτης παρουσιάζει όμοιες ιδιότητες, αλλά είναι γενικά καστανοκίτρινος έως καστανέρυθρος και σταθερός σε θερμοκρασίες 900-1000° C. Ο σερικίτης προσφέρει τελική θαμπή επιφάνεια και καλύτερη πρόσφυση στο δέρμα σε σχέση με τους άλλους μαρμαρυγίες (Industrial Minerals 2001). Οι κύριες εφαρμογές των μαρμαρυγιών είναι:

α. Φυλλώδεις μαρμαρυγίες: οπτικά φίλτρα, παράθυρα καμινιών, μετασχηματιστές, πυκνωτές, ρεοστάτες, διακόπτες, μονωτικά υλικά σε σωλήνες κενού κ.ά.

β. Κονιοποιημένοι μαρμαρυγίες: η κατανάλωση εξαρτάται από το βαθμό κονιοποίησης. Οι κύριες χρήσεις του ξηρού κονιοποιημένου μαρμαρυγία (τουλάχιστο κατά 75%) είναι ως πληρωτικό και απλωτικό υλικό σε προϊόντα τελειώματος επιφανειών από γυψοσανίδες, ως απλωτική χρωστική στα χρώματα και ως προαγωγός κολλητικών ουσιών σε διάφορες επιφάνειες. Ο υγρός κονιοποιημένος μαρμαρυγίας χρησιμοποιείται κυρίως σε μαργαριτώδη χρώματα και σε καλλυντικά μάσκας προσώπου (Industrial Minerals 2001).

1.12 ΑΣΤΡΙΟΙ

Χρησιμοποιούνται ως ευτηκτικά υλικά στις βιομηχανίες κεραμικών και γυαλιού, καθώς και ως λειτουργικά πληρωτικά υλικά στις βιομηχανίες χρωμάτων, πλαστικών, ελαστικών, κολλητικών ουσιών και απορρυπαντικών. Η δυνατότητα καλής διασκόρπισης των κόκκων τους, η χημική αδράνεια, το σταθερό pH και η υψηλή λαμπρότητα (89-95%) που παρουσιάζουν λεπτά κονιοποιημένα αστριούχα υλικά, προσδίνουν σε αυτά εξαιρετικές πληρωτικές ικανότητες. Εξαιτίας όμως των φτηνότερων ανταγωνιστικών τους υλικών (π.χ. ανθρακικό ασβέστιο, καολίνης, τάλκης), οι άστριοι αποτελούν δεύτερη επιλογή σε πληρωτικές ή απλωτικές εφαρμογές. Υψηλής καθαρότητας Κ-ούχοι άστριοι χρησιμοποιούνται στην κατασκευή τεχνητών δοντιών (Saller 1999).

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Επιλέχθηκαν δώδεκα διαφορετικά προϊόντα ευρείας κατανάλωσης (Πιν. 1), ελληνικής ή ξένης προέλευσης, τα οποία αναλύθηκαν για να επιβεβαιωθεί η συμμετοχή σημαντικών ορυκτών έστω και σε μικρή αναλογία. Ποσότητες των προϊόντων αυτών τοποθετήθηκαν σε κάψες πορσελάνης, ζυγίστηκαν και θερμάνθηκαν σε 350° C (ή 250° C) για τρεις ώρες, για την καταστροφή των οργανικών συστατικών και την αφαίρεση του νερού και όλων των πτητικών ενώσεων. Το στερεό υπόλειμμα των προϊόντων κονιοποιήθηκε σε αχάτινο γουδί, ετοιμάστηκαν τυχαία προσανατολισμένα παρασκευάσματα (κόνεως) και υποβλήθηκαν σε ακτινογραφική εξέταση για ποιοτικό και ημιποσοτικό προσδιορισμό των συστατικών τους. Χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία ακτίνων-Χ χαλκού και φίλτρο νικελίου σε περιθλασίμετρο τύπου PHILIPS με περιοχή σάρωσης 3-63° 2θ. Για τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτών συστατικών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των Moore & Reynolds (1997).

Πίνακας 1. Βάρος, απώλεια θέρμανσης και στερεό υπόλειμμα των προϊόντων που εξετάζονται.

Προϊόν	Βάρος (g)	LOH[1] (g)	Υπόλειμμα (%)
Σοκολάτα γάλακτος	52,03	34,37	34
Σοκολάτα γάλακτος[2]	30,60	10,36	66
Μπισκότα Ισπανίας	56,42	50,54	10
Μπισκότα πτι μπερ[2]	28,06	22,47	20
Ορνιθοτροφή	70,00	50,64	28
Δισκία (2) στομάχου Αγγλίας	0,59	0,49	17
Οδοντόκρεμα Ιταλίας	90,57	70,77	22
Πούδρα προσώπου Η.Π.Α.[2]	10,05	7,79	22
Απορρυπαντικό πλυντηρίου	60,00	13,33	78
Ελαιόχρωμα	91,42	53,64	41
Φωτοτυπικό χαρτί Σουηδίας	9,91	6,82	31
Πλαστελίνη παιδική	27,54	8,18	70

[1]απώλεια θέρμανσης, [2]θέρμανση σε 250° C/3 h.

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

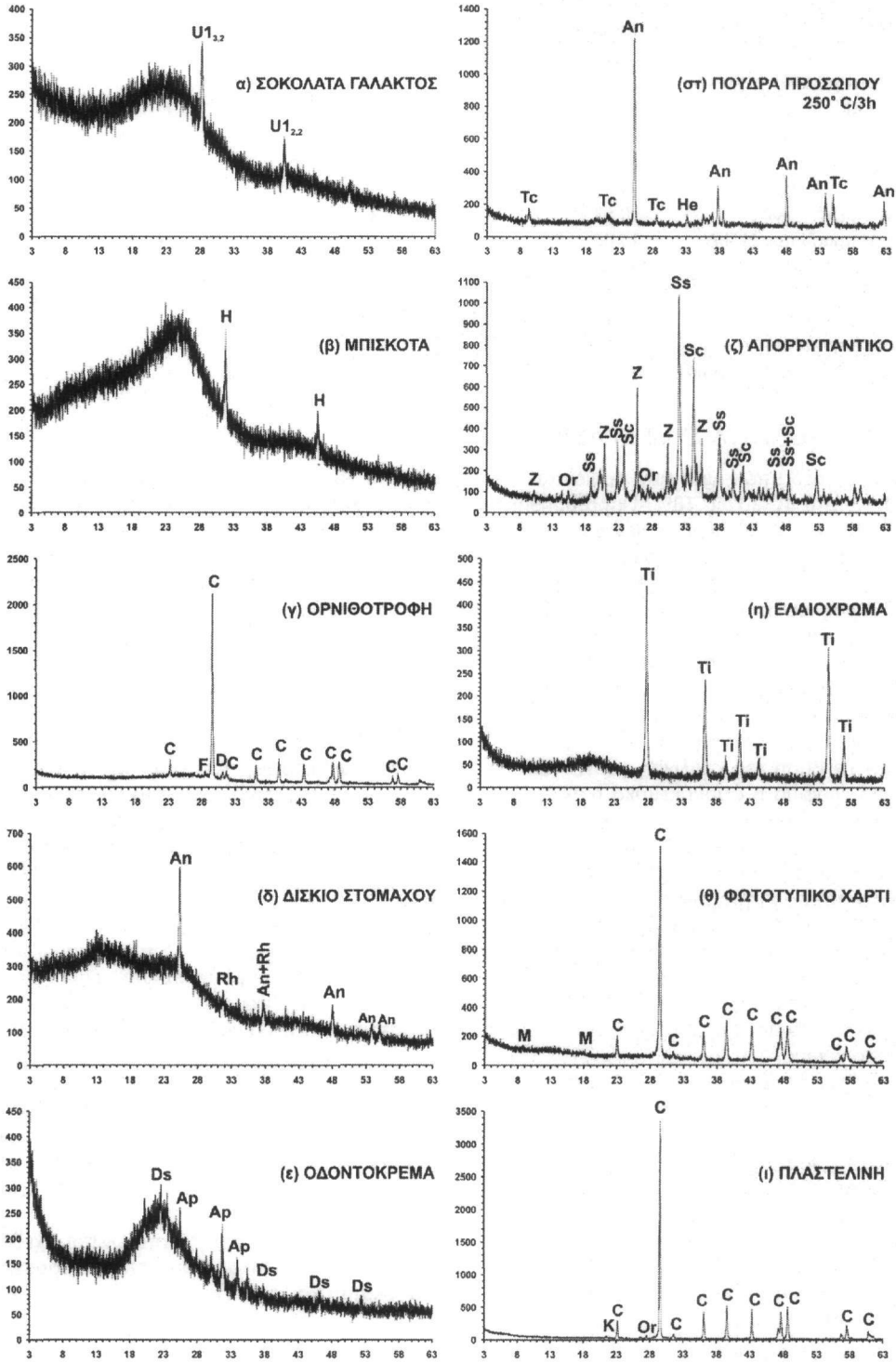
Το στερεό υπόλειμμα των προϊόντων που εξετάζονται, μετά τη θερμική κατεργασία τους, κυμάνθηκε από 10% έως 78%. Παρατηρήθηκε σημαντική μείωση (περίπου κατά 50%) στο στερεό υπόλειμμα των εδώδιμων προϊόντων (σοκολάτα και μπισκότα), όταν θερμάνθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες, αλλά ίσης χρονικής διάρκειας, πιθανότατα εξαιτίας της ελλιπούς καύσης των οργανικών συστατικών (Πιν. 1). Επεξεργασμένα ή συνθετικά ορυκτά αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό κατά βάρος του απορρυπαντικού πλυντηρίου (78%) και της παιδικής πλαστελίνης (70%).

Το στερεό υπόλειμμα των προϊόντων αποτελείται από ένα έως τέσσερα διαφορετικά ορυκτά όπως διαπιστώνεται από τα περιθλασιογράμματά τους (Σχ. 1) και από τα δεδομένα του πίνακα 2. Στη σοκολάτα γάλακτος είναι απροσδιόριστη η παρουσία μιας ανόργανης φάσης στα 3,2 Å και 2,2 Å. Στα μπισκότα (ελληνικής και ισπανικής προέλευσης) διαπιστώθηκε η παρουσία μόνο μιας ανόργανης φάσης, του αλίτη (αλατιού). Το Kaopectate και το Terramin (εμπορικά ονόματα προσθετικών ουσιών με βάση τον καολινίτη και τον Ca-μοντμοριλλονίτη, αντίστοιχα) που χρησιμοποιούνται σε ομοειδή τρόφιμα ή φαρμακευτικά δισκία, δεν εντοπίστηκαν, ίσως εξαιτίας της αποσύνθεσής τους κατά της θερμική επεξεργασία των προϊόντων. Η παρουσία κονιοποιημένου ασβεστόλιθου ή μαρμάρου, σε αυτή τη μελέτη μερικώς δολομιτικών, επιβεβαιώθηκε στην τυποποιημένη ορνιθοτροφή, κυρίως με τη συμμετοχή ασβεστίτη και ελάχιστου δολομίτη. Επίσης, στην ορνιθοτροφή εντοπίστηκε και ελάχιστη ποσότητα φθορίτη.

Ο ανατάσης ως έκδοχο και ο ροδοχρωσίτης ως χρωστική ουσία είναι τα ανόργανα συστατικά των δισκίων του στομάχου (αγγλικής προέλευσης). Ο φθοριοαπατίτης και το διάσπορο είναι οι ορυκτές φάσεις που περιέχονται στην οδοντόκρεμα (ιταλικής προέλευσης) με το πρώτο ορυκτό σε υπερδιπλάσια ποσότητα. Ο ανατάσης και ο τάλκης περιέχονται περίπου σε ίσες ποσότητες στην πούδρα προσώπου (προέλευσης Η.Π.Α.) μαζί με ελάχιστη ποσότητα αιματίτη που δίνει το καστανέρυθρο χρώμα.

Συνθετικός ζεόλιθος Α, θειικό νάτριο (Na_2SO_4), ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) και ελάχιστη ποσότητα Κ-ούχου αστρίου εντοπίστηκαν στο απορρυπαντικό πλυντηρίου ρούχων. Δεν διαπιστώθηκε η παρουσία τριπολυφωσφορικού νατρίου (STPP). Η χρήση του ζεόλιθου Α επιβλήθηκε διεθνώς για καθαρά περιβαλλοντικούς λόγους σε βάρος των φωσφορικών ενώσεων. Συνθετικό TiO_2 (από την επεξεργασία ρουτιλίου) είναι το μοναδικό ανόργανο συστατικό του ελαιοχρώματος αυτής της μελέτης.

Το στερεό υπόλειμμα του φωτοτυπικού χαρτιού (σουηδικής προέλευσης) αποτελείται σχεδόν εξολοκλήρου από $CaCO_3$ (κονιοποιημένο ή καταβυθιζόμενο) και από μικρή ποσότητα μαρμαρυγία. Τέλος, η παιδική πλαστελίνη αποτελείται κυρίως από ασβεστίτη και μικρές ποσότητες καολινίτη και ορθόκλαστου.



Σχήμα 1. Περιθλασιογράμματα στερεού υπολείμματος προϊόντων μετά από θέρμανση σε 350° C/3 h. Σύμβολα όπως στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Ορυκτολογική σύσταση στερεού υπολείμματος των προϊόντων που εξετάζονται.

Προϊόν	U	H	Ap	Ds	An	Tc	He	Rh	Z	Ss	Sc	Ti	C	D	K	Or	F	M
Σοκολάτα γάλακτος	+++																	
Σοκολάτα γάλακτος[1]	+++																	
Μπισκότα Ισπανίας		+++																
Μπισκότα πτι μπερ[1]		+++																
Ορνιθοτροφή													+++	+			+	
Δισκία (2) στομάχου Αγγλίας					+++			+										
Οδοντόκρεμα Ιταλίας			++	++														
Πούδρα προσώπου Η.Π.Α.[1]					++	++	+											
Απορρυπαντικό πλυντηρίου									++	++	+					+		
Ελαιόχρωμα												+++						
Φωτοτυπικό χαρτί Σουηδίας													+++					+
Πλαστελίνη παιδική													+++		+	+		

U = απροσδιόριστες ανακλάσεις στα 3,2 Å και 2,2 Å, H = αλίτης (αλάτι), Ap = φθοριοαπατίτης, Ds = διάσπορο, An = ανατάσης, Tc = τάλκης, He = αιματίτης, Rh = ροδοχρωσίτης, Z = συνθετικός ζεόλιθος A, Ss = συνθετικό θειικό νάτριο, Sc = συνθετικό ανθρακικό νάτριο, Ti = συνθετικό οξείδιο τιτανίου, C = ασβεστίτης, D = δολομίτης, K = καολινίτης, Or = ορθόκλαστο, F = φθορίτης, M = μαρμαρυγίας.

[1]θέρμανση σε 250° C/3 h, +++ > 80%, ++ = 20-80%, + = ίχνη-20%.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

California Earth Minerals Corp. 2003. California Earth Minerals. www.calearthminerals.com, 4p.

Cattany R.W. 2002. Over 100 Years Working for the Mining Industry in Colorado. Col. Mining Ass. Sp. Paper, 13p.

Crossley P. 2003. Fluorspar. Taking stock. Ind. Miner., 4, 46-53.

Decker M. 1997. Fillers and extenders: European market trends. Ind. Miner., 12, 29-35.

Fawer M., Postlethwaite D. & Kluppel H.-J. 1998. Life Cycle Inventory for the Production of Zeolite A for Detergents. Int. J. LCA, 3(2), 71-74.

Harben P. 1998. $CaCO_3$ in paper: PCC versus the competition. Ind. Miner., 3, 39-49.

Harben P. 2002. The Industrial Minerals HandyBook. A guide to markets, specifications & prices, 4th ed. Ind. Miner. Inform., Surrey, UK, 412p.

Herries-Rees K. 1992. Minerals in detergents. Forever blowing bubbles. Ind. Miner., 11, 37-49.

Industrial Minerals 2001. Mica. Ind. Miner., 3, p19.

Kong R. 2003. Edible Clays. www.the-vu.com, 3p.

Moore D.M. & Reynolds R.C., Jr. 1997. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2nd ed. New York, Oxford Univ. Press, 378p.

Pearson K. 1999. Pigment in the middle. A TiO_2 industry focus. Ind. Miner., 7, 56-69.

Podolsky G & Keller D.P. 1994. Pigments, iron oxide. In: Carr D.D., (ed.), Industrial Minerals and Rocks, 6th ed., Soc. Min. Metall. Expl., Littleton, Co, 765-781.

Prasad M.S., Reid K.J. & Murray H.H. 1991. Kaolin: processing, properties and applications. App. Clay Sci., 6, 87-119.

Saller M. 1999. Feldspar and nepheline syenite rewiewed. Ind. Miner., 10, 43-53.

Taylor L. 2003. Smooth operator. Talc gets specialised for growth. Ind. Miner., 5, 24-33.

Virta R., Lorenz W. & Regueiro M. 1994. Industrial minerals and rocks: classification of end uses. Ind. Miner., 4, 65-67.

Willis M. 2002. From the horse's mouth. Ind. Miner., 11, 34-39.

www.fao.org. 2003. Animal Feed Resources Information System, 2p.

www.freshline.co.uk 2003. Fresh Line, 48p. (in Greek).

www.kemira.com. 2003. Titanium Dioxide Pigments, 10p.

www.pqcorp.com. 2003. Detergents, 1p.

ABSTRACT

THE USE OF PROCESSED OR SYNTHETIC MINERALS IN THE PREPARATION OF FOOD, PHARMACEUTICALS, COSMETICS AND OTHER PRODUCTS

Tsirambides A.

Department of Mineralogy – Petrology – Economic Geology, School of Geology, A.U.Th., Thessaloniki 541 24, ananias@geo.auth.gr

The contribution of many minerals, processed or synthetic, in the industrial development and thus in the improvement of man's life has increased their use in new industrial sectors displacing other traditional products, mainly of organic origin which however contaminate the environment. The content of this paper is related to the industries of food, pharmaceuticals, chemicals (paper, paints, detergents, cosmetics) and building materials.

Twelve different products of wide consumption have been selected, of Greek or foreign origin, which were analysed in order to confirm the participation of common and special minerals even in small amounts. Quantities of these products were heated at 350° C (or 250° C) for three hours in order to destruct the organic constituents and remove the water and all volatile compounds from them.

The solid residue of the studied products varied from 10% to 78%. Great decrease (about 50%) was noticed in the solid residue of the edible products (chocolate and biscuits) when they were heated at different temperatures of equal time duration, probably because of the incomplete burning of the organic constituents. Processed or synthetic mineral constitute the greater percentage by weight of the wash detergent (78%) and the child's clay (70%).

The solid residue of these products is composed of one to four different minerals. In the milk chocolate the presence of an inorganic phase at 3,2 Å and 2,2 Å is undetermined. In the biscuits (of Greek and Spanish origin) the presence of only one inorganic phase, halite, was confirmed. The Kaopectate and the Terramin, trade names of additives with base of kaolinite and Ca-montmorillonite respectively, which are used in similar products or pharmaceuticals, were not detected, probably because of their decomposition during the thermal processing of the products. The presence of ground limestone or marble in the chicken food was confirmed mainly with the participation of calcite and minor dolomite. In addition, in this food, minor amount of fluorite was detected, too. The anatase as carrier and the rhodochrosite as pigment are the inorganic constituents of stomach tablets (of English origin). Fluorapatite and diaspore are the mineral phases contained in the toothpaste (of Italian origin) with the first mineral in more than double amount. The anatase and the talc are contained about in equal amounts in the face make up (of USA origin) with minor hematite which gives the brown-red colour. Synthetic zeolite A, sodium sulphate, sodium carbonate and minor K-feldspar were detected in the wash detergent of cloths. The sodium tripolyphosphate (STPP) compound was not detected. The use of zeolite A was internationally imposed for environmental reasons against the phosphoric compounds. Synthetic TiO_2 (from the rutile processing) is the unique inorganic constituent of the paint in this study. The solid residue of the phototypic paper (of Sweden origin) is composed almost completely of $CaCO_3$ (GCC or PCC) and minor mica. Finally, the child's clay is mainly composed of calcite and minor amounts of kaolinite and orthoclase.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΛΙΘΟΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗΣ ΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΤΕΚΤΟΝΙΚΗΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΣΤΟΝ ΕΝΤΟΠΙΣΜΟ ΚΑΙ ΤΗΝ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΔΟΛΟΜΙΤΙΚΩΝ ΜΑΡΜΑΡΩΝ ΤΟΥ ΟΡΟΥΣ ΦΑΛΑΚΡΟΥ

Χατζηπαναγής Ι.[1], και Βουγιούκας Δ.[2]
[1] ΙΓΜΕ, Φράγκων 1, 54626 Θεσ/νίκη. [2] ΙΓΜΕ, Μπρωκούμη 30, 67100 Ξάνθη, voujoukasd@in.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην περιοχή του όρους Φαλακρού γίνεται συστηματική εκμετάλλευση δολομιτικών μαρμάρων. Παρά το γεγονός ότι το εξορυσσόμενο υλικό αποτελείται από ένα μόνο λιθολογικό τύπο, στο εμπόριο κυκλοφορούν περισσότεροι από 15 ποιοτικοί τύποι με διαφορετικές ονομασίες. Ο μεταξύ τους διαχωρισμός σχετίζεται τόσο με τη λιθοστρωματογραφική τους θέση όσο και με ορισμένες δομές τεκτονικής παραμόρφωσης. Έτσι, μέσα στη σειρά των δολομιτικών μαρμάρων εντοπίζονται:

Ο ποιοτικός τύπος Άριστο, που αποτελείται από λευκόχροο δολομιτικό πέτρωμα. Ο Ωρίων, η Αθηνά, το Κάλλιστο, το Ωμέγα, ο Κύκνος και ο Λαμπρός Αστέρας που αποτελούνται από λευκό δολομιτικό υλικό με παρεμβολές έγχρωμων λεπτών ταινιών. Το Λευκό Γρανίτη, Λευκό Βώλακα και Λευκό Μακεδονία αποτελούνται από λευκό δολομιτικό υλικό με παρεμβολές ερυθρωπών ταινιών που αντιστοιχούν σε βλαστομυλωνίτες. Η Αμβροσία διαμορφώνεται από ένα τεκτονικό ψευδοκροκαλοπαγές υλικό, ενώ στο Venus το δολομιτικό πέτρωμα εμφανίζεται έντονα πτυχωμένο. Στη σειρά των ταινιωτών σιπολινικών μαρμάρων εντοπίζονται οι ποιοτικοί τύποι Dolit, Grey Lais και Pink Lais, ενώ στη σειρά των μαρμάρων τύπου Φαλακρού, το Λευκό Πύργων.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η περιοχή του όρους Φαλακρού ανήκει στην τεκτονική ενότητα Παγγαίου της μάζας της Ροδόπης και δομείται κυρίως από μεταμορφωμένα πετρώματα, πρασινοσχιστολιθικής φάσης (Μπόσκος 1994) μέσα στα οποία διείσδυσαν όξινα μαγματικά σώματα (Σχ. 1, Σχ. 2α).

Τα μεταμορφωμένα πετρώματα χωρίζονται σε τρεις μεγάλες λιθολογικές ενότητες (Chatzipanagis 1990).

1.1. Ενότητα γνευσίων

Πρόκειται για τους παλαιότερους λιθολογικούς σχηματισμούς οι οποίοι αποτελούν το προαλπικό υπόβαθρο, πάνω στο οποίο αναπτύχθηκε η ηφαιστειοϊζηματογενής αλπική λεκάνη της Ροδόπης. Στην πλειοψηφία τους πρόκειται για ορθογνεύσιους παλαιοζωικής ηλικίας (Wawrzenitz et al., 1994).

1.2. Ενότητα εναλλαγών γνευσίων, σχιστολίθων, μαρμάρων

Αντιπροσωπεύουν το κατώτερο τμήμα της Αλπικής Ροδοπικής λεκάνης, που στη βάση τους αποτελούνται από ρυθμικά εναλλασσόμενους γνεύσιους και σχιστόλιθους, ηφαιστειοϊζηματογενούς προέλευσης (Καλογερόπουλος κ.ά. 1988), ενώ στα ανώτερα τμήματα παρεμβάλλονται πάγκοι ή φακοί ανθρακικών πετρωμάτων. Κατά θέσεις εμφανίζονται στρωματόμορφοι ή συμπαγείς Αμφιβολίτες, καθώς επίσης και υπολείμματα εκλογιτικών σωμάτων (Liati 1986).

1.3 Ενότητα μαρμάρων

Αποτελούν την ανώτερη λιθολογική ενότητα της Αλπικής Ροδοπικής λεκάνης, καλύπτοντας πλέον των 600 km^2 επιφανειακής έκτασης στην περιοχή του όρους Φαλακρού. Με βάση τη χημική - ορυκτολογική σύσταση η ενότητα μπορεί να χωριστεί σε τρεις σειρές (Χατζηπαναγής 1991), οι οποίες από τα κατώτερα προς τα ανώτερα είναι (Σχ. 2β).

- Σειρά ταινιωτών - σιπολινικών μαρμάρων
- Σειρά δολομιτικών μαρμάρων
- Σειρά ασβεστιτικών μαρμάρων (τύπου Φαλακρού).

2. ΛΙΘΟΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΩΝ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

2.1. Σειρά ταινιωτών - σιπολινικών μαρμάρων

Πρόκειται για λεπτοπλακώδη ασβεστιτικά μάρμαρα που αποτελούνται από ασβεστίτη (90 - 92%), χαλαζία (4 - 5%), δολομίτη (2 - 3%) και γραφίτη (1 - 2%). Σαν επουσιώδη ορυκτά συμμετέχουν: μοσχοβίτης, φλογοπίτης, χλωρίτης, τρεμολίτης, άστριοι, απατίτης, επίδοτο και μεταλλικά ορυκτά. Ο ασβεστίτης είναι μεσόκοκκος, ενώ ο δολομίτης παρουσιάζεται λεπτόκοκκος και συνήθως διάσπαρτος μέσα στο πέτρωμα. Ο χαλαζίας εμφανίζεται άλλοτε σε λεπτές ταινίες και άλλοτε σε μεμονωμένους οφθαλμούς η συσσωματώματα. Ο γραφίτης είναι λεπτοκρυσταλλικός ή άμορφος και συνήθως συγκεντρώνεται κατά μήκος των ταινιών του χαλαζία, δίνοντας σ` αυτές σκούρο χρώμα. Το μέγιστο πάχος της σειράς είναι περίπου 200 m (Σχ. 2β), καλύπτοντας επιφανειακή έκταση περίπου 60 km^2 (Σχ. 1). Στους ανώτερους λιθοστρωματογραφικούς ορίζοντες της σειράς και κατά θέσεις, εμφανίζονται μικρά σώματα αμιγούς δολομιτικού μαρμάρου, τόσο σε κανονική στρωματογραφική θέση όσο και με τεκτονικές διεισδύσεις. Τα μεγαλύτερα από αυτά, με διαστάσεις 100Χ20 m, παρουσιάζουν κοιτασματολογικό ενδιαφέρον.

2.2. Σειρά δολομιτικών μαρμάρων

Έχουν περιορισμένη έκταση (40 km^2) σε σχέση με τις άλλες δυο σειρές ανθρακικών πετρωμάτων και αναπτύσσονται στο δυτικό τμήμα του όρους Φαλακρού (Σχ. 1), με μορφή μικρών έως τεράστιων φακών, με μέγιστο πάχος 300 m (Βουγιούκας κ.ά. 2001). Παρά το γεγονός ότι τα δολομιτικά σώματα εμφανίζονται αποκομμένα μεταξύ τους, λόγω έντονης τεκτονικής παραμόρφωσης (πτυχές, boundinage κ.λπ.), αλλά και λόγω πιθανών αρχικών ιζηματογενών δομών (ετεροπία φάσης), αποτελούν ένα σαφώς καθορισμένο λιθοστρωματογραφικό σχηματισμό με:

- σχεδόν πάντα σταθερή στρωματογραφική θέση (Σχ. 2β)
- σταθερή χημική και ορυκτολογική σύσταση
- βαθμιαία μετάβαση τόσο προς τα ανώτερα όσο και προς τα κατώτερα μάρμαρα, με χαρακτηριστικές εναλλαγές σκουρόχρωμου ασβεστιτικού και λευκού δολομιτικού υλικού.

Το πέτρωμα στην πλειοψηφία του αποτελείται από δολομίτη (92 - 99%) και μικρά ποσοστά ασβεστίτη (1-8%) με μορφή διάσπαρτων κόκκων ανάμεσα στους κρυστάλλους του δολομίτη. Πολύ συχνά το ασβεστιτικό υλικό αναπτύσσεται με μορφή λεπτότατων (1 - 3 cm) ταινιών ή πάγκων πάχους μέχρι 40 cm.

2.3. Σειρά ασβεστιτικών μαρμάρων (τύπου Φαλακρού)

Η σειρά καλύπτει περισσότερα από 500 Km^2 στην περιοχή του όρους Φαλακρού (Σχ. 1). Το πραγματικό μέγιστο πάχος της δεν θα έπρεπε να ξεπερνά τα 1.000 m (Σχ. 2β), ενώ το φαινόμενο πάχος είναι πολλαπλάσιο λόγω πολυπτυχώσεων και εφιππεύσεων (Χατζηπαναγής 1991). Πρόκειται για χονδροπλακώδη αδρόκοκκα ασβεστιτικά μάρμαρα με χρώμα που ποικίλλει από γκριζόλευκο έως κυανότεφρο, ανάλογα με το ποσοστό του περιεχόμενου γραφίτη. Συνήθως περιέχουν μικρές ποσότητες διάσπαρτου δολομιτικού υλικού (2 - 3%), ενώ σε εξαιρετικές περιπτώσεις εμφανίζονται φακοί ή πάγκοι διαστάσεων 150Χ100Χ50 m αμιγούς δολομιτικού πετρώματος.

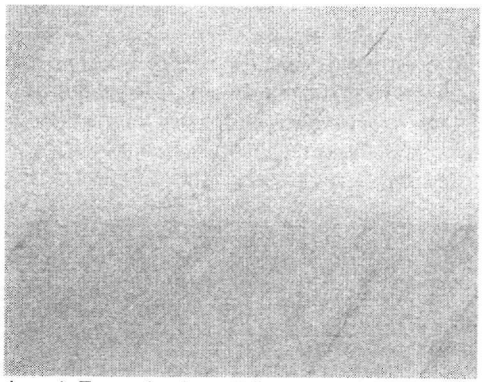
3. ΟΙ ΠΟΙΟΤΙΚΟΙ - ΕΜΠΟΡΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ ΔΟΛΟΜΙΤΙΚΩΝ ΜΑΡΜΑΡΩΝ

Τα τελευταία 25 χρόνια στην περιοχή γίνεται συστηματική εκμετάλλευση δολομιτικών μαρμάρων. Σήμερα στα 31 λειτουργούντα λατομεία, η ετήσια παραγωγή δολομιτικών ογκομαρμάρων είναι περίπου 100.000 m^3 (Βουγιούκας & Χατζηπαναγής 2001 α). Παρά το γεγονός ότι η ονομασία των εμπορικών τύπων δολομιτικών μαρμάρων έγινε από τις λατομικές επιχειρήσεις με καθαρά εμπειρικά και εμπορικά κριτήρια, η διαμόρφωση των ποιοτικών τύπων σχετίζεται αφ` ενός με τη λιθοστρωματογραφική και αφ` ετέρου με διάφορες δομές τεκτονικής παραμόρφωσής τους. Σε ορισμέ-

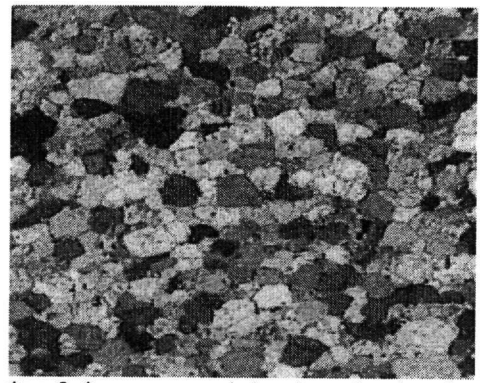
νες περιπτώσεις διαπιστώθηκε ότι δυο ή περισσότεροι εμπορικοί τύποι δολομιτικών μαρμάρων έχουν ταυτόσημα λιθολογικά και τεκτονικά χαρακτηριστικά και ότι ο διαχωρισμός τους οφείλεται καθαρά σε λόγους εμπορικού ανταγωνισμού. Οι περισσότεροι εμπορικοί τύποι δολομιτικών μαρμάρων που εξορύσσονται στην περιοχή, βρίσκονται μέσα στη σειρά των δολομιτικών μαρμάρων, ενώ πολύ λίγες εκμεταλλεύσεις δολομιτικού υλικού αναπτύσσονται στις άλλες δυο σειρές μαρμάρων (Βουγιούκας & Χατζηπαναγής 2001 β).

3.1. Άριστο

Ο σημαντικότερος, από ποιοτικής και οικονομικής άποψης, τύπος δολομιτικών μαρμάρων στην περιοχή του όρους Φαλακρού, είναι ο εμπορικός τύπος Αριστο (Φωτ. 1). Πρόκειται, ουσιαστικά, για ένα μονόμικτο πέτρωμα (99% δολομίτη, 1% ασβεστίτη), με ισοκοκκώδη γρανοβλαστικό - πολυγωνικό ιστό και συμπαγή υφή (Φωτ. 2). Το χρώμα του είναι λευκό γαλακτώδες. Οι βλάστες του δολομίτη έχουν μέγεθος μεταξύ 0,06 mm και 0,2 mm (Χατζηπαναγής κ.α., 2000). Μέχρι σήμερα βρέθηκε μόνο μια θέση όπου το πιο πάνω υλικό εμφανίζει ικανοποιητικό πάχος (~30 m), ώστε να αποτελεί κοίτασμα τύπου Άριστο. Συνήθως το λευκό δολομιτικό πέτρωμα διακόπτεται από μελανόχρωμες, γκριζόχρωμες και ερυθρωπές αλλεπάλληλες ταινίες περιορίζοντας το πάχος του λευκοκρατικού υλικού μεταξύ 0,5 m και 2 m. Επειδή ο συγκεκριμένος ποιοτικός τύπος είναι υλικό υψηλής προστιθέμενης αξίας, σε πολλά λατομεία των περιοχών Βώλακα και Γρανίτη Δράμας παράγονται, με κατάλληλη κοπή και επεξεργασία, ποιότητες Άριστο ακόμα και από τους μικρότερου πάχους ορίζοντες. Το Άριστο μπορεί να αναζητηθεί στους ενδιάμεσους λιθοστρωματογραφικούς ορίζοντες της σειράς των δολομιτικών μαρμάρων (Σχ. 2γ), εκεί όπου συνήθως απουσιάζουν οι σκουρόχρωμες ταινίες ασβεστιτικών μαρμάρων, ενώ οι ερυθρωπές ταινίες εμφανίζονται με μικρή συχνότητα.



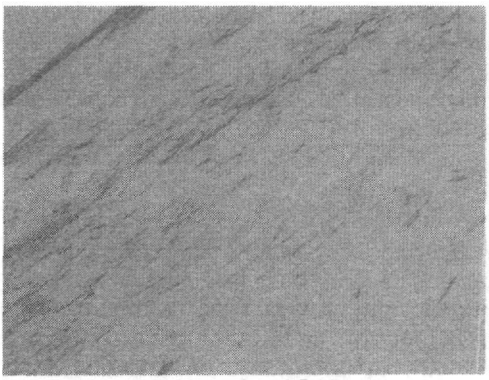
Φωτ. 1. Ποιοτικός τύπος ΄΄ Άριστο΄΄.



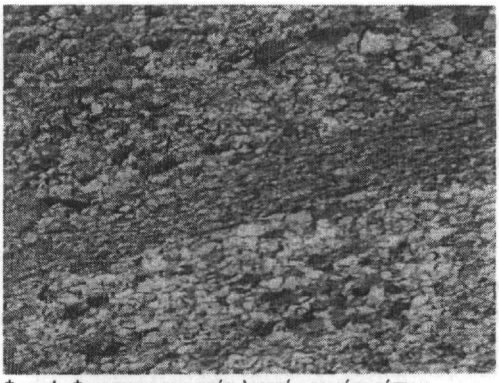
Φωτ. 2. Φωτομικρογραφία λεπτής τομής τύπου Άριστον΄΄. N +.

3.2. Λευκό Γρανίτη - Λευκό Βώλακα - Λευκό Μακεδονία

Οι τρεις εμπορικοί τύποι παρουσιάζουν όμοια ποιοτικά χαρακτηριστικά και εμφανίζονται στις περιοχές Γρανίτη και Βώλακα. Το πέτρωμα αποτελείται από λεπτόκοκκο λευκό δολομιτικό υλικό, τύπου Άριστο, με παρεμβολές λεπτών (0,3 - 3 mm) αλλεπάλληλων ταινιών ερυθρωπού χρώματος. Οι ταινίες αυτές άλλοτε είναι μεμονωμένες και άλλοτε εμφανίζονται σε δέσμες (Φωτ. 3). Πρόκειται για ζώνες μυλωνιτίωσης, που αποτελούνται και αυτές από υπερλεπτόκοκκο δολομιτικό υλικό (0,01 mm) με επιμηκυσμένους και προσανατολισμένους κρυστάλλους (Φωτ. 4), ανάμεσα στους οποίους εμφανίζονται διάσπαρτοι κόκκοι οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου, στην παρουσία των οποίων οφείλεται το ερυθρωπό χρώμα των ταινιών. Οι προσανατολισμένοι κόκκοι του δολομίτη, η παρουσία των μεταλλικών και η κατά θέσεις εμφάνιση φυλλωδών ορυκτών, δημιουργούν μια υποτυπώδη σχιστότητα, η οποία σε αρκετές περιπτώσεις δημιουργεί προβλήματα συνοχής του πετρώματος. Αντίστοιχης ποιότητας δολομιτικού πετρώματος μπορούν να αναζητηθούν σε θέσεις όπου εμφανίζονται τα ενδιάμεσα στρωματογραφικά επίπεδα της σειράς των δολομιτικών μαρμάρων.



Φωτ.3. Ποιοτικός τύπος ΄΄Λευκό Βώλακα΄΄.



Φωτ.4. Φωτομικρογραφία λεπτής τομής τύπου ΄΄Λευκό Βώλακα΄΄. Ν +.

3.3. Κύκνος - Ωμέγα - Κάλλιστο

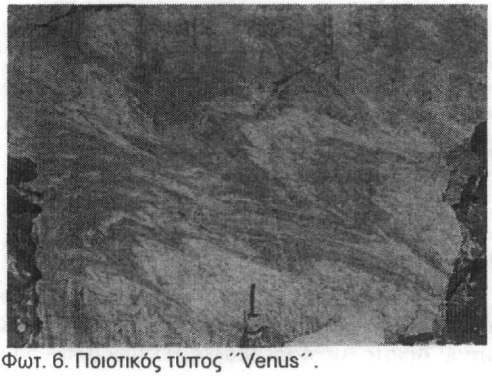
Εντοπίζεται στους ανώτερους λιθοστρωματογραφικούς ορίζοντες της σειράς των δολομιτικών μαρμάρων, στην περιοχή Γρανίτη. Πρόκειται για ρυθμικές εναλλαγές γκριζόχρωμων ταινιών ασβεστιτικών μαρμάρων πάχους 3 - 10 cm, με λευκό δολομιτικό υλικό. Η διαφορά μεταξύ των τριών εμπορικών τύπων δεν είναι πολλές φορές διακριτή, καθώς περιορίζεται στη μορφή με την οποία εμφανίζονται οι γκρίζες ταινίες (π.χ. συνεχόμενες, διακεκομμένες, πτυχωμένες κ.λπ.).

3.4. Αθηνά - Ωρίων

Σε ορισμένες θέσεις στην περιοχή Γρανίτη, παράλληλα με τις εναλλαγές γκρίζων ταινιών και λευκού δολομιτικού υλικού παρεμβάλλονται ερυθρωπές ταινίες (βλαστομυλωνίτες), διαφοροποιώντας αισθητικά το παραγόμενο τελικό προϊόν από τους προηγούμενους εμπορικούς τύπους (Φωτ. 5). Οι εμπορικοί τύποι Αθηνά και Ωρίων μπορούν ν` αναζητηθούν στους μεσαίους και κατώτερους λιθοστρωματογραφικούς ορίζοντες της σειράς δολομιτικών μαρμάρων (Σχ. 2γ).



Φωτ. 5. Ποιοτικός τύπος ΄΄Αθηνά – Ωρίων΄΄.



Φωτ. 6. Ποιοτικός τύπος ΄΄Venus΄΄.

3.5. Venus

Εμφανίζεται συνήθως στους ανώτερους στρωματογραφικούς ορίζοντες, όπου εναλλάσσονται γκριζόχρωμες και ερυθρωπές ταινίες με λευκό δολομιτικό υλικό. Ο εμπορικός τύπος Venus χαρακτηρίζεται από έντονη πλαστική παραμόρφωση με ισοκλινείς, τύπου chevron, κλειστές ή πτυγματικές πτυχές, οι οποίες είναι διακριτές λόγω του ταινιωτού χαρακτήρα του πετρώματος (Φωτ. 6). Το venus μπορεί να αναζητηθεί σε θέσεις όπου εμφανίζονται οι ανώτεροι ορίζοντες της σειράς δολομιτικών μαρμάρων, με έντονη πλαστική παραμόρφωση.

3.6. Αμβροσία

Ο εμπορικός τύπος Αμβροσία χαρακτηρίζεται από ζώνες μυλωνιτίωσης, όπου η έντονη τεκτονική παραμόρφωση δημιούργησε πτύχωση, και αποκοπή λόγω περιστροφής και ολίσθησης των λευκοκρατικών και έγχρωμων οριζόντων, έτσι ώστε το πέτρωμα να παρουσιάζει την εικόνα ενός παραμορφωμένου κροκαλοπαγούς (φωτ.7). Τα ψευδοκροκαλοπαγή αυτά έχουν συνήθως πάχος 3 - 4 μ. και μήκος μερικών δεκάδων ή εκατοντάδων μέτρων. Σε ορισμένα μεγάλα λατομεία, των περιοχών Βώλακα και Γρανίτη τα πετρώματα τύπου Αμβροσία εντοπίστηκαν σε 2 - 3 διαφορετικά λιθοστρωματογραφικά επίπεδα της σειράς δολομιτικών μαρμάρων (σχ. 2γ).



Φωτ. 7. Ποιοτικός τύπος ΄΄Αμβροσία΄΄.



Φωτ. 8. Ποιοτικός τύπος ΄΄Dolit΄΄.

3.7. Λαμπρός Αστέρας

Εμφανίζεται στους κατώτερους λιθοστρωματογραφικούς ορίζοντες της σειράς των δολομιτικών μαρμάρων και διαμορφώνεται με εναλλασσόμενες ταινίες σκουρόχρωμου και λευκοκρατικού υλικού. Οι σκούρες ταινίες αποτελούνται άλλοτε από ασβεστίτη και άλλοτε από δολομίτη, έχουν πάχος 1 -10 cm και περιέχουν μικροκρυσταλλικό γραφίτη (1 - 2%), στην παρουσία του οποίου οφείλεται το χρώμα τους. Κατά θέσεις το σκούρο και το λευκό υλικό εναλλάσσονται ρυθμικά έτσι, ώστε ο πέτρωμα να εμφανίζεται ριγωτό. Άλλες φορές πάλι παρατηρούνται δομές πλαστικής παραμόρφωσης όπως πτυχές, boundinage κ.λπ. Ο Λαμπρός Αστέρας είναι χαρακτηριστικός εμπορικός τύπος της περιοχής Οχυρού.

3.8 Dolit – Grey Lais - Pink Lais

Στην περιοχή Πηγών εμφανίζονται μικρών διαστάσεων δολομιτικά σώματα (Σχ. 1) τα οποία βρίσκονται εγκλωβισμένα τεκτονικά μέσα στη σειρά των ταινιωτών - σιπολινικών μαρμάρων και αποτελούν αντικείμενο εκμετάλλευσης. Ο εμπορικός τύπος Dolit (δολόμια λίθος) εμφανίζεται σε θέσεις όπου τα δολομιτικά σώματα είναι μεγαλύτερων διαστάσεων. Πρόκειται για λευκό δολομιτικό πέτρωμα με διάσπαρτα γκρίζα "συννεφάκια" που αποτελούνται από συσσωματώματα ασβεστιτικού υλικού (Φωτ. 8). Το πέτρωμα είναι γνωστό και με την ονομασία Λευκό Πηγών.

Στην περιοχή Κοκκινογείων, σε ορισμένες θέσεις όπου εμφανίζονται μικρών διαστάσεων δολομιτικοί φακοί, πιθανότατα σε κανονική στρωματογραφική θέση μέσα στη σειρά των ταινιωτών - σιπολινικών μαρμάρων, λόγω υψηλής περιεκτικότητας (2 - 3%) σε γραφίτη, διαμορφώνουν ένα γκριζόχρωμο λεπτοκρυσταλλικό πέτρωμα με την εμπορική ονομασία Grey Lais.

Σε μια θέση, όπου το πιο πάνω γκριζόχρωμο δολομιτικό πέτρωμα περιέχει επιπλέον ερυθρωπά ή ροδόχροα σιδηροξείδια, είτε ως εμποτισμούς είτε ως πληρωτικό διακλάσεων και ρωγμώσεων, δημιουργεί τον ξεχωριστό τύπο Pink Lais.

3.9. Λευκό Πύργων

Στην περιοχή Πύργων στους κατώτερους λιθοστρωματογραφικούς ορίζοντες της σειράς των ασβεστιτικών μαρμάρων (Σχ. 2γ), εντοπίζονται μικρά σώματα λευκού δολομιτικού πετρώματος, μέσα στο οποίο εμφανίζονται διάσπαρτες γκριζωπές νησίδες ή μεμονωμένοι κόκκοι ασβεστίτη και

αποτελούν τον εμπορικό τύπο Λευκό Πύργων. Ανάλογα σώματα εμφανίζονται και στις περιοχές Γρανίτη και Βώλακα, χωρίς όμως να υφίστανται εκμετάλλευση, λόγω έντονης διάρρηξης του πετρώματος.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι ποιοτικοί - εμπορικοί τύποι των δολομιτικών μαρμάρων του Όρους Φαλακρού διαμορφώνονται τόσο από τη λιθοστρωματογραφική τους θέση όσο και από ορισμένες δομές τεκτονικής παραμόρφωσης.

Στα ανώτερα τμήματα της σειράς των ταινιωτών - σιπολινικών μαρμάρων εντάσσονται οι ποιοτικοί τύποι Λευκό Πηγών, Grey Lais, Pink Lais, που εμφανίζονται στις περιοχές Πηγών και Κοκκινογείων.

Στη σειρά των δολομιτικών μαρμάρων κατατάσσονται :

- Ο Λαμπρός Αστέρας, στη βάση της σειράς, στην περιοχή Οχυρού.
- Το Άριστο που εντοπίζεται στους ενδιάμεσους ορίζοντες της σειράς στις περιοχές Γρανίτη και Βώλακα.
- Το Λευκό Βώλακα, Λευκό Γρανίτη και Λευκό Μακεδονία, που εμφανίζονται στους μεσαίους ορίζοντες της σειράς στις περιοχές Γρανίτη και Βώλακα.
- Ο Ωρίων και η Αθηνά που απαντώνται στους μεσαίους και κατώτερους ορίζοντες της σειράς, στην περιοχή Γρανίτη.
- Το Ωμέγα, το Κάλλιστο και ο Κύκνος, που εμφανίζονται στους ανώτερους ορίζοντες της σειράς στην περιοχή Γρανίτη.
- Η Αμβροσία και το Venus που αποτελούν τεκτονικά παράγωγα και εμφανίζονται σε διάφορους λιθοστρωματογραφικούς ορίζοντες της σειράς.
- Στα κατώτερα τμήματα της σειράς των ασβεστιτικών μαρμάρων εντοπίζεται ο ποιοτικός τύπος Λευκό Πύργων.

Με κριτήρια τη λιθοστρωματογραφική θέση και ορισμένες δομές τεκτονικής παραμόρφωσης, μπορούν να εντοπιστούν και να αξιοποιηθούν ανάλογοι ποιοτικοί τύποι δολομιτικών μαρμάρων και σε άλλες θέσεις του Φαλακρού Όρους.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Βουγιούκας Δ. & Χατζηπαναγής Ι. 2001 α. Πληροφοριακά στοιχεία λειτουργούντων λατομείων και εργοστασίων επεξεργασίας μαρμάρων στην Αν. Μακεδονία και Θράκη. ΙΓΜΕ, Ξάνθη, 91σ.

Βουγιούκας Δ. & Χατζηπαναγής Ι. 2001 β. Διακοσμητικά πετρώματα Αν. Μακεδονίας και Θράκης. Άτλαντας μαρμάρων. ΙΓΜΕ, Ξάνθη, 46σ.

Βουγιούκας Δ., Χατζηπαναγής Ι., Αναστασιάδης Ι., Δημάδης Ε., Θεοδωρούδης Α., Επιτρόπου Ν. 2001. Έρευνα για τον εντοπισμό και αξιοποίηση μαρμαροφόρων περιοχών στην Αν. Μακεδονία - Θράκη. Τελική έκθεση ΙΓΜΕ, Ξάνθη, 233σ.

Chatzipanagis I. 1990. Geology and stratigraphy of Falakro mountain area (W. Rhodope). Geologica Rhodopica, 2, 89-99.

Καλογερόπουλος Σ., Επιτρόπου Ν., Schmitt A., 1988. Μια πιθανή ηφαιστειοϊζηματογενής προέλευση γνευσιακών πετρωμάτων από την περιοχή Κουρλού της Ν. Θάσου, Β. Ελλάδα. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 22, 449-470.

Liati A.1986. Regional metamorphism and overprinting contact metamorphism of the Rhodope zone, near Xanthi (N. Greece). Ph.D Univ. Carolo-Wilhemina, Braunscheig, 186p.

Μπόσκος Ε. 1994. Ερμηνεία της πορείας μεταμόρφωσης της κατώτερης και ανώτερης τεκτονικής ενότητας της Ροδόπης. Ομοιότητες και διαφορές. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ. 30/1, 255-269.

Χατζηπαναγής Ι. 1991. Η γεωλογική δομή της ευρύτερης περιοχής του όρους Φαλακρού. Διδ. Διατριβή, Ε. Μ. Πολυτεχνείο, 170σ.

Χατζηπαναγής Ι., Βουγιούκας Δ., Θεοδωρούδης Α., Παπατρέχας Χ. 2000. Η γεωλογική έρευνα στον εντοπισμό, αξιολόγηση και εκμετάλλευση μαρμαροφόρων περιοχών. Πιλοτική εφαρμογή στην περιοχή Γρανίτη Δράμας. 2° Παν. Συν. "Το Ελληνικό Μάρμαρο", Θεσσαλονίκη, 35-45.

Wawrzenitz N., Baumann A., Nollau G., 1944. Miocene uplift of Mid-Crustal rocks in the Rhodope metamorphic core complex, caused by Late Alpine extension of previously thickened crust (Thassos island, Pangaeon complex, N. Greece). Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ. 30/1, 147-157.

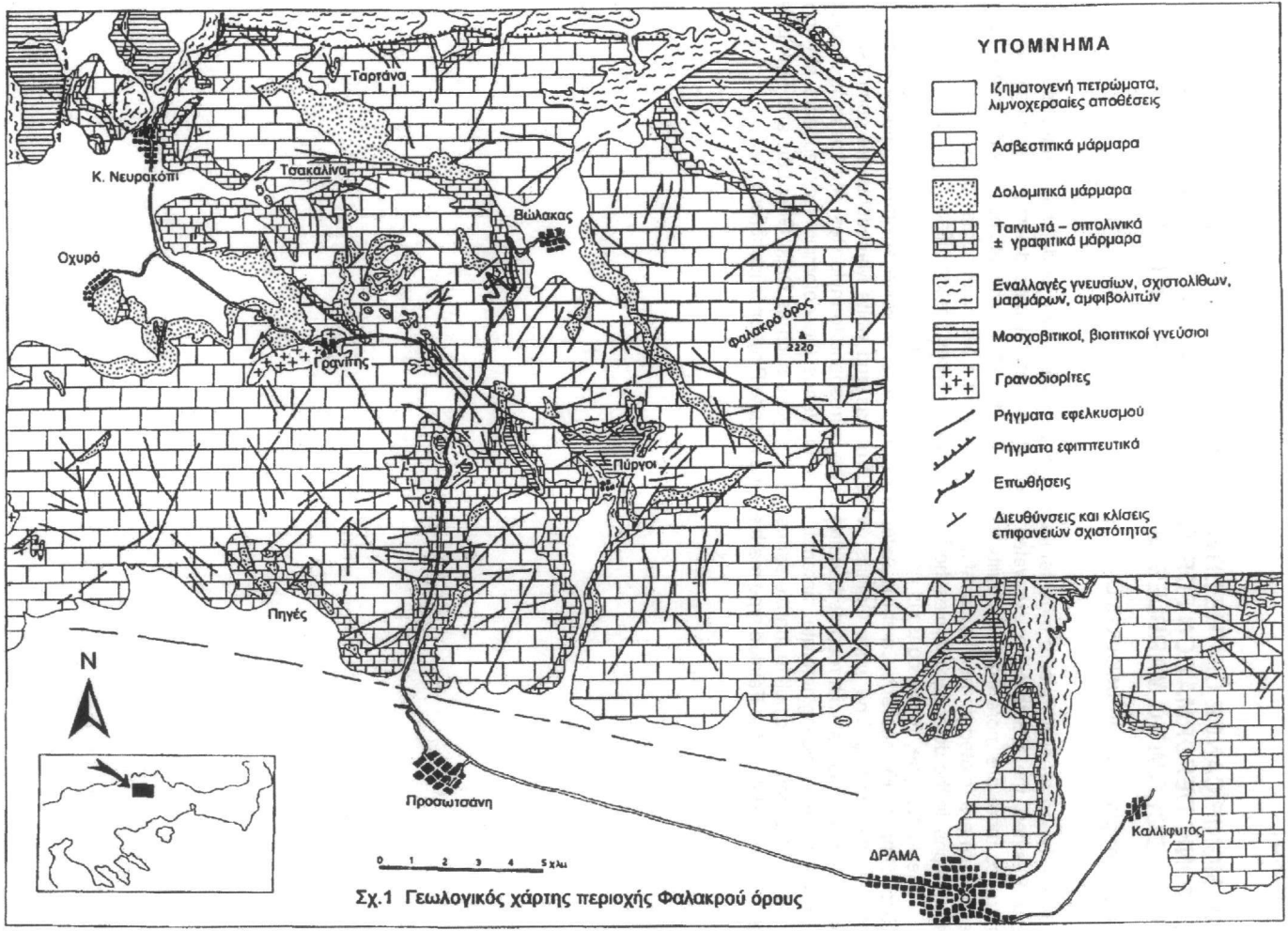
ABSTRACT

THE SIGNIFICANCE OF THE LITHOSTRATIGRAFHIC POSITION AND THE TECTONIC DEFORMATION FOR THE LOCATION AND THE EXPLOITATION OF THE DOLOMITIC MARBLES OF FALACRON MOUNTAIN

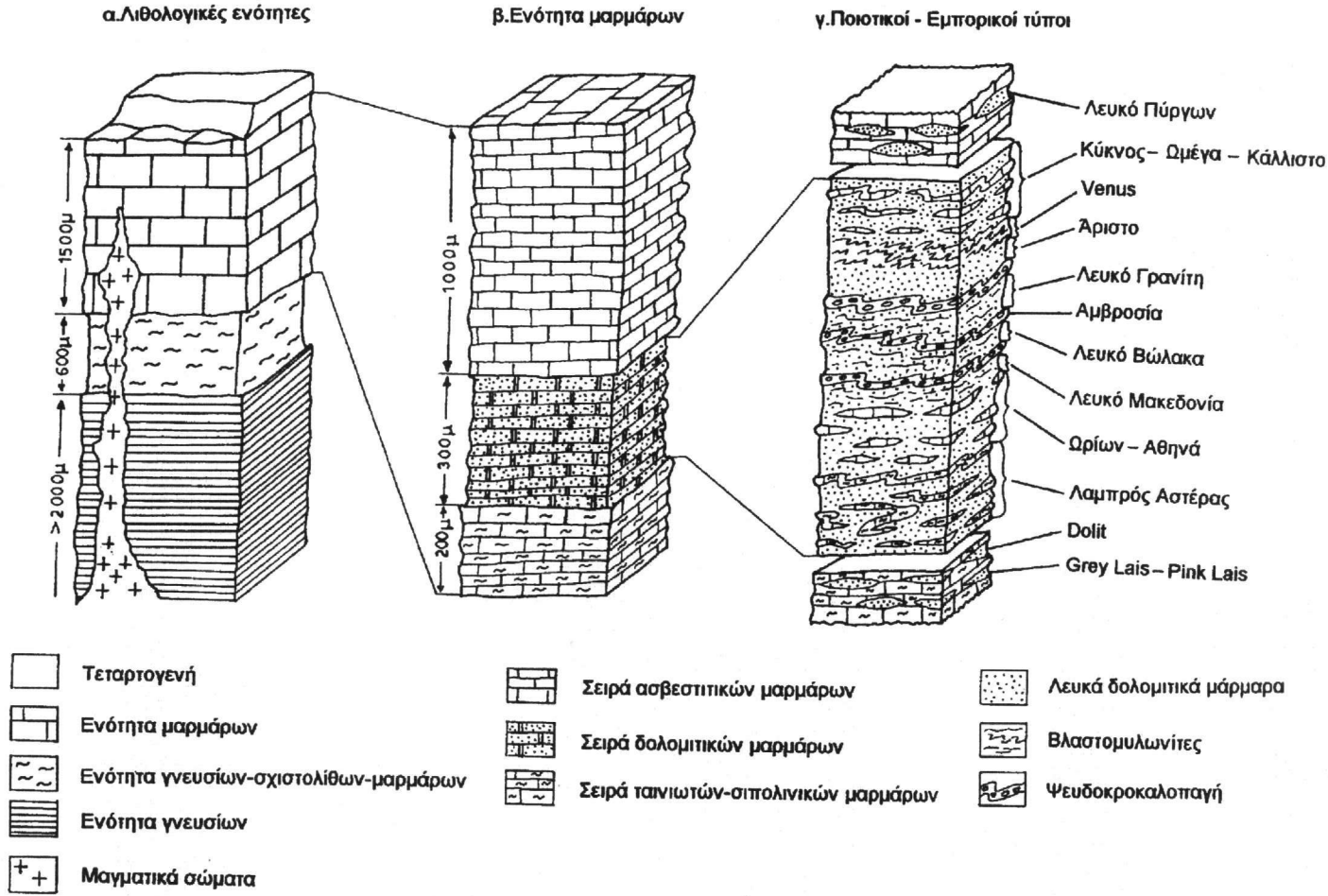
Chatzipanagis I. and Vougioukas D.
I.G.M.E.

At the broad area of Falakro mountain a systematic exploitation of dolomitic marbles is taking place. Besides, the fact that the excavated material consists of pure dolomitic carbonate, in the commerce there are more than 15 quality types with different denominations. The differences between them are related to their lithostratigraphic position and also with some structures of tectonic deformations. In the dolomitic marbles the following quality types are identified:

The Aristo type, which consists of fine grained and white dolomitic rock. The Orion, Athina, Kalisto, Omega, Kyknos and Lambros Asteras which consist of white dolomitic material and thin coloured interbanding. The white Granitis, white Volakas and white Macedonia are composed of white dolomitic material with red interbanding which correspond to mylonites. Amvrossia is shaped by tectonic pseudoconglomerate material, while in Venus the dolomitic rock appears strongly folded. In the banded-cipoline marble series, quality types such as Dolit, Grey Lais and Pink Lais are identified, while in the Falakro type marble series, white Pirghon is identified.



Σχ.1 Γεωλογικός χάρτης περιοχής Φαλακρού όρους



Σχ.2. Αναλυτικές λιθοστρωματογραφικές στήλες

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

INFLUENCE OF ORGANIC MATTER AND IRON OXIDES ON THE COLOUR PROPERTIES OF A MICRITIC LIMESTONE FROM KEFALONIA

Christidis G.E.[1], Sakellariou N.[1], Repouskou E.[1], and Markopoulos Th[1].
[1]*Technical University of Crete, Department of Mineral Resources Engineering, 73100 Chania, Greece, christid@mred.tuc.gr*

ABSTRACT

The influence of organic matter and iron oxides on the colour properties of an ultra-high purity micritic limestone from Kefalonia Island containing 99.7% calcite was studied. Colouring impurities, organic matter and iron-oxide, were added in the form of a xylitic lignite and a hematite-rich Fe-ore respectively. Both impurities decrease lightness (L*) and increase deviation from perfect white diffuser (ΔE*ab) as well as redness and yellowness of calcite. Organic matter affects colour properties to a greater degree than iron oxides. The results obtained were used in a model, which predicts lightness and ΔE*ab of white limestones and marbles from their Fe_2O_3 and organic carbon content. The theoretical values of L* and ΔE*ab of a series of known limestones and calcitic marbles obtained from this model are comparable to experimental values determined using a colourimeter. Slight deviations between theoretical and experimental values are attributed to several factors, which include the different nature of iron oxides/oxyhydroxides (goethite or/and lepidocrocite and/or amorphous Fe-oxyhydroxides instead of hematite) and organic matter (kerogene instead of xylitic lignite) present in the carbonate rocks, the different particle size of calcite and impurities in the different carbonates, to the multiphase nature of the colouring impurities used in this study and to the possible existence of other Fe-rich phases such as Fe-carbonates in the limestones. The proposed model can facilitate quality control of limestone resources used as fillers and can be extended to dolomitic rocks.

1 INTRODUCTION

Fillers and extenders are inexpensive minerals, used almost entirely to lower cost and add solids to paints, paper, plastics, rubber and sealants (Carr et al. 1994; Naydowski et al. 2001). Included in this broad category are most clay minerals (kaolinite, talc, smectite, pyrophyllite, mica, asbestiform serpentine) along with non-clay minerals such as natural and precipitated calcium carbonate (GCC and PCC, respectively), wollastonite, feldspars, nepheline syenite, barite, diatomite, and silica among others. The performance of industrial fillers results both from the inherent characteristics of the mineral itself and from the nature of the impurities present (e.g. colouring impurities such as organic matter and various types of free oxides like iron titanium and manganese oxides) and the characteristics imparted by processing, e.g., beneficiation, grinding, classification, calcination, slurring, surface treatment. Important properties of fillers include hardness, particle size and shape, colour, refractive index and chemical properties.

Colour and particle size and shape properties of mineral fillers are of particular importance because they affect the properties of the end products (Adams 1993). Particle size and size distribution affect colour; the colour of white minerals produced by grinding becomes whiter as particle size decreases because the size of the diffuse reflectance unit decreases (Christidis et al. 2004). On the other hand, although the colouring impurities such as Fe and Ti-oxides and organic matter are known to adversely affect colour parameters (Christidis & Scott 1997), the exact nature of their influence is unknown. The purpose of this contribution is to examine the influence of Fe-oxides and organic matter on important colour parameters of ground calcium carbonate fillers and to propose a model, which predicts significant colour properties of limestones from the concentration of iron ox-

ides and organic matter. For this purpose we used an ultra high purity calcium carbonate as reference material.

2 COLOUR MEASUREMENT-THE CIELAB SYSTEM

The CIELAB colour system is the most suitable method of measuring object or surface colour properties. The main colour parameters determined by the CIELAB colour system are the parameters: L*, which represents lightness on a scale of 0 (black) to 100 (pure white); a* which is the degree of redness if positive or greenness it negative; b* which is the degree of yellowness if positive or blueness if negative (Billmeyer & Saltzman 1981). The CIELAB values are calculated from the red green and blue filters of the colorimeters and are particularly suited to describing near white samples according to the following equations:

$$L^* = 116\,(Y/Y^n)^{1/3} - 16$$
$$a^* = 200[(X/X^n)^{1/3} - (Y/Y^n)^{1/3}]$$
$$b^* = 200[(Z/Z^n)^{1/3} - (Y/Y^n)^{1/3}]$$

where X, Y and Z are the tristimulus values for the samples arising from the colourimetric system and X^n, Y^n and Z^n are those of a surface colour chosen as the nominal white stimulus. In this study we used perfect white diffuser, a theoretical white material, as nominal white.

Another useful parameter for describing white, which is given in the BS 3900 (1986) is ΔE^*ab. This index, describes the difference between the colour of a sample and pure white, using the values of L* a* and b*.

3 MATERIALS AND METHODS

3.1 Materials

The source of calcium carbonate is an ultra-high purity micritic limestone from Kefalonia Island in Western Greece. The material, which is produced by IONIAN KALK SA, is derived from an Eocene-Oligocene unbedded chalk, with scattered intercalations of chert nodules. The maximum diameter of the nodules varies from a few mm to ca 1 m. The nodules are removed selectively during extraction (IONIAN KALK SA pers. comm.). The limestone outcrop is extended and is usually fractured and strongly karstified in the upper horizons. It belongs to the Paxos Geotectonic Unit and has maximum thickness 100 m (Bergmann 1964). The limestone contains 99.70% calcite (Table 1), it has a high porosity (ca. 20%) and average calcite crystal size 4.1 μm *in situ* (Triantafyllou et al. 2003). Minor mineralogical constituents which constitute the insoluble residue are quartz and opaque minerals (colouring agents), ferric chromite and ilmenite and to a lesser degree sphalerite and chalcopyrite. Pyrite is absent. In the present study the material used was an industrial product with average grain size 3 μm prepared by IONIAN KALK SA.

The source of organic carbon was an Upper Miocene-Lower Pleiocene xylitic lignite from the Florina basin (Kotis et al. 1992) with 50.83% organic C (Table 1). Finally, the source of iron oxides was a sedimentary Fe-ore from the Agios Ioannis mine in Lokris with 51.95% Fe_2O_3 and a significant bauxitic component (Table 1). The Fe-ore consists of hematite, boehmite, and minor goethite, anatase, chlorite and quartz. The Fe_2O_3 content corresponds to about 50% hematite.

3.2 Experimental Methods

The mineralogical composition of the limestone and the Fe-ore was determined by X-ray diffraction (XRD) (SIEMENS D500 XRD, CuKa radiation, graphite monochromator, operating at 35 kV and 35 mA) and Scanning Electron Microscopy (SEM) (JEOL JSM 5400). The chemical composition of the limestone and the Fe-ore was determined with X-ray fluorescence (SIEMENS SR303 XRF) using pressed powder pellets. Finally, the organic carbon and the nitrogen and hydrogen contents of the lignite were determined with a LECO-600 CHN-analyzer.

The Fe-ore and the xylitic lignite were dried at 105°C and ground in a ball mill so as to pass through a 75 μm sieve. The colour properties of the end member ground materials and their mixtures were measured according to the CIELAB system using a Diffusion Systems abridged reflectance spectrophotometer with a 45°/90° geometry and illuminant "A" source. The spectrophotometer was calibrated against the perfect white diffuser by means of a ceramic plate standardized by British Ceramic Research Ltd. For determination of the colour parameters of the lignite a second dark grey glazed ceramic plate was used, which was calibrated against the standard ceramic plate described before.

Table 1. Major (wt.%) chemical analyses of the limestone, the Fe-ore and the lignite. Data for the Kefalonia limestone are from Triantafyllou et al. (2003)

Sample	Limestone	Fe-ore	lignite
SiO_2	0.05	2.19	N.A.
TiO_2	B.D.L	3.31	N.A.
Al_2O_3	0.12	33.91	N.A.
Fe_2O_{3t}	0.02	51.95	N.A.
MnO	B.D.L	0.004	N.A.
MgO	0.35	B.D.L.	N.A.
CaO	55.20	0.13	N.A.
Na_2O	0.02	0.06	N.A.
K_2O	0.03	0.02	N.A.
P_2O_5	B.D.L	0.05	N.A.
LOI	43.91	7.43	N.A.
C	N.A.	N.A.	50.83
H	N.A.	N.A.	5.17
N	N.A.	N.A.	1.77
Total	99.70	99.03	

N.A. not analyzed, B.D.L. below detection limit

3.3 Preparation of binary and ternary mixtures

Binary mixtures were prepared by limestone and ground lignite or Fe-ore (coloring impurities). The amount of impurity added varied between 0 and 2 wt %, which corresponds to ca 1 % of either organic carbon or hematite. Similarly, the ternary mixtures were prepared by addition of various amounts of lignite and Fe-ore. Maximum concentration of coloring impurities was 2 wt %, corresponding to ca. 1% of organic carbon or hematite. The mixtures of the finely ground end members were mixed thoroughly in polypropylene vials under continuous agitation for 10 minutes in a mechanical shaker. In this manner we prepared 36 homogeneous powders with different compositions. Subsequently we measured colour properties, namely lightness (L*), deviation from perfect white diffuser (ΔE*ab), redness-greenness (a*) and yellowness-blueness (b*).

4 RESULTS

4.1 Influence of organic carbon and iron ore impurities on the colour properties of calcite

The evolution of L* with addition of lignite is shown in figure 1a. Lightness is affected adversely both by the presence of organic matter and by the presence of iron oxides. The influence of lignite on the lightness of calcite is described by a second order polynomial equation, while the dependence of lightness on the Fe-ore follows a linear trend. It is evident that the organic matter affects lightness of calcite to a greater degree than the Fe-ore. Also the influence of lignite on lightness is more significant for concentrations up to 1%, corresponding to 0.5% organic carbon, becoming less significant at higher concentrations of organic carbon.

Similar trends are observed for ΔE*ab, which increases with increasing amount of coloring agents, indicating that the quality of colour of calcite deteriorates (Fig. 1b). The dependence of ΔE*ab on lignite is described by a dual linear trend, while the dependence of ΔE*ab on Fe-oxides follows a single linear trend. Similar to lightness, the influence of lignite on ΔE*ab is more significant for concentrations up to 1%, decreasing thereafter. Since the slopes of the linear trends for Fe- oxides and high concentrations of lignite are identical, it follows that these impurities affect ΔE*ab of the calcite studied, in a similar manner.

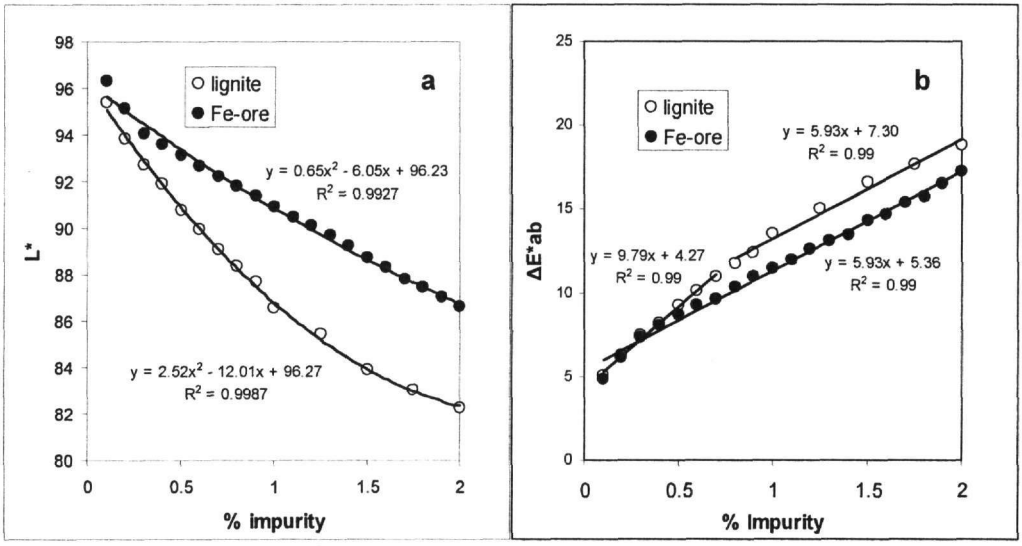


Figure 1. Dependence of lightness (L*) (a) and ΔE*ab (b) of the Kefallonia limestone on the addition of lignite and Fe-ore impurities.

Redness-greenness (parameter a*) and yellowness-blueness (parameter b*) of calcite are also affected by organic matter and Fe-oxides. The influence of Fe-oxides and minor oxyhydroxides on parameters a* and b* is identical and can be described by linear trends with similar slopes (Fig. 2a). As expected, a* is positive (redness) throughout the entire range of concentrations used and increases with increasing amount of Fe-ore added. By contrast, the influence of organic matter on these parameters follows different trends. The dependence of a* on organic matter is described by a second order polynomial equation, while the dependence of b* on organic matter does not follow a certain trend (Fig. 2b). Similar to Fe-ore, parameter a* is always positive (redness) but b* follows a more complex trend at various lignite concentrations. Hence, it decreases gradually to negative values (blueness) with increasing lignite concentration up to 1%, increasing thereafter and becomes positive. This complex behaviour is attributed to the multiphase nature of lignite, which contains a significant inorganic component. The latter contributes to the formation of bottom furnace ash and pulverized fuel ash during combustion in the coal power stations.

4.2 Empirical model for prediction of colour properties of limestones.

The empirical model for prediction of colour properties of limestones, namely L* and ΔE*ab, involves the construction of ternary diagrams, the apices of which are occupied by the end members, calcite, hematite and organic C. The area of the diagrams contains contours, which correspond to different values of L* and ΔE*ab. The reason for the formulation of the model is to provide a means of prediction of these colour properties from important chemical constituents present in limestones with reasonable accuracy. Such a model is expected to facilitate quality control of limestones in the quarry level. An example from these ternary diagrams for lightness (L*) is shown in figure 3.

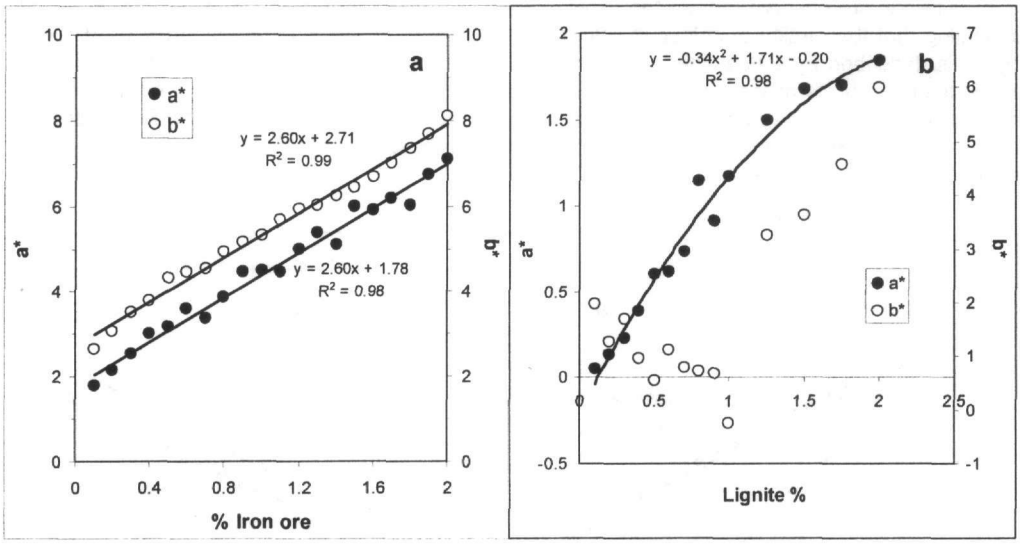


Figure 2. Dependence of redness (a*) and yellowness (b*) of the Kefallonia limestone on the addition of iron-ore (a) and lignite (b).

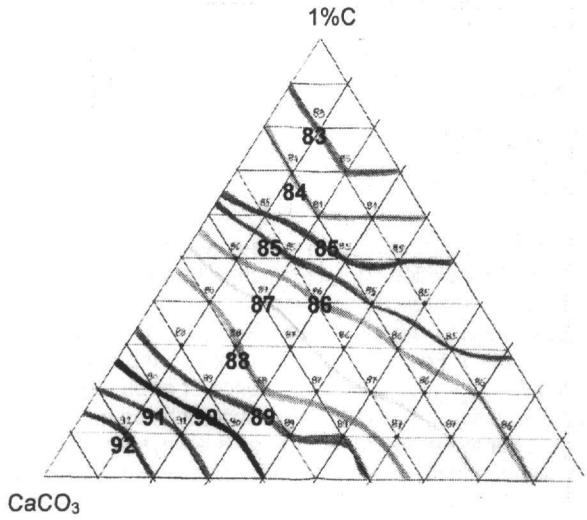


Figure 3. Ternary plots depicting the evolution of lightness (L*) of the Kefallonia limestone after addition of lignite and iron-ore impurities.

The influence of added impurities on lightness is shown in Figure 3. It is obvious that addition of impurities decreases lightness. The contours are subparallel and a shift towards the $CaCO_3$ apex is associated with increase of lightness. Similar results were obtained for ΔE^*ab. In this case a shift towards the $CaCO_3$ apex is associated with decrease of ΔE^*ab. This is due to the adverse effect of impurities on the colour properties of limestone. Calcite is the mineral, which imparts white colour and any deviation from purity due to the presence of colouring constituents is associated with deterioration of colour parameters.

The next step was to test the utility of these ternary diagrams on prediction of colour properties of carbonates. For this purpose we used a set of carbonate rocks from Crete, both limestones and marbles derived from different geotectonic units, namely Tripolis, Plattenkalk and Trypali geotectonic units. The colour properties of these materials have been described by Repouskou (2001), using the same colourimeter and the same light source as we used in this study. The carbonate rocks tested are rocks of high and very high purity with calcite content exceeding 98%. The rocks have variable Fe_2O_3 contents, as determined by XRF and variable organic carbon content, as determined by weight loss after heating at 550°C (Repouskou 2001). Using the Fe_2O_3 and organic carbon contents lightness (L*) and ΔE*ab parameters were determined from ternary diagrams (e.g. Fig. 3) and were compared with the values determined by Repouskou (2001). The results are listed in Table 2.

It is evident that the values obtained using the ternary diagrams (theoretical values) are comparable to those determined experimentally using a colourimeter. There is a slight deviation between the two values mainly in the determination of ΔE*ab (Table 2). By contrast, with one exception the theoretical values of L* are almost identical with the experimental values. This underlines the usefulness of the proposed model as discussed below. Inasmuch as the dataset used in this study to test the model contains both limestones and marbles, it follows that the model can be used for most types of carbonates rich in calcite. Moreover it is evident that the model is not affected either by the diagenetic or metamorphic history of the carbonate rocks or by the geotectonic unit in which these rocks belong.

Table 2. Comparison between the theoretical and experimental values of L* and ΔE*ab obtained for various carbonate rocks of Crete. The theoretical values were obtained using the proposed model. The experimental values are from Repouskou (2001).

	Sample	Theoretical value	Experimental value	Standard Deviation
L*	RODOPOS-4	89.5	89.77	0.19
	HARKIA-2	92.9	93.49	0.42
	ASFENDOU-3	93.5	93.7	0.14
	KRASI-7	92.9	92.88	0.01
	RODOPOS-1	90	89.86	0.09
ΔE*ab	RODOPOS-4	10.7	10.41	0.20
	HARKIA-2	7.15	6.59	0.39
	ASFENDOU-3	7.10	6.32	0.55
	KRASI-7	7.4	7.70	0.21
	RODOPOS-1	9.95	10.4	0.32

5 DISCUSSION

This study showed that the proposed model could be used to predict important colour properties of carbonate rocks. It is a straightforward and fast method, which can facilitate routine industrial processes like quality control, because the Fe_2O_3- and organic carbon contents are routinely determined in calcite fillers. Also it was shown that important colour properties of carbonates vary systematically with increasing contents of Fe-oxides/oxydydroxides and organic carbon impurities. These systematic trends will assist to understand colour variations often encountered in most deposits of carbonate rocks. However the standard deviation between the experimental and the theoretical values for the parameters studied is rather high in the case of ΔE*ab (Table 2). This indicates that currently the proposed model cannot substitute for traditional colourimeters, due to the limited number of limestones used for calibration, unless it is calibrated sufficiently. Such a calibration may involve the use of a greater variety of limestones and marbles, with different geological history and thus different mineralogical and textural characteristics. Nevertheless the proposed

method can provide a simple and fast alternative test for determination of the colour properties of limestones at a large (quarry) scale. Most important, the method can be extended to other fillers such as talc and/or kaolin and can involve other colouring mineral impurities, such as Ti-oxides in the case of kaolin fillers or serpentine and/or chlorite in the case of talc.

The observed deviation between the theoretical and the experimental values of colour parameters is attributed to a series of factors. First the grain size of calcite is different in the various types of limestones and marbles. In the proposed model we used an industrial product with average grain size 3 μm, while the grain size of the limestones used to test the model had in general a considerably greater average grain size (10-15 μm according to Repouskou 2001). In general, ground marbles yielded a greater average grain size than ground limestones (Repouskou 2001). Grain size affects colour significantly, because it controls the size of the diffuse reflectance unit (Cervelle & Moëlo 1990). The nature of impurities is also a possible important factor contributing to the deviation between the theoretical and the experimental values. In this study the main iron rich impurity is hematite. However goethite, amorphous Fe-oxyhydroxides and/or to a lesser degree lepidocrocite are also possible Fe-oxyhydroxides present in limestones and their colour properties are different than hematite, thus affecting limestone colour to a different degree.

Organic carbon is an important impurity controlling colour. In most limestones organic matter is present in the form of kerogene, which is expected to impart different colour characteristics than the organic constituents of lignite, thus contributing further to the observed deviation between experimental and theoretical values. Also, both colouring impurities are multiphase materials consisting of several minerals, which affect colour. For instance the iron ore contains other colouring impurities such as Fe-rich chlorite and anatase, while the inorganic part of lignite contains a variety of minerals including calcite, quartz, mica, pyrite etc. Minerals like chlorite, anatase and pyrite affect colour and contribute to the observed deviation. Furthermore impurities in limestones may have different size than the size of hematite or lignitic constituents used to fomulate the model. Finally in limestones iron may be present in other forms except for oxides or/and oxyhydroxides, such as Fe-carbonates with different colour characteristics.

It is difficult to provide a model, which can take into account all those aforementioned parameters contributing to the deviation between experimental and theoretical values of colour properties of the limestones used to test the proposed model. However it should be noted, that although the uncertainty about the variables contributing to the deviation between experimental and theoretical is significant, the observed deviation is considered satisfactory and in the case of lightness (L*) it is negligible. This is due to the fact that filler-grade white carbonates are pure materials with low abundance of colouring impurities. The greater deviation observed for ΔE*ab is attributed to the greater number of factors used to calculate to this parameter (L*, a* and b*) and thus increase the level of uncertainty in determination.

6 CONCLUSIONS

This study showed that the proposed model, which utilizes the Fe_2O_3 and organic carbon contents of calcite-rich carbonate rocks, could be used for determination of important colour parameters of such rocks, such as lightness (L*) and deviation from perfect white diffuser (ΔE*ab). Moreover it can contribute to understand the dependence of colour properties on certain common phases present in carbonates. This is because the colour parameters vary systematically with increasing concentration of colouring impurities. The deviation between theoretical and experimental values for the two properties is satisfactory and is attributed to the limited number of carbonates used to calibrate the method. Similar results are also expected for brightness (Y) if it is considered that the calculation of L* is based on determination of lightness. Most important, application of the proposed model will facilitate quality control in production units at quarry scale. The model can be extended to dolomites and dolomitic marbles, which decompose after firing at 800°C. Among the parameters examined in this study, organic matter is the most important factor affecting the colour properties of carbonate rocks.

REFERENCES

Adams J.M. 1993. Particle size and shape effects in materials science: examples from polymer and paper systems. Clay Minerals, 28, 509-530.

Bergman H. 1964. Geological Map of Greece. Kefalonia Sheet, scale 1:50,000.

Billmeyer F.W. & Saltzman M. 1981 *Principles of color technology,* 2nd edition. Pp 1-23, Wiley Interscience, New York.

British Standards Institution BS3900 1986. Parts D8, D9 and D10. Determination of colour and colour difference: principles, measurement and calculation.

Carr D.D., Rooney L.F. & Freas R.C. 1994. Limestone and dolomite. In: *Industrial Minerals and Rocks.* (Carr D.D. editor). AIMME, pp. 605-609.

Cervelle B. & Moëlo Y. 1990 Reflected light optics. In: *Short Course on Advanced Microscopic Studies of Ore Minerals* (Jambor J.L. & Vaughan D.J. eds). Mineral. Ass. Canada Ottawa pp 87-108.

Christidis G., Makri P. & Perdikatsis V. 2004. Influence of grinding on the colour properties of talc, bentonite and calcite white fillers. Clay Minerals (in press).

Christidis G., & Scott, P.W. 1997. Origin and colour properties of white bentonites: A case study from the Aegean Islands of Milos and Kimolos, Greece. Miner. Deposita 32, 271-279.

Kotis Th., Ploumidis M., Metaxas A. & Varvarousis G. 1992. Coal exploration of Vevi subarea, Florina District (W. Macedonia). Technical Report, IGME, 97 p (in Greek).

Naydowski C., Hess P., Strauch D., Kuhlmann R. & Rohleder, J. 2001. Calcium carbonate and its industrial applications. In: *Calcium Carbonate. From the Cretaceous Period into the 21st Century* (Tegethoff F.W. editor), Birkhäuser Verlag, Basel, pp 197-311.

Repouskou E. 2001. Assessment of carbonate rocks from Crete Island in filler industry. Ph.D Thesis. Technical University of Crete. 218 p (in Greek).

Triantafyllou, G., Christidis, G. & Markopoulos T. 2003. Influence of porosity and grain size of carbonate rocks on the reactivity of lime. In: *Mineral Exploration and Sustainable development* (Eliopoulos D. *et al.,* eds) Millpress, Rotterdam, pp 931-934

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

SUITABILITY OF THE KOZANI'S AREA (NW MACEDONIA, GREECE) CARBONATE ROCKS FOR THE CEMENT INDUSTRY AND AS AGGREGATES IN CONSTRUCTIONS

Dagounaki C.[1], Sikalidis C.[2], Kassoli-Fournaraki A.[1], and Tsirambides A.[1]

[1] *Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geolofy, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24, Thessaloniki, dagunaki@geo.auth.gr, kassoli@geo.auth.gr, ananias@geo.auth.gr*

[2] *Department of Chemistry, School of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24, Thessaloniki, sikalidi@eng.auth.gr*

ABSTRACT

The suitability of Kozani's broader area carbonate rocks for use in cement production and as aggregates, is studied in terms of their mineralogical, chemical and mechanical characteristics. The studied carbonate rocks belong to the Pelagonian zone and are represented mainly by pure limestones with subordinate dolomites and dolomitic limestones. Examination concerning their insoluble residue, organic matter and milling behavior, together with their mineralogical and chemical composition showed that all carbonate formations of Kozani's broader area, except the dolomitic ones, fulfill the requirements for use as raw material in the cement industry and all the carbonate formations meet the specifications for their use as aggregates in various constructions.

1 INTRODUCTION

Cement is one of the most important plasters used in constructions. Cement production is the processing of selected and prepared mineral raw materials to produce, through the pyroprocessing, the synthetic mineral mixture (clinker) that can be ground to a powder (flour) having the specified chemical composition and physical properties of cement. These processes are of major economic importance and so have been subjected to considerable studies (Ames et. al., 1994, Manning, 1995).

Portland cement is essentially composed of four main components, namely lime (CaO), silica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) and iron oxide (FeO) (Manning, 1995, Oates, 1998). In many countries, cement production represents the second largest market for limestone and is exceeded only by the use of limestone in construction and building. Not only because it supplies the necessary chemical compounds, but also because with its addition to portland cement improves several cement properties such as concrete strength and durability (Bertrandy and Poivetin, 1991, Liversey, 1991, Sprung and Siebel, 1991, Cochet and Sorrentino, 1993, Tsivilis et al., 2000). Portland cement reduces the demand of water compared to the relatively pure cements (Tsivilis et al., 2002) and improves the durability of the concrete (Sawicz and Heng, 1996, Zelič et. al., 1999, Vuk et al., 2001, Tsivilis et al., 2002). In addition, as a filler improves physically the denseness of cement composites (Regourd, 1986, Heikal et al., 2000) and the particle packing of the cement system (Ellerbrock et al., 1990, Bonavetti et al., 2001) and reduces the diffusion coefficient of chloride ions (Hornain et al., 1995, Heikal et al., 2000).

The major uses of limestone and dolomite as an aggregate are in concrete and roadstone (both bound and unbound). Other applications include railway track ballast, armourstone for sea defense works, waterway construction, asphalt filler and raw material for mortars. Aggregates provide compressive and tensile strength, surface textures, weight and density, abrasion resistance and must bond well with cement or bitumen binders. They must also meet additional requirements relating to the intended use (not shrink or swell, crack or react once in use). While technical factors such as particle shape, strength and durability are important, the delivered cost is generally a major factor affecting the choice of aggregate (Boynton, 1980, McCarl, 1994, Manning, 1995, Oates, 1998).

One of the reasons why most of the construction companies prefer limestone instead of other materials, is its widespread formations all over the world.

As technology penetrates thoroughly to the cement manufacture, specifications become more discriminating. The importance of construction and its materials dictates the need for finding raw materials to establish product quality (Ames et al., 1994). This work aims to investigate the suitability of carbonate rocks (limestones, dolomites and dolomitic limestones) from the Kozani broader area for use in cement production and as aggregates in various constructions.

2 MATERIALS AND METHODS

2.1 Geological setting

The studied samples were collected from the Kozani broader area formations (northwestern Macedonia, Greece), which belong to the Pelagonian zone. Studies upon the petrology and tectonics of the zone have shown it to be a polyphased-deformed continental fragment. It consists of a crystalline pre-Carboniferous basement composed of gneisses, amphibolites and schists that are intruded by large masses of Upper Carboniferous granites. Two separate carbonate covers were deposited on the margins east and west of the Pelagonian zone during the Triassic-Jurassic. The cover of the eastern margin is a neritic carbonate sequence, which thrusted westward onto the Pelagonian crystalline basement in the Late Jurassic-Early Cretaceous. The autochthonous neritic carbonate cover of the western Pelagonian margin was deposited on the Upper Paleozoic metaclastics. Big ophiolitic complexes were obducted on the Triassic-Jurassic carbonate formations of the Pelagonian zone. Ophiolites are overlain by Middle–Upper Cretaceous sediments and Early Paleocene flysch deposits (Mountrakis et al., 1981, Mountrakis, 1984, Mountrakis, 1985, Mountrakis, 1986).

The Pelagonian zone has suffered two metamorphic events. The first one happened before the Carboniferous and affected the crystalline basement in upper greenschist conditions while the second one had post-Jurassic age and resulted in a weak, low-grade greenschist fabric in the Upper Paleozoic and Mesozoic rocks (Nance, 1981, Mountrakis, 1984, Mountrakis, 1986).

2.2 Sampling and experimental procedures

Kozani broader area, for easing the sample collection and the research, was devided into four sections: a) the Vermion section, b) the Kozani section, c) the Siatista section and d) the Vourinos section. According to the collection place, the samples were named after the section. So the samples B-SE, B-ME and B-ZP belong to the Vermion section, the samples K-RY, K-DR and K-AM belong to the Kozani section, the samples S-SI and S-MI belong to the Siatista section and the samples BO-BI, BO-TZ, BO-PA1 and BO-PA2 belong to the Vourinos section (Fig. 1).

Thin sections from the collected samples were prepared in order to examine their texture and mineralogical composition. Part of each carbonate sample was ground in an agate mortar for X-ray diffraction and chemical analysis. X-ray diffraction analysis was performed using a Philips diffractometer with Ni-filtered CuK_α radiation on randomly oriented samples over the interval 3-63° of 2θ and at a scanning speed of 1.2°/min. Semi-quantitative estimation of the percentage of the minerals present in the samples was made using the ASTM cards of International Centre for Diffraction Data (U.S.A.).

Chemical analyses of the rock samples were performed by atomic absorption spectrophotometry (AAS) using a PERKIN-ELMER 5000 apparatus. Ground samples were heated at 550° C for two hours in order to remove the organic matter and were treated by a 1N HCl solution for the definition of the insoluble residue and its mineral content. Finally, experiments were conducted in order to determine their milling behaviour. The samples were milled for predetermined periods of time in a Fritsch, centrifugal ball-mill, pulverisette 6 apparatus and their residue on a 250 μm sieve was compared.

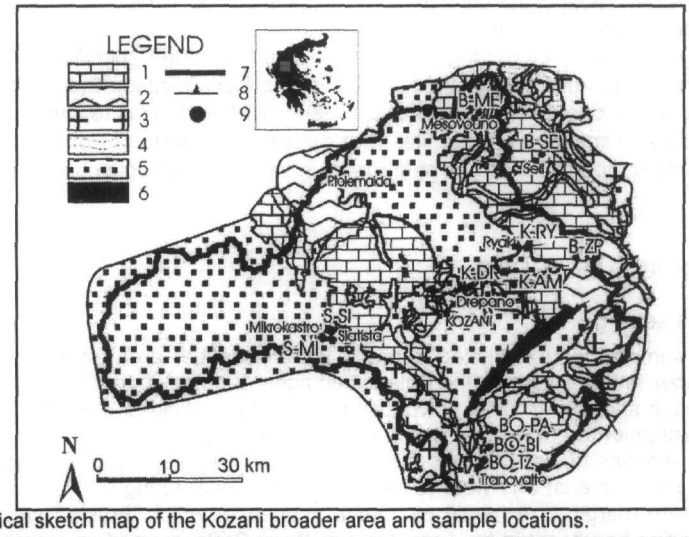


Figure 1. Geological sketch map of the Kozani broader area and sample locations.
1 = Limestones-marbles, 2 = Metamorphic rocks, 3 = Igneous rocks, 4 = Flysch, 5 = Alluvial deposits, 6 = Polyfytos lake, 7 = Kozani prefecture borders, 8 = Obduction, 9 = Sample locations.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Description of the samples

Macroscopically, the studied samples display a distinctive variation in color and appearance. Samples S-MI, S-SI, B-SE, B-ME, K-DR are dark gray with white veinlets, samples K-RY and BO-PA2 are light gray and samples B-ZP, K-AM, BO-BI, BO-TZ and BO-PA1 are white in color. Microscopic examination of thin sections revealed a coarse-grained holocrystalline texture for B-ZP, K-AM, BO-BI, BO-TZ, BO-PA1 and BO-PA2 and a micritic texture for S-MI, B-ME, K-RY. Finally, the S-SI, B-SE, K-DR are consisted of medium and coarse grains, often tectonized (Dagounaki, 2001).

3.2 Mineralogical composition

The mineralogical composition of all samples studied (microscopy, X-ray diffraction) is shown in table 1. The majority of them are limestones with the proportion of the calcite ranging between 93-99%. The Vourinos sample BO-PA2 is characterized as dolomitic limestone (calcite 83% and dolomite 17%), while the B-ME from Vermion and the K-RY and K-AM from Kozani are dolomites with dolomite ranging between 92 and 96%. The percentage of impurities (silicates) does not exceed 3% and is observed in sample B-ME from Vermion formation.

Table 1. Mineralogical composition (wt. %) of the Kozani carbonate rocks.

Sample	Calcite	Dolomite	Quartz	Chlorite	Muscovite
S-MI	99		1		
S-SI	99		1		
B-SE	93	6	1		
B-ME	5	92		3	
B-ZP	99		1		
K-RY	4	96			
K-DR	99		1		
K-AM	5	95			
BO-BI	99		1		
BO-TZ	97	3			
BO-PA1	97		1		2
BO-PA2	83	17			

3.3 Chemical composition

The results of chemical analyses referred to the main oxides (Table 2) are in agreement with the mineralogical composition (see Table 1). The amount of impurities (oxides except CaO and MgO) ranges between 1.14 and 3.22%. The composition of the samples compared to the average limestone composition (Mason and Moore, 1982) confirms the fact that they are very pure materials. Chemical analyses for the amount of trace elements show that only two samples from Vermion (B-SE, B-ME) present higher concentrations of Cr and all the samples except S-SI, B-ME, K-RY and K-AM present higher concentrations of Ni compared to the average composition given for commercial limestones (Oates, 1998). K-DR from Kozani section presents higher concentration of Co compared to the other samples. These relatively higher concentrations of the above trace elements are attributed to the direct contact of the carbonate formations with the ophiolitic complexes.

Table 2. Chemical composition (wt. % or ppm) of the Kozani carbonate rocks.

(wt. %)	S-MI	S-SI	B-SE	B-ME	B-ZP	K-RY	K-DR	K-AM	BO-BI	BO-TZ	BO-PA1	BO-PA2	M&M
SiO_2	0.54	0.70	2.41	2.14	2.14	2.41	1.88	2.41	2.94	2.67	2.67	2.14	5.19
Al_2O_3	0.10	0.00	0.12	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.81
TiO_2	0.016	0.29	0.016	0.000	0.000	0.000	0.016	0.100	0.000	0.000	0.000	0.000	0.06
MnO	0.01	0.002	0.01	0.004	0.005	0.002	0.007	0.002	0.007	0.002	0.002	0.004	
Fe_2O_3t	0.16	0.07	0.13	0.07	0.00	0.00	0.06	0.00	0.04	0.00	0.07	0.00	0.54
CaO	54.30	55.20	51.25	31.15	54.60	31.85	53.03	30.45	52.58	53.90	52.80	49.80	42.57
MgO	0.56	0.29	2.08	21.33	0.40	20.00	0.62	21.75	1.38	0.92	0.82	4.62	7.89
K_2O	0.03	0.03	0.19	0.06	0.14	0.10	0.11	0.09	0.05	0.09	0.11	0.05	0.33
Na_2O	0.16	0.22	0.30	0.09	0.23	0.21	0.26	0.19	0.10	0.07	0.08	0.12	0.05
P_2O_5	0.14	0.19	0.04	0.03	0.045	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.025	0.04
LOI	43.52	43.22	43.36	44.88	42.34	45.06	43.60	44.86	42.81	42.14	43.14	42.85	
Total	99.526	100.212	99.906	99.904	99.900	99.652	99.613	99.882	99.937	99.812	99.882	99.609	
(ppm)													Oates
Co	28	22	16	b.d.l.	b.d.l.	16	46	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	19	b.d.l.	
Cr	11	12	23	27	15	13	17	15	15	15	15	12	3-15
Ni	23	b.d.l.	28	b.d.l.	17	b.d.l.	21	b.d.l.	21	21	21	17	0.5-15
Rb	58	60	84	28	64	54	36	24	29	38	38	26	
Sr	213	185	358	168	228	153	518	102	440	210	213	250	
Zn	17	6	7	13	14	16	5	8	7	6	7	7	3-500

b.d.l.=below detection limit

M&M=Average limestone composition (Mason and Moore, 1982)

Oates=Typical ranges of trace elements in commercial limestones (Oates, 1998)

3.4 Insoluble residue and organic matter

Table 3 shows the amount of the amount of the insoluble residue of the samples including organic matter. The residue is low and ranges between 0.09 and 1.73%. It is mainly quartz, chlorite and muscovite with lesser albite. The paragenesis quartz+chlorite+muscovite+albite confirms the greenschist metamorphic phase of the carbonate formations. The organic matter ranges between 0 and 1.07%, being thus within the limits for carbonate rocks (Boynton, 1980).

Table 3. Insoluble residue (%), mineralogical composition of insoluble residue (wt.%) and organic matter (%) of the Kozani carbonate rocks.

Sample	Insoluble residue	Quartz	Chlorite	Muscovite	Albite	Organic matter
S-MI	0.52	100				0.29
S-SI	0.16	100				0.20
B-SE	0.96	61	9	8	22	0.28
B-ME	1.22		100			0.61
B-ZP	0.20	1		99		0.19
K-RY	1.73	11	37	52		1.07
K-DR	0.09	100				0.20
K-AM	0.76		52	48		1.00
BO-BI	1.23	36		64		0.20
BO-TZ	0.26			97	3	0.00
BO-PA1	0.94	18	16	66		0.15
BO-PA2	1.03			100		0.19

3.5 Milling

The primary objective of milling is to prepare sizes and mixtures of raw materials for kiln feed that effectively and economically can be processed in the kiln to produce the desired cement (Ames et al., 1994). Table 4 shows the percentage of powder passing the 250 μm sieve after milling of the samples in different periods of time.

In figure 2 the effect of the milling time on particle size of the samples is presented. The samples are grouped according to the regions from which they derive. As it is shown, for Siatista samples and the sample B-ZP from Vermion milling time of 105'' is needed to achieve particle size 100%<250 μm. The Vourinos samples need 45"-60", while the rest of Vermion samples and the Kozani K-RY need more time than 105" to turn to size smaller than 250 μm. Especially, the sample B-ME from Vermion is the hardest of the studied carbonate rocks.

Table 4. Percentages (wt. %) of powder passing through the 250 μm sieve for predetermined periods of time (sec) of the Kozani carbonate rocks.

Sample	5''	7.5''	15''	22.5''	30''	45''	60''	90''	105''
S-MI					33.43	48.09	64.00	89.62	100.00
S-SI					18.23	33.82	53.83	75.45	100.00
B-SE					21.84	23.34	25.96	73.96	80.00
B-ME					15.55	24.35	34.62	51.87	65.00
B-ZP					20.60	38.39	56.56	84.64	100.00
K-RY					18.87	30.04	33.91	69.30	90.00
K-DR	6.97		22.50		42.02	53.50	80.00		
K-AM			18.98		26.95	43.93	63.10	100.00	
BO-BI		31.16	59.69	90.90	96.96	100.00			
BO-TZ		29.36	66.25	86.17	97.98	100.00			
BO-PA1	20.57		34.96		72.85	95.79	100.00		
BO-PA2	13.28		23.01		40.35	53.45	100.00		

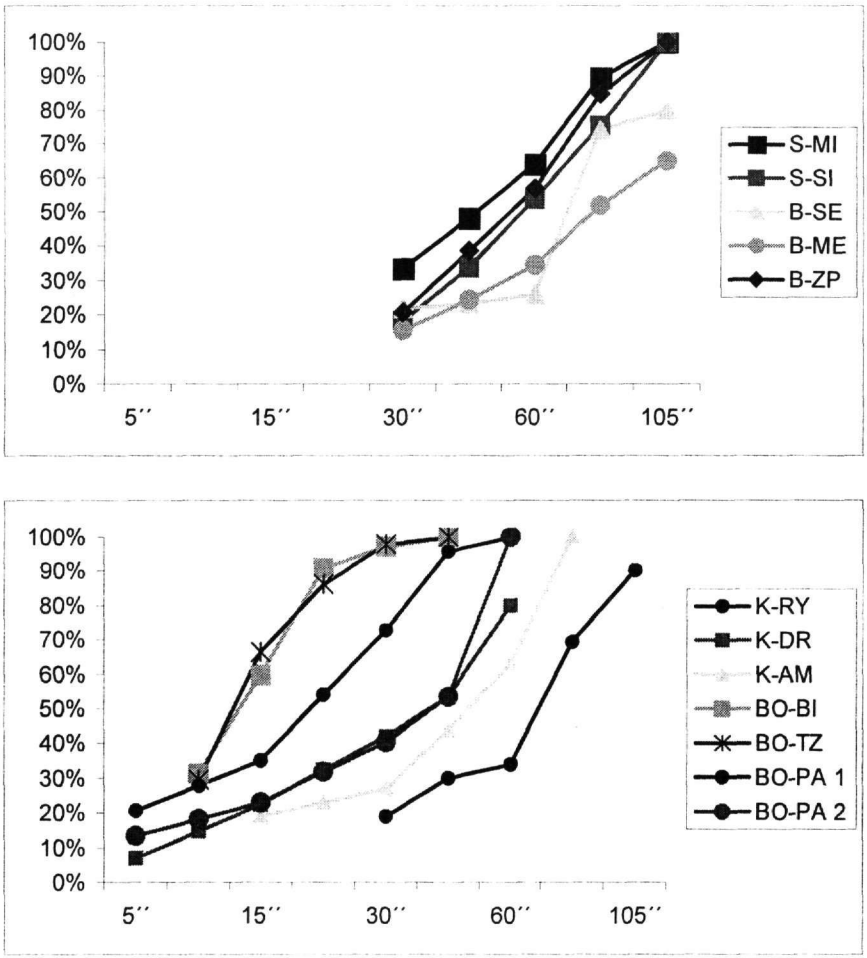


Figure 2. Effect of milling time on particle size of the Kozani carbonate rocks.

3.6 Suitability for cement production

The composition of a typical cement kiln feed is shown in table 5. Magnesium carbonate is the main undesirable impurity. The level of MgO in the clinker should not exceed 5%. Other manufacturers have established the stricter limit of 3% (Oates, 1998). The MgO is avoided because during burning periclase is formed, which hydrates after setting and expands (Ames et al., 1994, Manning, 1995). Other restrictions are the phosphorus content (<0.2%) and the alkalies content (Ames et. al., 1994), which could enhance reactions with amorphous silica in aggregates (Manning, 1995). The insoluble residue should also be lower than 1.5% (Harben, 1992).

Table 5. Analysis of a typical cement kiln feed (Oates, 1998, Harben, 1992).

Components	Analysis % m/m
CaO	44.4
MgO	≤ 5
SiO_2	14.3
Al_2O_3	3
Fe_2O_3	1.1
F	≤ 0.1
Total insoluble	≤ 1.5
Loss on ignition	35.9

Comparing the chemical analyses of the Kozani carbonate samples with the specified requirements, it can be said that:

- The dolomitic samples B-ME, K-RY and K-AM, from Vermion and Kozani, cannot be used in cement production.
- In all the suitable samples for cement production the concentration of SiO_2 is <3%. The highest amounts of SiO_2 were observed in the Vourinos samples with proportions ranging between 2.14-2.94%.
- The content of Fe_2O_3t (total) and Al_2O_3 is very low. In the majority of the samples no Al_2O_3 was detected while three samples (B-ZP, BO-TZ, BO-PA2) do not contain any Fe_2O_3t. In such cases, raw materials must be added to provide the elements Fe and Al for reaching the desirable chemical composition of the clinker.
- The content of the samples in alkalis is pretty low. It ranges between 0.13-0.42 staying always below 0.5%.
- The amount of the insoluble residue in the suitable for cement production samples is lower than 1.5%, thus it isn't a prohibitive factor for their use.
- It is known that the grain size is an important factor to the cement performance and affects many properties of clinker. Performing the milling experiment, it is revealed that the Kozani carbonate rocks are ground in a very short time period and the desirable size is approached in a few minutes.
- An important number of studies have been done on how the presence of some elements (such as Zn, Ni, Cr, etc) affects the formation of clinker, the hydration and the performance of mortars and concrete. Because of their low concentrations, trace elements of the studied samples have no influence on the process of burning or the hydration process. The experiments have shown that low concentrations (less than 0.5% wt) don't affect the performance of cement (Murat and Sorrentino, 1996, Stephan et. al., 1999, Frías and Sánchez de Rojas, 2002).
- The suitable for cement production Kozani carbonate rocks can, also, be added as fillers in Portland cement, as they can affect many of its properties. Of course, the effect of limestone addition depends on clinker type and the fineness of the cement (Heikal et al., 2000, Bonavetti et al., 2001, Vuk et al., 2001, Tsivilis et al., 2002).

3.7 Suitability for constructions and building

The main requirement for the utilization of a material as an aggregate is the size gradation and the uniformity of the particle size. Depending on the application the aggregates are going to be used for, many countries have set certain specifications containing requirements for particle shape, grading, cleanliness and mechanical properties. For example, the "flaky" or "elongated" particles are undesirable in concrete manufacture because they affect the workability and mobility of wet concrete and tend to reduce the strength of the hardened concrete. The same particle shape is required for unbound aggregates for roads. For sand for mortars, the particle shape is needed to be round or cubical. The main undesirable mineral impurities are clay, organic matter, iron pyrites, salts, shale and mica (Boynton, 1980, McCarl, 1994, Manning, 1995, Oates, 1998).

Comparing the above specifications to the results of the milling experiments, it can be said that all the samples from the Kozani broader area can be used in constructions and building, as they can be ground in a very short time, they can provide the desirable for each application size distribution and the shape of their particles is not flaky or elongated but round (investigated by the use of SEM). Finally, the percentage of their insoluble residue is very low so the minerals contained in it, are in very small quantities inside the rock and they don't affect the suitability of the samples as aggregates.

4 CONCLUSIONS

1. The carbonate rocks of Siatista, Vermion (except the B-ME), Vourinos and the K-DR sample from Kozani can be used as raw materials in cement industry, as they fulfill the chemical specifications.
2. These carbonate rocks can also be added as cement filler because they positively affect many cement properties.

Finally, all the samples from the Kozani broader area can be used as aggregates in the construction and building industries.

REFERENCES

Ames, J.A., Cutcliffe, W.E., and MacFadyen, J.D., 1994. Cement and cement raw materials. In D.D. Carr (S. ed.), *Industrial minerals and rocks*. 295-316, Littleton, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. 1196pp.

Bertrandy, R. and Poitevin, P., 1991. Limestone filler for concrete, French research and practice. In R.N. Swamy (ed.), *Blended Cements in Construction*. 16-31, London, Elsevier, 215 pp.

Bonavetti, V.L., Rahhal, V.F., and Irassar, E.F., 2001. Studies on the carboaluminate formation in limestone filled-blended cements, *Cem Concr Res*, 31, 853-859.

Boynton, S.R., 1980. *Chemistry and Technology of Limestone, 2nd edition*, New York, Wiley & Sons,577pp.

Cochet, G. and Sorrentino, F., 1993. Limestone filled cements: Properties and Uses. In S.L. Sarkar and S.N. Ghosh (eds.), *Mineral Admixtures in Cement and Concrete*. 266-295, New Delhi, ABI Books, 375pp.

Dagounaki, C., 2001. *Mineralogical and geochemical characteristics of carbonate rocks from Kozani areas, Macedonia, Greece, and investigation of their capability for application in industry*, MSc Thesis, Thessaloniki, Aristotle University of Thessaloniki, 108pp (in Greek).

Ellerbrock, H.G., Sprung, S., and Kuhlmann, K., 1990. Particle size distribution and properties of cement: Part III. Influence of grinding process, *Zem-Kalk-Gips*, 43 (1), 13-19.

Frías, M. and Sánchez de Rojas, M. I., 2002. Total and soluble chromium, nickel and cobalt content in the main materials used in the manufacturing of Spanish commercial cements, *Cem Concr Res*, 32, 435-440.

Harben, P.W., 1992.*The industrial minerals handybook*, London, Ind. Miner. Div., Metal Bull. PLC, 148pp.

Heikal, M., El-Didamony, H., and Morsy, M.S., 2000. Limestone-filled pozzolanic cement, *Cem Concr Res*, 30, 1827-1834.

Hornain, H., Marchand, J., Duhot, V., and Regourd, M., 1995. Diffusion of chloride ions in limestone filler, *Cem Concr Res*, 25, 1667-1678.

Livesey, P., 1991. Performance of limestone-filled cements. In R.N. Swamy (ed.), *Blended Cements in Construction*. 1-15, London, Elsevier, 215pp.

Manning, P.A.C., 1995. *Introduction to industrial minerals*, U.K., Chapman and Hall, 276pp.

Mason, B. and Moore, C.B., 1982. *Principles of geochemistry*, New York, J. Wiley & Sons, 344pp.

McCarl, H.N., 1994. Aggregates: Markets and uses. In D.D. Carr (S. ed.), *Industrial minerals and rocks*. 287-293, Littleton, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. 1196pp.

Mountrakis, D., 1984. Structural evolution of the Pelagonian Zone in Northwestern Macedonia. In J. Dixon (ed), *The geological evolution of the eastern Mediterranean*. 581-590, Oxford, Special Publications of the Geological Society No. 17, Blackwell Scientific Publications, 848pp.

Mountrakis, D., 1985. *Geology of Greece*, Thessaloniki, University Studio Press, 207pp (in Greek).

Mountrakis, D., 1986. The Pelagonian zone in Greece: a polyphase-deformed fragment of the Cimmerian continent and its role in the geotectonic evolution of the Eastern Mediterranean, *J Geology*, 94, 335-347.

Mountrakis, D., Sapountzis, E., Kilias, A., Eleftheriadis, G., and Christofides, G., 1983. Paleogeographic conditions in the western Pelagonian margin in Greece during the initial rifting of the continental area, *Can J Earth Sci*, 20, 1673-1681.

Murat, M. and Sorrentino, F., 1996. Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn to cement raw meal on the composition and the properties of the clinkers and the cement, *Cem Concr Res*, 26(3), 377-385.

Nance, D., 1981. Tectonic history of a segment of the Pelagonian zone, northeastern Greece, *Can J Earth Sci*, 18, 1111-1126.

Oates, J.A.H., 1998. *Lime and limestone. Chemistry and Technology, Production and Uses*, Weinheim, Wiley-VCH, 455pp.

Regourd, M., 1986. Special cements with additions, *Proc. of the 8th Congress on the Chemistry of Cements, Rio de Janeiro*, 119-229.

Sawicz, Z. and Heng, S.S., 1996. Durability of concrete with addition of limestone powder, *Mag Concr Res*, 48, 131-137.

Sprung, S. and Siebel, E., 1991. Assessment of the suitability of limestone for producing Portland cement (PKZ), *Zem-Kalk-Gips*, 44, 1-11.

Stephan, D., Maleki, H., Knofel, D., Eder, B., and Hardtl, R., 1999. Influence of Cr, Ni and Zn on the properties of pure clinker phases: Part I. C_3S, *Cem Concr Res*, 29, 545-552.

Tsivilis, S., Batis, G., Chaniotakis, E., Grigoriadis, Gr., and Theodossis, D., 2000. Properties and behavior of limestone cement concrete and mortar, *Cem Concr Res*, 30,1679-1683.

Tsivilis, S., Chaniotakis, E., Kakali, G., and Batis, G., 2002. An analysis of the properties of Portland cements and concrete, *Cem Concr Com*, 24 371-378.

Vuk, T., Tinta, V., Gabrovšek, R., and Kaučič, V., 2001. The effects of limestone addition clinker type and fineness on properties of Portland cements, *Cem Concr Res*, 31, 135-139.
Zelič, J., Krstulović, R., Tkalčec, E., and Krolo, P., 1999. Durability of the hydrated limestone-silica fume Portland cement mortars under sulfate attack, *Cem Concr Res*, 29, 819-826.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

THE UPTAKE ABILITY OF THE CLINOPTILOLITIC TUFFS OF SAMOS ISLAND, GREECE

Kantiranis N.[1], Stamatakis M.[2], Filippidis A.[1], and Squires C.[1]

[1] *Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Faculty of Sciences, Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, kantira@geo.auth.gr, anestis@geo.auth.gr, csquires@geo.auth.grr*

[2] *Section of Economic Geology and Geochemistry, Department. of Geology, National University of Athens, 15784, Athens, stamatakis@geol.uoa.gr*

ABSTRACT

The bulk mineralogy and uptake ability of four samples (SA1 to SA4) of clinoptilolite-bearing tuffs from Samos Island, Greece were investigated. The semi-quantitative mineralogical analyses of the samples were determined by powder-XRD (PXRD). The chemical composition of the samples analysed by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), reflected the bulk mineralogy of the samples. The semi-quantitative mineralogy of the samples was found to be in good agreement with their chemical compositions. The uptake ability was measured using the ammonium saturation method (AMAS). The samples consist of clinoptilolite (47-74 wt. %), micas (muscovite and/or illite) (4-13 wt. %) and smectite (2-13 wt. %) and have uptake abilities between 133 and 184 meq/100g. Such materials, especially the clinoptilolite-rich ones, could be used in a wide range and scale of agricultural, aquacultural, industrial and environmental applications.

1 INTRODUCTION

Zeolites constitute a major class of crystalline hydrated aluminosilicate microporous minerals including both natural and synthetic species (Breck, 1974). Zeolite bearing rocks are important sources of useful materials for several industrial and environmental applications (Mumpton, 1977, 1978; Pond and Mumpton, 1984; Dyer, 1988; Tsitsishvili et al., 1992; Holmes, 1994; Ming and Mumpton, 1995). The crystalline framework of the zeolites is based on a three dimensional network of $(Si,Al)O_4$ tetrahedra and extraframework alkali and alkaline-earth cations, which are loosely bound to the anionic charges within this framework structure and can be exchanged for other cations, including H^+. Due to their unique structure, zeolites show exceptional physicochemical properties and have been widely used as molecular sieves, absorbents, detergent components, ion-exchanges, catalysts etc. (Merkle and Slaughter, 1968; Barrer, 1978; Gottardi and Galli, 1985; Filippidis et al., 1996; Filippidis and Kassoli-Fournaraki, 2000; Kantiranis et al., 2002).

Zeolite-bearing rocks occur in a variety of geologic settings. Zeolites appear mostly as alteration or authigenic minerals, low temperature-pressure minerals in metamorphic systems, secondary minerals in weathering zones or in vein-deposits. Commercially interesting zeolites are presently limited to authigenic and alteration settings in finely crystalline sedimentary rocks (Mumpton, 1978). Zeolites are widespread in Greece and clinoptilolite is the most common type (e.g. Tsolis-Katagas and Katagas, 1989,1990; Stamatakis et al., 1996; Filippidis and Kassoli-Fournaraki, 2000; Kantiranis et al., 2002).

Clinoptilolite is a high silica member of the heulandite group of natural zeolites and occurs in abundant and easily mined, sedimentary deposits in many parts of the world (Mumpton, 1988). The composition and purity of natural clinoptilolites and therefore their physicochemical properties vary widely between deposits and may even vary within the same deposit (Mercer and Ames Jr, 1978; Kassoli-Fournaraki et al., 2000).

The present work is an exploratory study of the relationship between the bulk-rock mineralogy and the uptake ability of clinoptilolite-bearing tuffs originating from Samos Island, Greece.

2 GEOLOGICAL SETTING AND SAMPLE LOCATION

The precise locations and geological formations of the samples SA1-SA4 on Samos island are presented in Fig. 1. During the Late Miocene, the Aegean Region was characterized by the development of ephemeral shallow basins, in which either marine or non-marine evaporites were locally deposited. The region was volcanically active and several shallow basins were partly filled with volcaniclastic sediments of rhyolitic to dacitic composition.

On Samos Island, two main Neogene basins were developed. The Mytilinii basin situated in eastern Samos and the Karlovassi basin situated in the west (Fig. 1). The pre-Neogene basement of both basins consists of four tectonic units containing marbles, dolomites, quartzites, phyllites, metamorphic basic to ultrabasic rocks, and a younger nappe of diabases, peridotites, cherts, and limestones (Stamatakis, 1989a&b). The deposits of both basins are presumed to be a continental facies and are Up. Miocene to Pliocene in age (Dermitzakis and Papanikolaou, 1981). A small Pliocene fresh-water basin is developed about 5 km southeast of the city of Samos (Fig. 1).

During the Miocene, the Karlovassi basin was filled successively with carbonates, ash-fall tuffs and tuffites, marlstones, claystones, siliceous limestones, porselanites (with abundant opal), and cherts (with abundant chalcedony) (Stamatakis, 1989a). At the margin of the basin there are occurrences of rhyolites, dacites, trachytes, and basalts of Neogene age (Theodoropoulos, 1979). These volcanic rocks are responsible for local silicification and kaolinization of the surrounding rocks (Stamatakis, 1989b). The tuffaceous horizons of the Karlovassi basin underwent extensive diagenetic alteration in a saline-alkaline lake environment, resulting in the formation of rocks rich in zeolites and boron-bearing K-feldspar (Stamatakis, 1989a&b; Pe-Piper and Tsolis-Katagas, 1991; Hall and Stamatakis, 1992) accompanied by evaporate minerals such as colemanite, ulexite, and celestite (Stamatakis et al., 1996).

3 MATERIALS AND METHODS

Four bulk samples of zeolite-bearing rocks weighing ~30 kg were collected from the Late Miocene ash-tuffs of the Neogene Karlovassi Basin, Samos Island. Each sample was ground (<125 μm), homogenized and separated into three equal portions. The first portion was used to determine sample uptake ability. The second portion was ground further (<63 μm) and used for mineralogical analysis. The third portion was powdered and used for chemical analysis.

The Ammonium Acetate Saturation (AMAS) method (Bain and Smith, 1987) was used to determine sample uptake abilities (meq/100g). Precise amounts of the <125 μm portion of each sample (100-150 mg) were added to centrifuge tubes with 10 mL aqueous 1N ammonium acetate (NH_4OAc) solution and agitated for 24 hours. The mixture was then centrifuged and the supernatant discarded. This procedure was repeated a further nine times, after which time it was assumed that NH_4OAc-saturation was complete. The sample was then washed five times with 10 mL 99% isopropyl alcohol to remove any excess NH_4OAc and air-dried overnight. Following NH_4OAc-saturation, NH_4^+ ions are retained by the zeolite-bearing rock. For analysis the NH_4^+ ions were converted to NH_3. The sample was placed in a 100 mL Pyrex beaker containing a Teflon covered stirrer bar. 50 mL of deionised nitrogen-free water was added and the solution stirred to suspend the sample. The electrode was immersed in the suspension taking care to prevent the entrapment of air under the concave tip. Following the addition of 0.5 mL 10 M NaOH, the amount of ammonia released was measured and the final value recorded when the reading became stable. The ammonia released was analysed by an ammonia gas electrode combined with a Jenway 3045 pH/mV/ion analyser. Electrode calibration was performed daily using 10, 100 and 1000 ppm ammonium calibrating solutions provided by Jenway, in addition the electrode was checked hourly using the 100 ppm ammonium solution.

The mineralogical composition of the samples was determined semi-quantitatively by powder-XRD (PXRD) method. PXRD analysis was performed using a Philips PW1710 diffractometer with Ni-filtered CuK_α radiation on randomly oriented samples. The samples were scanned from 3 to 43° 2θ at a scanning speed of 1.2 °/min. Semi-quantitative estimates of the abundance of the mineral phases were derived from the PXRD data, using the intensity (counts) of specific reflections, the density and the mass absorption coefficients of the elements for CuK_α radiation. Clay mineralogy

was identified from air-dried, glycolated and heat-treated oriented samples scanned from 3 to 23° 2θ at the same scanning speed.

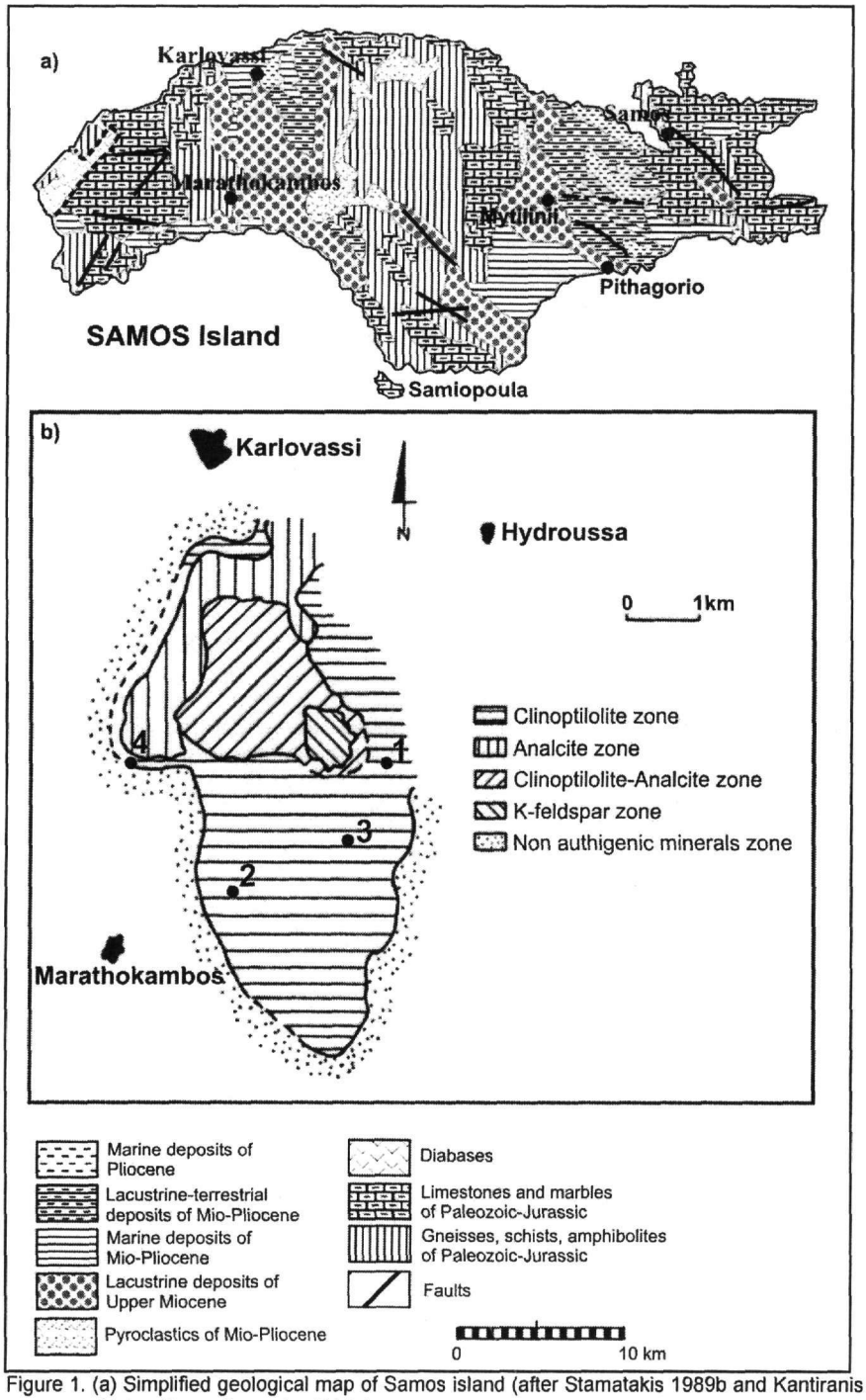


Figure 1. (a) Simplified geological map of Samos island (after Stamatakis 1989b and Kantiranis et al. 2002) and (b) locations of samples SA1-4.

The chemical composition of the samples was measured by a Perkin Elmer 5000 Atomic Absorption Spectrometer with a graphite furnace following standard wet chemical methods.

4 RESULTS AND DISCUSSION

The chemical composition of the zeolite-bearing rock samples are presented in Table 1. All samples contained between 57.60 wt. % (SA1) and 63.87 wt. % (SA4) SiO_2. The Al_2O_3 content varied from 12.68 wt. % (SA2) to 14.77 wt. % (SA1), and low amounts of TiO_2, MnO, Fe_2O_{3T}, and P_2O_5 were found. The total percentage of oxides of the exchangeable cations Mg, Ca, Na, and K varies between 8.72 wt. % (SA2) and 13,56 (SA1). Loss on ignition (at 1050° C for 2 hours) varied between 10.36 wt. % (SA3) and 13.58 wt. % (SA2).

Table 1. The chemical composition (wt. %) of the Samos zeolitic rock samples.

Sample	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	MnO	Fe_2O_{3T}	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	LOI*	Total
SA1	57.60	14.77	0.13	0.05	2.73	2.74	3.02	0.73	7.07	0.03	11.23	100.10
SA2	62.56	12.68	0.10	0.01	2.15	1.50	3.45	0.58	3.19	0.02	13.58	99.82
SA3	59.56	14.11	0.12	0.01	2.75	1.47	1.92	2.07	7.21	0.02	10.36	99.60
SA4	63.87	13.13	0.08	0.02	1.96	1.10	2.18	1.45	5.66	0.02	10.50	99.97

*Loss on ignition (at 1050° C for 2 hours).

The semi-quantitative mineralogical compositions of the zeolite-bearing ash tuffs and their uptake abilities are presented in Table 2 and Fig. 2. Clinoptilolite, micas (muscovite and/or Illite) and smectite constitute the microporous minerals of the zeolite-bearing rocks. The non-microporous minerals found in each sample are quartz and feldspars. This classification is based on their ability to sorb cations on their structure. The percentage of clinoptilolite varies between 47 wt. % (SA4) and 74 wt. % (SA2). The total amount of muscovite/illite and smectite is comparable for all samples; it varies from 12 wt. % (SA3) to 17 wt. % (SA1), while the percentage of the total microporous minerals was found to be between 62 wt. % (SA4) and 89 wt. % (SA2).

Table 2. The semi-quantitative mineralogical composition (wt. %) and the uptake ability (meq/100g) of the Samos zeolitic rock samples.

Sample	Cpt	M	Sm	TMM	Q	F	UA
SA1	48	4	13	65	11	24	137
SA2	74	13	2	89	6	5	184
SA3	57	10	2	69	3	28	149
SA4	47	12	3	62	3	35	133

Cpt: Clinoptilolite, M: Micas (muscovite and/or illite), Sm: Smectite, TMM: Total microporous minerals (Cpt+M+Sm), Q: Quartz, F: Feldspars, UA: Uptake ability.

The uptake ability of the studied samples was found to be between 133 meq/100g (SA4) and 184 meq/100g (SA2). Theoretical cation exchange capacity (C.E.C.) values for SA1-SA4 were calculated using values of 254 (meq/100g) for clinoptilolite, 20 (meq/100g) for muscovite and 100 (meq/100g) for smectite (Holmes, 1994; Deer et al., 1992). These theoretical C.E.C. values of 138, 193, 149 and 125 meq/100g are in good agreement with the measured sample uptake abilities.

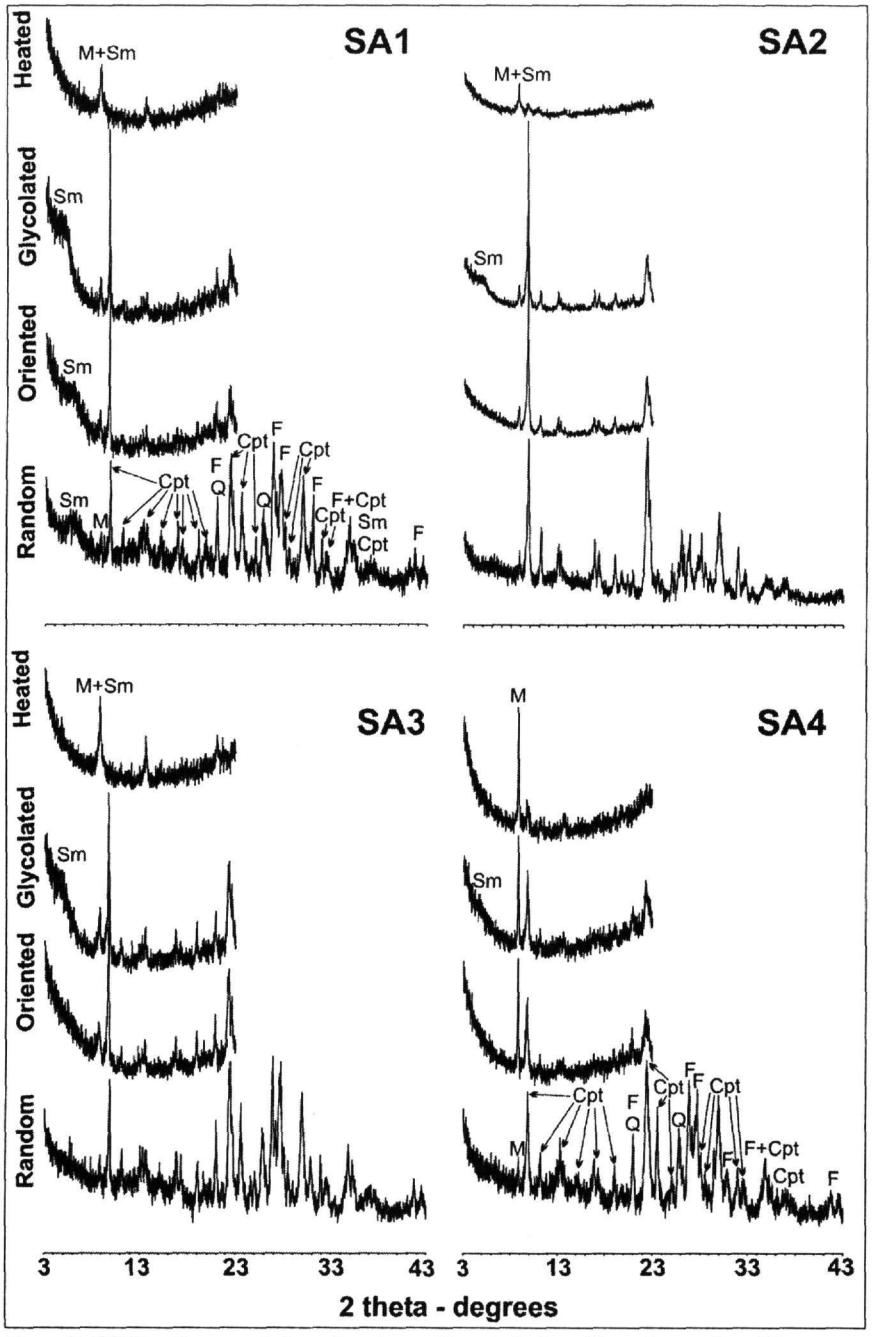


Figure 2. PXRD patterns and clay mineralogy of the studied zeolitic rock samples of Samos (Symbols as in Table 2)

The uptake ability of the studied samples increases with increasing wt. % of clinoptilolite in the sample and as the wt. % of the total microporous minerals increase. A good positive correlation (R^2=0.9927) is observed between the uptake ability and the clinoptilolite content (Fig. 3). The high uptake ability of the clinoptilolite-rich tuffs of Karlovassi basin is in good agreement with similar measurements extracted from literature data (Skarpelis et al., 1993; Kantiranis et al., 2002). This

behaviour is mainly due to the structure and physicochemical characteristics of the high silica and Si/Al ratio of clinoptilolite compared with other zeolite materials. A good positive correlation, (R^2=0.9937), is also observed between the uptake ability of SA1-4 and their total content of microporous minerals (clinoptilolite+muscovite/illite+smectite) (Fig. 4). Therefore, the uptake ability of the raw materials is highly dependent not only on the wt. % of clinoptilolite but also on the wt. % of the rest of the microporous minerals in the sample.

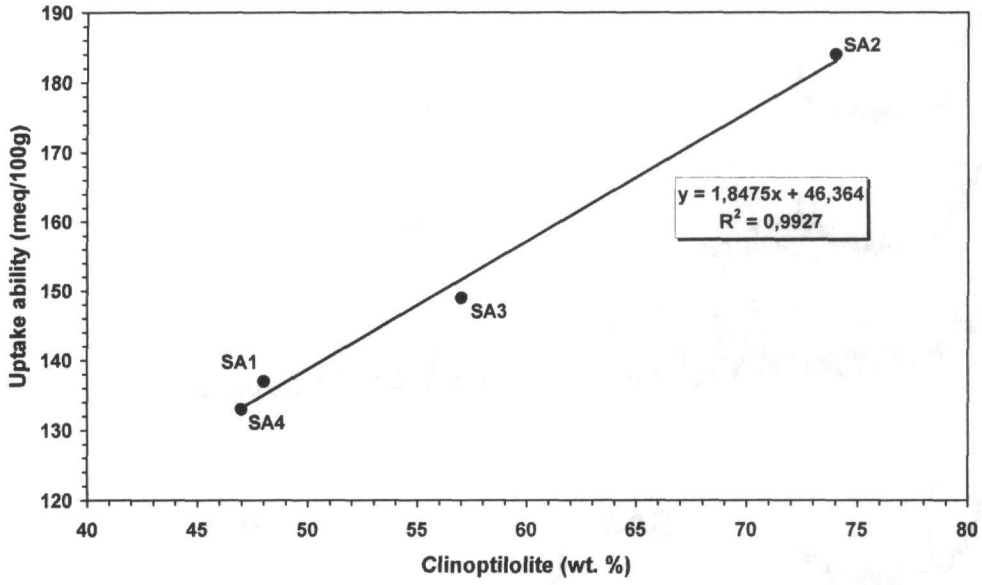


Figure 3. The uptake ability *vs.* the clinoptilolite content of the Samos samples.

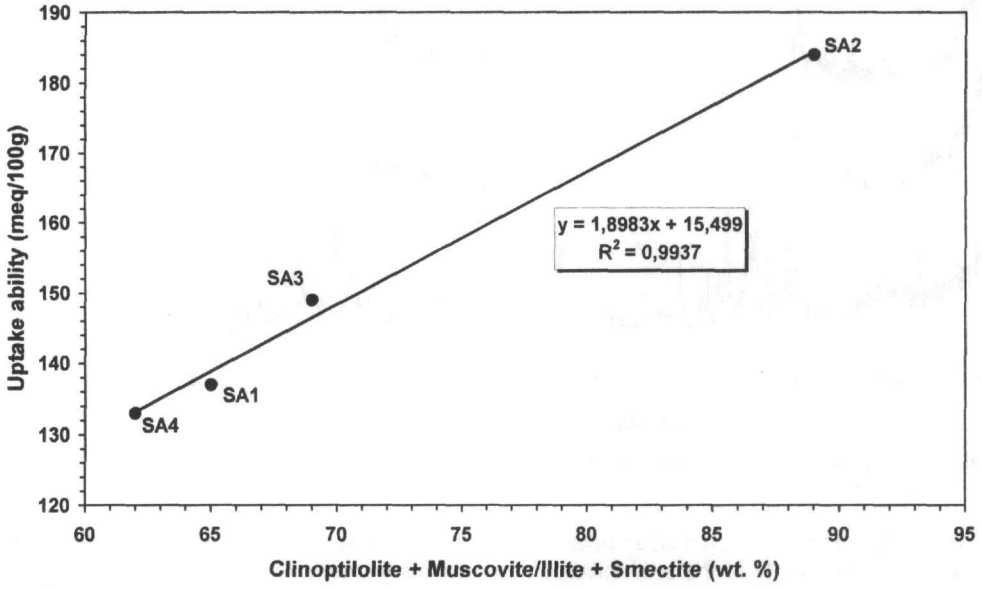


Figure 4. The uptake ability *vs.* the total microporous minerals (clinoptilolite+muscovite/illite+smectite) of the Samos samples.

The measured uptake abilities gives the opportunity of utilizing the clinoptilolite-rich tuffs in a wide range of applications, such as, soil conditioner and fertilizer extender for agricultural products, animal nutrition, improvement of drinking water, purification, treatment and handling of civil, industrial and nuclear waste waters, purification and drying of gases, odour control, oxygen enrichment of air and water systems and in aquaculture (e.g. Pond and Mumpton, 1984; Tsitsisvili et al., 1992; Holmes, 1994; Tserveni-Gousi et al., 1997; Filippidis and Kassoli-Fournaraki, 2000; Yannakopoulos et al., 2000).

5 CONCLUSIONS

The four samples taken from different locations within the zone of clinoptilolite-bearing rocks on Samos Island each consist of clinoptilolite, muscovite/illite and smectite microporous materials and quartz and feldspar non-microporous materials in varying proportions. Clinoptilolite varies between 47 and 74 wt. %. The uptake ability of the clinoptilolite-bearing rocks ranged between 133 and 184 meq/100g and is positively correlated with both clinoptilolite content and the total content in microporous minerals. The measured uptake abilities, gives the opportunity of utilizing the clinoptilolite-rich tuffs of Samos, in a wide range of agricultural, aquacultural industrial and environmental applications.

REFERENCES

Bain, C. and Smith, L., 1987. Chemical analysis. In: Wilson M. (ed.), *A handbook of determinative methods in clay mineralogy*, Glasgow, Blackie, 248-274.

Barrer, R.M., 1978. *Zeolite and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, New York, Academic Press, 499pp.

Breck, D.W., 1974. *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use*, New York, J. Wiley, 771pp.

Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J., 1992. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals, 2nd edn.* London, Longman, 696pp.

Dermitzakis, M. and Papanikolaou, D., 1981. Paleogeography and geodynamics of the Aegean Region during the Neogene, *Annales Geologique des Pays Helleniques, VIIth International Congress on Mediterranean Neogene*, Athens, 245-288.

Dyer, A., 1988. *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, Chichester, J. Wiley, 149pp.

Filippidis, A., Godelitsas, A., Charistos, D., Misaelides, P. and Kassoli-Fournaraki, A., 1996. The chemical behavior of natural zeolites in aqueous environments; interaction between low-silica zeolites and 1M NaCl solutions of different pH-values, *Applied Clay Science* 11, 199-209.

Filippidis, A. and Kassoli-Fournaraki, A., 2000. Environmental uses of natural zeolites from Evros district, Thrace, Greece. In: Anagnostopoulos A. (Ed.), *Proc. 5th Int. Conf. on Environ. Pollution.* 149-155, Thessaloniki, G. Korakidis Press, 1026pp.

Gottardi, G. and Galli, E., 1985. *Natural zeolites*, Berlin, Springer, 409pp.

Hall, A. and Stamatakis, M., 1992. Ammonium in zeolitized tuffs of the Karlovassi basin, Samos, Greece, *Canadian Mineralogist* 30, 423-430.

Holmes, D., 1994. Zeolites. In: Car D. (senior ed.), *Industrial Minerals and Rocks*, Michigan, Braun-Brumfield, Inc., Ann Arbor, 1129-1158.

Kantiranis, N., Filippidis, A., Mouhtaris, Th., Charistos, D., Kassoli-Fournaraki, A. and Tsirambides, A., 2002. The uptake ability of the Greek natural zeolites, *ZEOLITE '02, 6th Int. Conf. on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Thessaloniki (June, 3-7 2002),* 155-156.

Kassoli-Fournaraki, A., Stamatakis, M., Hall, A., Filippidis, A., Michailidis, K., Tsirambides, A. and Koutles, Th., 2000. The Ca-rich clinoptilolite deposit of Pentalofos, Thrace, Greece. In: Collela C. & Mumpton F.A. (Eds.), *Natural Zeolites for the Third Millennium*, Napoli, De Frede Editore, 193-202.

Mercer, B.W. and Ames, Jr.L.L., 1978. Zeolite Ion Exchange in Radioactive and Municipal Watewater treatment. In: Sand L.B. & Mumpton F.A. (Eds.), *Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Uses*, Oxford, Pergamon Press, 451-459.

Merkle, A.B. and Slaughter, M., 1968. Determination and refinement of the structure of heulandite, *American Mineralogist* 53, 1120-1138.

Ming, D.W. and Mumpton, F.A., 1995. *Natural zeolites '93: Occurrence, Properties, Use,* International Committee on Natural zeolites, New York, Brockport, 622pp.

Mumpton, F.A., 1977. Mineralogy and geology of natural zeolites, *Mineralogical Society of America*, vol. 4, Virginia Blacksburg.

Mumpton, F.A., 1978. Natural zeolites: A new industrial mineral commodity. In: Sand B.L. & Mumpton F.A. (eds.), *Natural zeolites: Occurrences, Properties, Uses*. New York, Pergamon Press, 3-27.

Mumpton, F.A., 1988. Development and uses for natural zeolites: a critical commentary. In: Kallo D. & Sherry H.S. (Eds.), *Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites*, Budapest, Akademiai Kiado, 333-365.

Pe-Piper, G. and Tsolis-Katagas, P. (1991): K-rich mordenite from Late Miocene rhyolitic tuffs, Island of Samos, Greece. *Clays and Clay Minerals* 39, 239-247.

Pond, G.W. and Mumpton, F.A., 1984. Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture, Colorado, Westview Press, 305pp.

Skarpelis, N., Marantos, I. and Christidis, G., 1993. Zeolites in Oligocene volcaniclastic rocks, Dadia-Lefkimi area, Thrace, Northern Greece: Mineralogy and cation exchange properties, *Bull. Geol. Soc. Greece XXVIII/2*, 305-315.

Stamatakis, M., 1989a. Authigenic silicates and silica polymorphs in the Miocene saline-alkaline deposits of the Karlovassi basin, Samos Island, Greece, *Economic Geology* 84, 788-798.

Stamatakis, M., 1989b. A boron-bearing potassium feldspar in volcanic ash and the tuffaceous rocks from Miocene lake depositis, Samos Island, Greece, American Mineralogist 74, 230-235.

Stamatakis, M., Hall, A. and Hein, R., 1996. The zeolite deposits of Greece. *Mineralium Deposita* 31, 473-481.

Theodoropoulos D. 1979. Geological map of Greece 1:50,000, Sheet Neon Karlovassi, IGME, Athens, Greece.

Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N. and Filizova, L.D., 1992. *Natural zeolite*. New York, Ellis Horwood, 274pp.

Tserveni-Gousi, A.S., Yannakopoulos, A.L., Katsaounis, N.K., Filippidis, A. and Kassoli-Fournaraki, A., 1997. Some interior egg characteristics as influenced by addition of Greek clinoptilolitic rock material in the hen diet. Archiv fur Getlugelkunde, 61(6), 291-296.

Tsolis-Katagas, P. and Katagas, C., 1989. Zeolites in pre-caldera pyroclastic rocks of the Santorini volcano, Aegean sea, Greece. *Clays and Clay Minerals* 37, 497-510.

Tsolis-Katagas, P. and Katagas, C., 1990. Zeolitic diagenesis of Oligocene pyroclastic rocks of the Metaxades area, Thrace, Greece. *Mineralogical Magazine* 54, 95-103.

Yannakopoulos, A., Tserveni-Gousi, A., Kassoli-Fournaraki, A., Tsirambides, A., Michailidis, K., Filippidis, A. and Lutat, U., 2000. Effects of dietary clinoptilolite-rich tuff on the performance of growing-finishing pigs. In: Collela C. & Mumpton F.A. (Eds.), *Natural Zeolites for the Third Millennium*, Napoli, De Frede, 471-481.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

MINERALOGICAL STUDY AND PROPERTIES OF MAGNESIA REFRACTORIES DERIVED FROM EVIAN MAGNESITE

Lampropoulou P.[1] and Katagas C.[1],
[1] *Section of Earth Materials, Department of Geology, University of Patras, 26500 Patras, P.Lampropoulou@upatras.gr, C.Katagas@upatras.gr*

ABSTRACT

In order for the Greek magnesia industry to retain a high position in the world market, the basic refractories derived from Greek magnesite must remain at the forefront of the international developments.

A mineralogical study of magnesia materials produced from Evian magnesite has been carried out with the aim a) to provide detailed characterization of products and microstructures derived from the firing processes of magnesia raw materials and b) to contribute to the development of new magnesia-spinel refractory materials from natural Greek magnesite.

The magnesite of N. Evia, Greece, is micro- crystalline and has been used for the production of basic refractories because of the very low amounts of impurities such as CaO, SiO_2, FeO(tot), B_2O_3 it contains .

Magnesia materials studied here are:

1) Raw materials. The dead- burned magnesia grains examined are divided into two groups according to the mode of beneficiation of the raw magnesite:

a) Dead burned magnesias produced from natural microcrystalline magnesite (Group A).

b) Dead burned magnesias of high purity produced from natural microcrystalline magnesite (Group B).

The chemical composition of these materials lies essentially in the MgO-CaO-SiO_2 system, since they contain only trace amounts of Fe_2O_3 and Al_2O_3. Their microstructures vary widely in terms of proportions of direct MgO-MgO bonding, amounts and types of phases of the siliceous bonding and size of the periclase crystals. Dead burned magnesias of high purity are better sintered and contain lower amounts of secondary phases compared to magnesias of lower purity.

2) Commercial magnesia bricks derived from dead burned magnesia of high purity and magnesia chromite bricks derived from raw materials of dead burned magnesia of high purity and chromite from Africa.

3) New spinel-based composition and new magnesia-spinel refractory materials which have been synthesized for the needs of this study.

The newly synthesized spinel-based composition (70wt% Al_2O_3-30wt% MgO) shows an increase in the bulk density as well as in the amount of spinel formed compared to available commercial qualities (50%wt Al_2O_3).

4) Using this new spinel-based composition and dead burned magnesia of high purity, two new magnesia-spinel refractory materials containing 10 and 20wt% Al_2O_3 were produced, with the aim to obtain more friendly to the environment magnesia refractories to substitute for the magnesia chromite bricks. The compositions of the magnesia spinel refractories thus produced were expected to show endurance in thermal shocks as well as in the corrosion from slags and friction, in order to have a wide application in steel, cement industry etc .

I INTRODUCTION

A mineralogical study of magnesia materials produced from Evian magnesite has been carried out with aim a) to provide detailed characterization of the products and microstructures derived from

the firing processes of magnesia raw materials from Mantoudi and b) to contribute to the development of new magnesia-spinel refractory materials from natural Greek magnesite.

2 RESULTS AND DISCUSSION

2.1 Magnesite

The magnesite of N.Evia, Greece is microcrystalline and has been used for the production of basic refractories because of the very low amounts of impurities such as CaO, SiO_2, FeO(tot) and B_2O_3 it contains (Foroglou 1985) (Tab. 1, Fig. 1).

Table 1. Representative composition of bulk magnesite (1 and 2) and typical microanalysis of a magnesite aggregate (3) from N.Evian

	1	2	3
SiO_2	0.25	0.10	0.00
Al_2O_3	0.03	0.02	0.00
Fe_2O_3	0.02	0.34	0.21
MnO	0.00	0.04	0.00
MgO	45.69	46.79	47.02
CaO	3.37	0.64	0.80
K_2O	0.01	0.05	0.00
Cr_2O_3	0.01	0.00	0.00
CO_2	50.89	52.05	

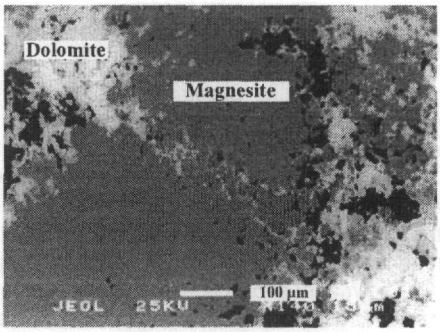


Figure 1. Cryptocrystalline magnesite and dolomite (SEM)

2.2 Dead burned magnesia and fused magnesia

The production of refractory materials is based on the dead burned magnesia, a product containing periclase as a major phase, derived from calcined magnesite. The dead-burned magnesia grains examined here were divided into groups A and B, according to the mode of beneficiation of the raw magnesite. Dead-burned magnesias of group A (E21A, E12E, NE3) were produced from natural microcrystalline magnesite by firing at temperatures in the range of 1850-1900 °C in rotary kilns. Prior to dead burning, magnestite was beneficiated by conventional methods (optical sorting, heavy media, magnetic separation). Magnesias of group B (MSA, MA) were produced from natural microcrystalline magnesite beneficiated by froth flotation, which ensures homogeneity and low silica. The obtained filter cake is calcined to caustic magnesia, which is subsequently briquetted and dead burned in a shaft kiln at temperatures up to 2000 °C.

A fused magnesia (FC) grain of Chinese origin was studied for comparative reasons only. It is produced by melting raw or calcined magnesia in an electric-arc furnace at temperatures of>2750°C. The fused magnesia is superior to dead burned magnesia in terms of strength, abrasion resistance and chemical reactivity but is more expensive than dead- burned magnesias.

The chemical composition of these materials lies essentially in the MgO-CaO-SiO_2 system since they contain only trace amounts of FeO(tot) and Al_2O_3 (Tab. 2). Although their CaO/SiO_2 ratios can be used to approximate their mineralogical compositions, detailed XRD, optical and analytical SEM studies revealed significant deviations from the expected phase assemblages (Tab. 3).

Table 2. Chemical analyses of magnesia grains (ICP)

	Sample	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3**	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Cr_2O_3	C/A***
	E21A	1.10	0.03	0.82	0.07	95.61	2.36	0.00	0.00	0.02	2.14
A	E12E	4.02	0.21	1.76	0.09	89.55	4.15	0.06	0.06	0.13	1.03
	NE3	7.72	0.18	1.40	na	86.49	4.07	N.A.*	N.A.*	0.14	0.53
	MSA	0.79	0.03	0.48	0.05	96.05	2.56	0.03	0.02	0.00	3.24
B	MA	0.71	0.03	0.38	0.04	96.00	2.70	0.02	0.06	0.04	3.80
	FC	0.35	0.06	0.27	N.A.*	98.26	1.05	N.A.*	N.A.*	0.01	3.00

*N.A.: not analyzed, **total iron as Fe_2O_3, *** C/A: CaO / Al_2O_3

Table 3. Calc-silicate phases coexisting with periclase, and their modal abundances in the magnesia raw materials

Sample	M_2S	CMS	C_3MS_2	C_2S	C_3S	CaO	Periclase Modal (%)	Calc-silicates Modal (%)
E21A		+++	+++	+ e	+ e	+	93.5	6.5
E12E		+++ e	+++ e	+	+	+	87.0	13.0
NE3	+++ e	+++ e	+	+		+	79.0	21.0
MSA			+	+++	e	++ e	98.5	1.5
MA			+	+++	+ e	++ e	98.3	1.7
FC				+++	e	++ e	99.2	0.8

Bonding phases: +++: abundant; ++: frequent; +: sparse; e: phase expected to be present, M_2S:2MgOSiO$_2$; CMS:CaOMgOSiO$_2$; C_3MS_2:3CaOMgO2SiO$_2$; C_2S:2CaOSiO$_2$; C_3S:3CaOSiO$_2$;

Their microstructures vary widely in terms of the size of the main phase (periclase), the proportions of direct MgO-MgO bonding and the amounts and types of the siliceous bonding phases. The qualities of group B magnesias and Fused Chinese Magnesia contain less secondary phases compared to the qualities E21A, E12E and NE3. The chemical compositions of the later qualities favored the formation of secondary calcium-silicate phases of low melting point, (such as mervinite, monticellite), which reduce the refractoriness of the materials. Figure 2 is a SEM image of a magnesia quality with much higher content of impurities (NE3) than the other studied samples. Figure 3 shows the microstructure of a very pure magnesia sample (MSA). It is evident that, the dead burned magnesias of high purity have the largest size of periclase crystals and very low amounts of calc-silicate bonding phases.

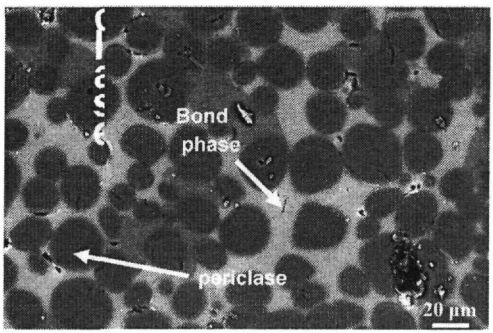


Figure 2. Microsructure of NE3 (SEM)

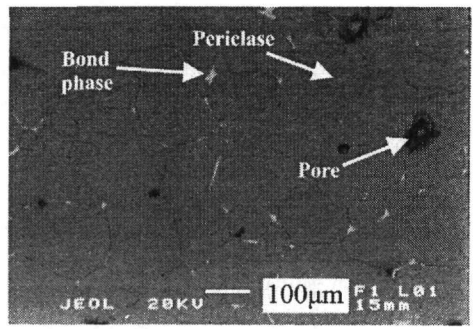


Figure 3. Microstructure of MSA (SEM)

2.3 Commercial bricks

The magnesia brick (Mb) is characterized by the presence of coarse-grained magnesia material connected through fine-grained magnesia (Fig.4) and exhibit good refractoriness. Magnesia chromite bricks (Mcb) are superior to magnesia bricks at high temperatures and behave better in thermal shocks because of their significantly lower thermal factor coefficient and the strength of the MgO-Chromite bond (Fig.5) but they are not friendly to the environment (Goto and Lee, 1995).

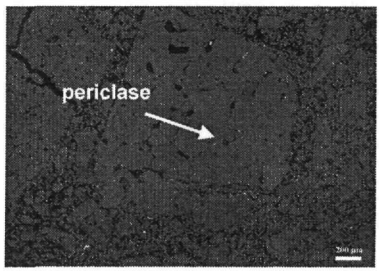


Figure 4. Microstructure of Mb (SEM).

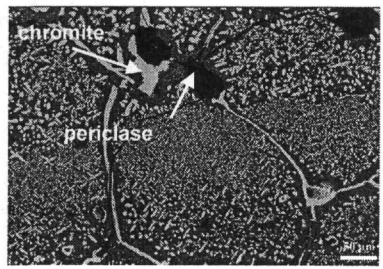


Figure 5. Microstructure of Mcb (SEM).

2.4 New spinel compositions

The new spinel compositions which have been synthesized for the needs of this study were derived from dead burned magnesia of high purity, alumina and chromite as additive (2%). Two qualities, Sp50 and Sp70, which contain approximately 50 and 70wt% alumina respectively have been synthesized and studied. Representative images of their microstructures on polished surfaces are given in Figures 6, 7. An increase in the amount of Al_2O_3 in the spinel based compositions lead to an increase in the bulk density (3.32, 3.39 gr/cm^3 for Sp50 and Sp70 respectively) as well as in the amount of spinel phase formed. Besides spinel and periclase, low amounts of secondary calcium-aluminate and calcium- silicate phases were traced in the new spinel-based compositions(Tab. 4); not all of them are equilibrium phases.The stabilizing additive Cr_2O_3 enters mainly the lattice of spinel, increases its density and acts as a core for the formation of this mineral. Furthermore, the direct diffusion bondings are stronger than those of the spinel crystals in the spinel compositions without chromite. This microstructure results in an increase of the resistance of spinel against the chemical corrosion from fused metallurgic slags (Peng et. al., 1999). Periclase however, is sometimes hydrated to brucite resulting to cracks of microstructure due to a long exposure of the material to atmosphere (Fig.10).

Table 4. Coexisting phases with spinel and periclase in spinel compositions

Sample				**Phases**					**CaO/SiO$_2$**
	C_3S_2	C_2S	C_3S	CaO	C_3A	$C_{12}A_7$	CF_2	C_2AS	
Sp50	+++	+++ e	+ e	++	+ e	+	*	+	2.82
Sp70	++	++ e	++ e	++ e	+++ e	+	*		3.2

Bonding phases: +++: abundant; ++: frequent; +: sparse; e: phase expected to be present C:CaO; S:SiO_2; A:Al_2O_3; F:Fe_2O_3, *: Possible phase

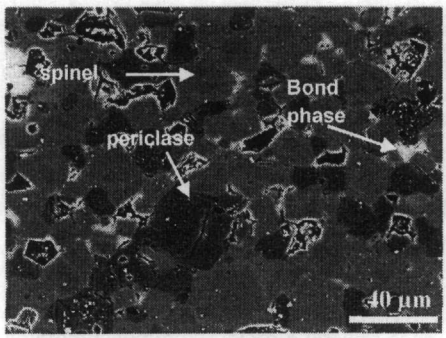


Figure 6. Microstructure of Sp50 (SEM)

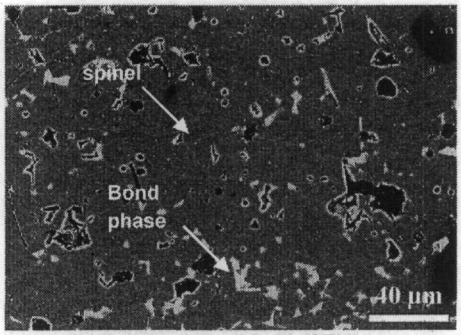


Figure 7. Microstructure of Sp70 (SEM)

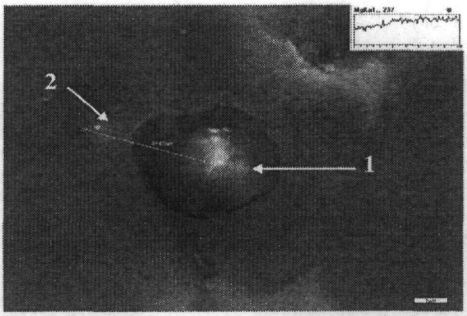


Figure 8. Line scan on a hydrated crystal of periclase

2.5 New magnesia - spinel refractory materials

Using the improved new spinel-based composition Sp70 and dead burned magnesia of high purity MSA, two new magnesia-spinel refractory materials containing 10 and 20 wt% Al_2O_3 (SB70-10 and SB70-20 respectively) were produced, with the aim to obtain more friendly to the environment magnesia refractories to substitute for the magnesia chromite bricks. The compositions of the magnesia spinel refractories thus produced were expected to show endurance in thermal shocks as well as in the corrosion from slags and friction, in order to have a wide application in steel, cement industry etc (Nagasoe et. al., 1991). The secondary calcium-aluminate and calcium silicate phases (Tab. 5) are mainly concentrated in the borders of periclase and spinel grains but are not expected to reduce the refractoriness of the materials because they occur in very low amounts. The exaphosphate additive leads to the formation of the $2CaOSiO_2$-$3CaOP_2O_5$ solid solution which stabilizes the phase of C_2S, preventing micro cracks in the microstructure. Estimation of bulk density, cold crushing strength parameter and thermal coefficient factor (Tab. 6), of the new magnesia-spinel refractory materials, revealed that: a) the new refractory materials show high endurance in crushing and in corrosion and b) the refractory material that contains 20 wt % Al_2O_3 exhibits higher endurance in rapid thermal changes than that with 10wt% Al_2O_3. Characteristic images of their microstructures are given in Figures 9, 10. It is very interesting to note that SEM studies revealed the occurrence of secondary spinel crystals concentrated in the borders of the periclase crystals (Figure 11) thus strengthening their bonding.

Table 5. Secondary phases in magnesia-spinel refractories

Sample	C_2S	C_3S	C_3A	C	C_2S-C_3P	$C_{12}A_7$	C_2AS	CF_2	CaO/SiO_2
SB70-10	+++	++e	+++e	++e	+++	+		*	4.03
SB70-20	+++	++e	+++e	++e	+++	+		*	4.83

Table 6. Bulk density, Cold crushing strength and thermal coefficient factor in magnesia-spinel refractories

Sample	Bulk density (gr/cm^3)	CcS (kp/cm^2)	Thermal coefficient factor ($x10^{-6}1/K$)
SB70-10	2.85	351	13.1
SB70-20	2.85	356	12.4

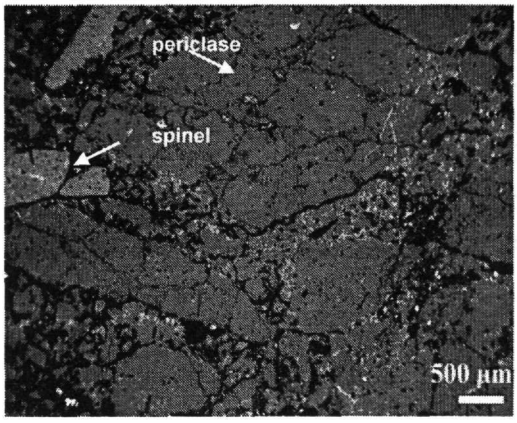


Figure 9. Microstructure of SB70-10 (SEM)

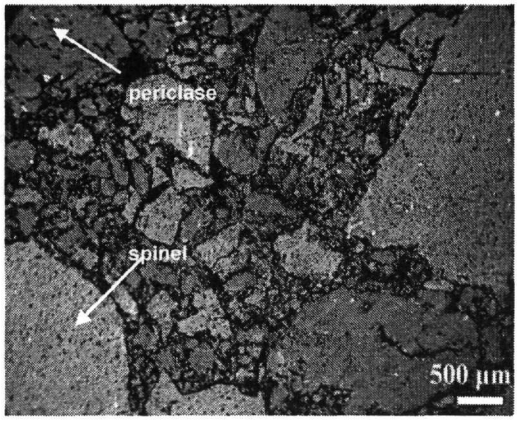


Figure 10. Microstructure of SB70-20 (SEM)

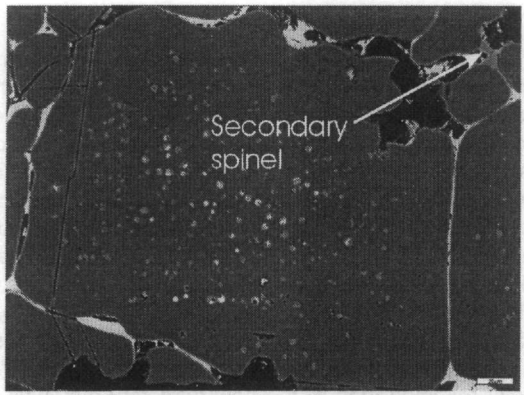


Figure 11. Secondary spinel near the periclase borders (SEM) in magnesia spinel refractory

3 CONCLUSIONS

1) The dead burned magnesia of high purity is the most suitable raw material for the production of basic refractories due to the high proportion of direct MgO-MgO bonding and to the low amounts of secondary calcium silicate phases which are formed.
2) The new spinel based composition with 70wt% Al_2O_3 (Sp70)which have been synthesized is expected to show good refractoriness due to its high spinel content and its dense microstructure.
3) The new, friendly to the environment magnesia-spinel refractories are expected to substitute the magnesia-chromite bricks for high temperature industrial applications, because of their improved properties in rapid thermal changes and in the corrosion from slags.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank Mr. V. Kotsopoulos, of the laboratory of Electron Microscopy and Microanalysis, University of Patras, for his help with the Microanalyses and SEM photomicrographs.

REFERENCES

Foroglou, G., Malissa, H., and Grasserbauer, M., 1980. Microstructural Characterization Study of Magnesia Derived from Natural Microcrystalline Magnesite, *Transactions Journal British Ceramics Society*, 79, 91-97.

Goto, K., and Lee, W., 1995. The direct bond in Magnesia Chromite and Magnesia Spinel Refractories, *Journal of the American Ceramic Society,* 78, 1753-1760.

Nagasoe, A., Tcurumoto, S., and Kitamura, A., 1991. Refractory Characteristics of Spinels with various MgO contents, *Taikabutsu Overseas*, 11, 20-28.

Peng, X., Zhou, K., and Zhang, X., 1999. Effects of Cr_2O_3 on properties of Alumina-Spinel Castable. *China's Refractories*, 8, 6-8.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

QUATERNARY BASALTS FROM ROMANIA – CHARACTERISTICS AND NON-CONVENTIONAL USES

Marica S.[1]
[1] *Raw Materials Laboratory, PROCEMA GEOLOGI, 136 Calea Grivitei, S1, 010707 Bucharest*
georock@georock.rdslink.ro

ABSTRACT

This paper presents an advanced stage of research work regarding the exploitation of natural volcanic rocks (basalt, andesites, tuffs) that are not to be polished but that can be cut into thin tiles and be cover with different inorganic and organic films. The basalt, andesite and tuff samples from some quarries proved to have very good cutting parameters, linear thermal expansions with a temperature between 5.67 and 8.85 $x10^6C^{-1}$ for basalts and andesites and between 0.05 and 3.82 $x10^6$ C^{-1} for tuffs. The classic ceramic coating process used glaze with grinding fineness. The resulting surfaces are glossy, uniformly covered from a decorative aspect and by a variety of colour, suitable for various external and internal applications.

The non-conventional coating by oxy-gas flame thermal spraying process on basalt frits with a grinding fineness between 100 and 70 μm, resulted in rough, dark coloured surfaces, suitable for floors with high compressive strengths.

1 INTRODUCTION

The Quaternary basaltic rocks have a rare presence among the recent magmatic products located of the eastern part of the Alpine-Carpathian-Himalayan mountain chain on the Romanian territory. The emergence region of the most recent basalt products is situated in two regions: one in the center of the country, of the Persani Mountains, situated about 70 km away from the city of Brasov; the second area is of the Banat region, situated in the western part over of the country [1] (Figure 1).

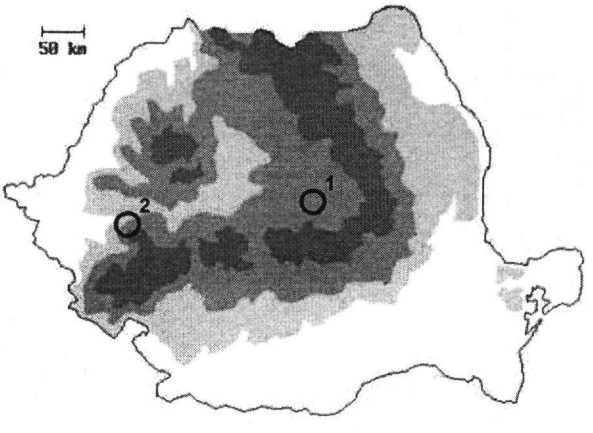


Figure 1. The emplacement of the two investigated areas: [1] Persani Mountains, [2] Banat region

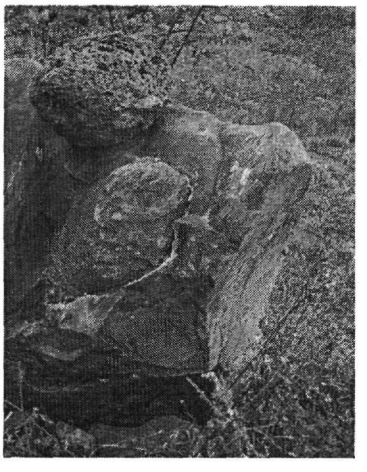


Figure 2. Volcanic bomb and scoria fragment in the Banat deposits

2 GEOLOGICAL INFORMATION

The basalt products are the result of the intraplate magmatic activity in the Transylvanian - Pannonian block from Romania and Hungary, following alpine consolidations. Volcanic break out centres generated along a NE-SW alignment that marks fractures of the lithosphere belonging to the most recent geological periods, continuing south of the Danube. Racos zone from Persani Mountains is the best known and spectacular zone with typical features and a lot of varieties of basaltic rocks.

The volcanic activity in these regions took place from the Badenian to the end of the Pleistocene. Moments of paroxysm alternated calm phases. Tectono - genetic interpretation of the geology of the Eastern Carpathians is linked to the presence of continental lithosphere below a the Neogene volcanic arch. The presence of this represents an advanced stage in the evolution of the compression - subduction activity that took place at the boundary of two large tectonic plates, demonstrated to have been existed on the territory of Romania at the end of the Pliocene and the beginning of the Quaternary periods.

The lavas emitted during such an activity had basaltic affinity, but it were, mostly, quite viscous and accompanied by large quantities of gases, which determine the explosive and permanent character of the activity. The activity consisted in rhythmic and continuous explosions, of lava rich in gases and vapor. This resulted in fragmentation of the lava and the formation of bombs and scorias (Fig. 2).

The presence of olivine and quartz in basalts of Persani is an argument for classifying these rocks into the "olivine basalts" the basanite - tephrite field [4]. According to the scientific classification chart of igneous rocks (Quartz, Sodic feldspar, Plagioclase, Feldspatoidite) the studied sampled are classified into the basanite tephrite field) .

The petrography and mineralogical characteristics, rendered from geological research and microscopic studied are sand, common for all basalts types. They structure a megascopic appearance of black or brownish or reddish color for scorias, with massive, vacuolar or scoria textures. The chemistry of all studied basaltic lavas confirmed their alkaline character, similar to that of many types of basalt in the world [1] .

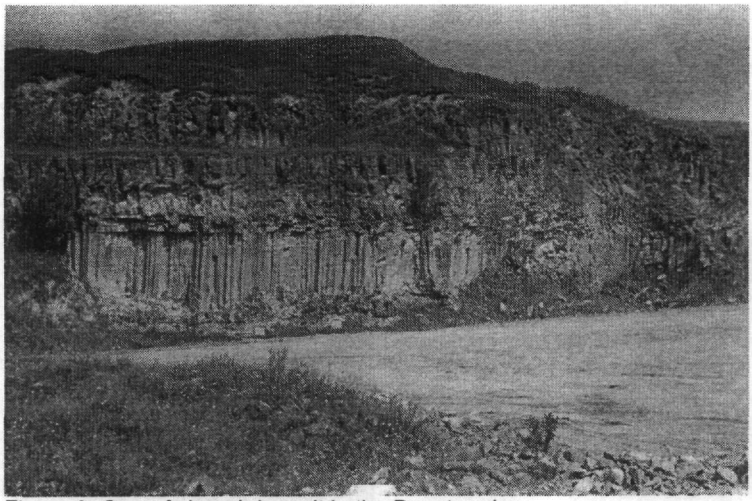


Figure 3. One of closed deposit in the Banat region

3 METHODOLOGY

This paper presents an advanced stage of research work regarding the exploitation of natural basaltic rock quarries that are not to be polished, but that can be cut into thin tiles. There were 10 open and middle quarries of such basaltic deposits in Romania (Fig.3). The research methods used

more as follows: select of some small blocks cut out of the basaltic rocks, cutting of thick samples with sizes between 25 and 375 square centimeters, mineralogical and dilatometric determinations, selection of raw materials for frits and glaze, establishment glaze formulae with addition of ground basalts of rock up to 26% and characteristic determination (grinding fineness, viscosity, liter weight.) [2]

4 RESULTS

To obtain new and non-conventional products – namely the glazed basalt tiles – the basalt cut slab were subjected to different tests in order to define the properties of these rocks and to compare them with similar already-known products such as ceramic floor tiles. The tests proved that basalt tiles have got better properties than floor tile bodies. The experiments performed included three processes, coating with frit glazing and classic kiln baking, cold coating and non-conventional coating.

The basalt proved to present very good cutting parameters and linear thermal expansion in a temperature range of 5.67and 8.85 $x10^{6}C^{-1}$ for basalts and andesites and 0.05 and 3.82 $x10^{6}C^{-1}$ for tuffs. The classic ceramic coating process used glazes with grinding fineness of 0.16 /0.20 mm, the liter weight of 1620 g/l and Galenkamp fluidity of 5-6°C. The resulting surfaces are glossy, uniformly covered from a decorative aspect and by a variety of colors, resistant to various external and internal impacts.

To obtain the final products - namely the glazed basalt tiles - the basalts samples have been subjected to physico- mechanical and physico-ceramic tests (Fig. 4, 5) in order to get acquainted the properties of these rocks and to compare them with similar, already known products as are, the ceramic floor tiles.

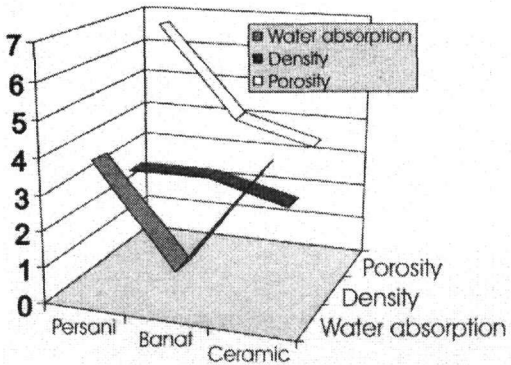


Figure 4. Comparative physical characteristic of glazed basalt tiles and ceramic tiles

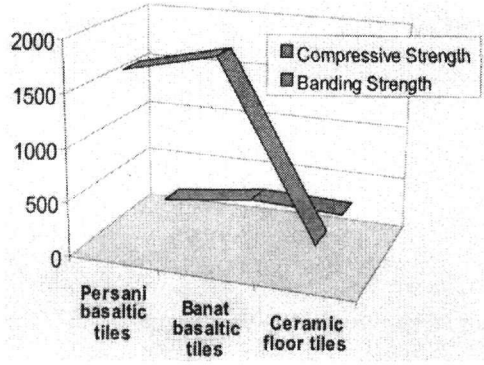


Figure 5. Comparative mechanical characteristic of glazed basalt tiles and ceramic tiles

The obtained results, on the two variants of rocks using three technological methods and film covering were very satisfactory, even exceptional so, more especially for the tiles with basalt vacuole support, supporting the exposal for a domestic production for a domestic production of such tiles.

The covering with easily fusible glazes took into account the physico - chemical and mineralogical characteristics. The behaviour to thermal treatment (Fig.6).

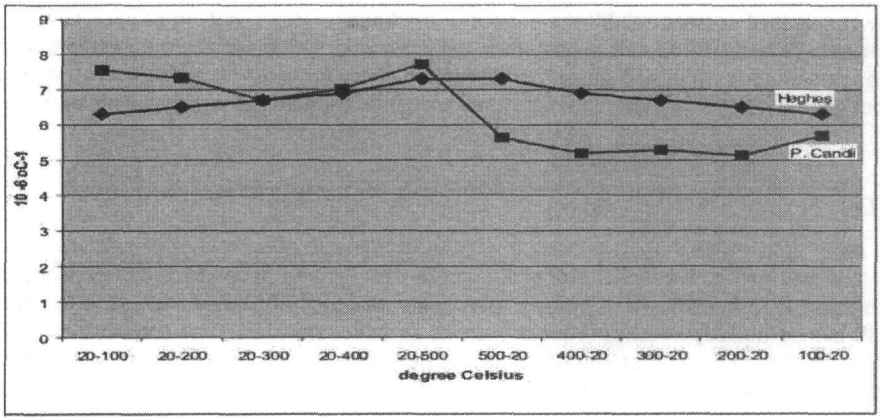


Figure 6. Dilatometric curves of basaltic samples

Two main direction for making glazing were firing at temperature between 920 and 980^{0}C and the second method was the used of low temperature glazes(glossy opaque or mat) whose melting temperature is between 950 and 1000^{0}C.

The third method applied included ornamental and functional organic coverings. These are combined coverings of the vacuolar basalt plates and included stiffening materials in the hollows the basalt tiles that have been cut. The following stiffening materials may be used: inorganic or organic granules, fibre wastes, broken glasses, slags, industrial sub- products (steriles, basalt sand, red mud). [3]

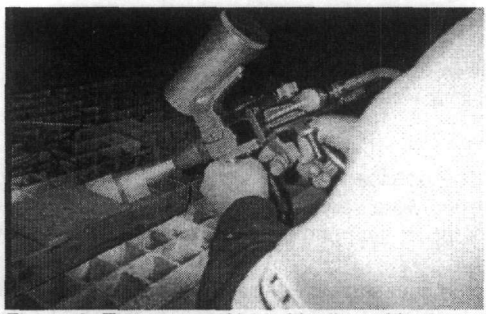
The cold coating process used organic and epoxy resins, various wastes and ceramic pigments The resulting surfaces display a rustic aspect, suitable interior decorations. The applied phases and technological methods were the following:

- gravimetric measurements of raw materials of ceramic frits;
- preparing frits;
- covering tiles;
- drying products in laboratory oven (Fig.7).

The techniques of glazes applications included:

- stencil process (Fig.8);
- manual brushing process;
- pulverizing process;
- painting.


Figure 7. Drying process of glazed tiles samples


Figure 8. The cover of basaltic tiles with glazes by stencil process

The special characteristics of basalt rocks may be an ideal material base for obtaining certain slabs/tiles with various dimensions and formats that gain a special appearance after having been coated with glazes. (Fig. 9). [3]

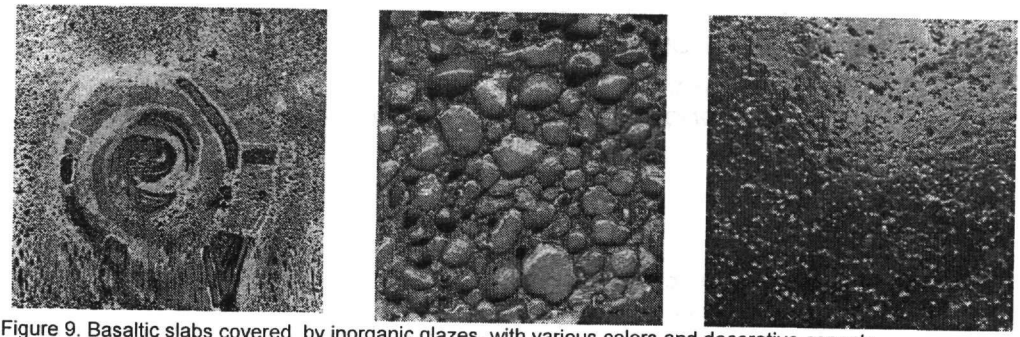


Figure 9. Basaltic slabs covered by inorganic glazes, with various colors and decorative aspects

5 CONCLUSIONS

The special characteristics of Quaternary basaltic rocks from Romania can be an ideal material base for obtaining decorative and multifunctional tiles with various dimensions and formats that gain a special appearance after having been coated with glazes.

Such tiles may be used in various fields such as: interior and exterior cladding of walls and floors with intense circulation, bathrooms, entrance halls, stairs or other interior facing walls or other surfaces in special environments that are exposed to frost, heat or those exposed to corrosion and acids.

The *non-conventional* coating by oxy-gas flame thermal spraying process used basalt frits with a grinding fineness between 100 and 70 μm, resulting in rough, dark colored surfaces, suitable for floors with high compressive strengths.

REFERENCES

[1] Marica, S. 1991. Geological and technological study for determination of Heghes Hill scorias reserves - Racos PROCEMA Geological Archives – nr.628, 629

[2] Marica, S., Kovacs, G., Ciornei, N. 2003. Advanced methods for obtaining of new decorative products with high resistances from natural Romanian rocks, RELANSIN project

[3] Marica, S., Cetean,V., Glisici, A., Kovacs, G. Ornamental glazed tiles based Romanian Plioquaternary Basalts. Sixth ECER'S Extended Abstracts, Brighton, volume 2, pag.321-323

[4] Peltz, S., Vasiliu, C., Bratosin, I. 1981. Petrology of Romanian Plioquaternary Basaltic Rocks. Geol. Institute Year Book, p.133-137

[5] Radulescu, D. 1976. Volcanoes - Nowadays and in the Geological Past, Technical Publishing House, Bucharest

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

CLAYEY RAW MATERIALS FROM DOBROGEA, SOUTHERN ROMANIA, USING IN TRADITIONAL CERAMICS

Marica S., Ciornei N., Cetean V.
Raw Materials Laboratory, PROCEMA GEOLOGI, 136 Calea Grivitei, S1, 010707 Bucharest
georock@rdslink.ro

ABSTRACT

This paper presents the results of geological and technological research on clayey and loessoid raw materials from the continental platform of the Black Sea. The loessoid clays undergo an open – cut mining under very good technical-economic conditions and are processed in a neighbouring factory. The clay deposits from the Cobadin plateau belong to the category of silt grains with the particle sizes between 0.01 and 0.03 mm. The physic-ceramic determinations proved that the clays from the Cobadin Plateau have a good shapability as raw materials. The clay preparation and working process includes: maceration in the quarry, preparation of the material by batching and mixing, shaping, compacting, finishing, hardening. The products are dried in the Kowo type natural dryers of the factory and firing takes place in a Hoffman kiln at a temperature of 950-1000^{0}C.

1 INTRODUCTION

This paper presents the results of geological and technological research on clayey raw materials from South Dobrogea (Ciornei et al., 2002), namely from the continental platform of the Black Sea. The deposit under research is situated on a raised area of the Cobadin Plateau, a morphological unit about 38 km west of the Constantza city (Fig. 1).

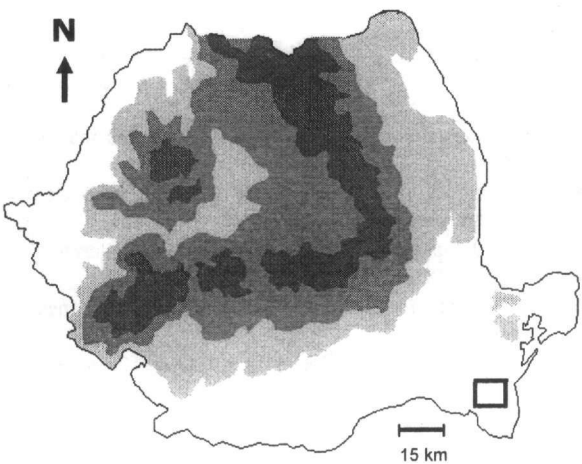


Figure 1. Localization of Cobadin clayey deposit

Exploitation of the ordinary and loessoid clay deposits from Cobadin started about 3 decades ago; at present there is a "pit quarry" opened up in the immediate vicinity of the factory, with very good exploitation conditions (Fig. 2).The initial reserves were extended adjacent to the central perimeter and the homogeneity of the raw material to a great ex-

tent outside from the centre of the quarry assures that it may operate over several future decades.

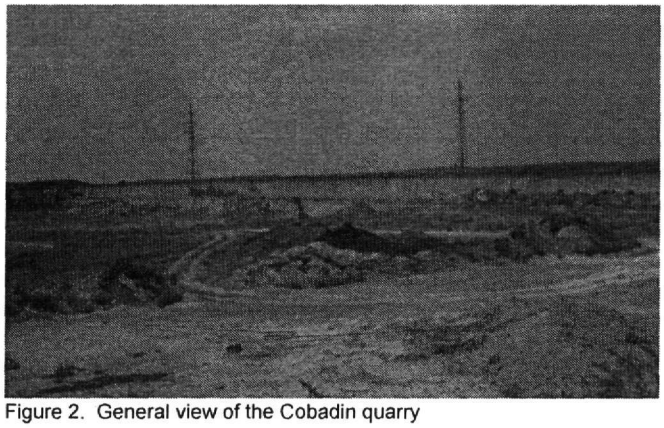


Figure 2. General view of the Cobadin quarry

Southern Dobrogea represents a territory apart from other Romanian territories due to its special structure (Mutihac, 1990). This is a rather raised area of the Moessic plateau and has a folded bed consisting of crystalline schist and green schist. The sedimentary cover consisting of slightly folded formations is set over the schist.

From a morphological point of view, the region of Southern Dobrogea has the highest altitude on east west structural line forming a plateau descending to the Danube in the west and to the Black Sea in the east. The central area of this plateau is called the Cobadin plateau whose centre is more raised because of the curving of the Sarmatian formations occurring here.

The Quaternary formations, where the usable ceramic raw materials are included, consist of an alternation of loessoid formations and of fossil clayey soil, with maximum thickness exceeding 40 m and melding an old form of relief that indicates their aeolian origin, a characteristic specific to this high steppe region situated west from the continental plateau of the Black Sea.

2 MATERIALS AND METHODS

The present paper represents the results of geological and ceramic researches (Marica, 1993; 2001) on clayey raw materials from the southern Dobrogea, Cobadin Plateau. The clayey and loessoid deposits from Cobadin are studied by petrographical, mineralogical (XR analyses), oxydic and physical-ceramic investigations. Final documentation contained an evaluation of quantity of the resources, feasibility studies and experiments on products obtained from samples taken from drilling core and from the quarry shafts.

3 GEOLOGICAL SETTING

The loess and loessoid clay profiles in Dobrogea represented a favourite target of the researches as far as fossil soils and paleosoils, the periglacial phenomena in loesses, the determinations of the absolute ages and the glacial periods are concerned.

From this point of view, the geological profile opened in the Cobadin quarry is significant for the stratigraphical interpretation of the area. From the drillings and researches carried out it was found that the loessoid succession is fairly evident both horizontally and vertically and the presence of some less developed fossil soils at upper part as intercalations between the useful layers is evident. These fossil soils are attributed as far as age is concerned to certain intervals of the Würm sublevel (that last glaciation) of the higher

Pleistocene when they were well developed and they have a grey and reddish-brown colour (Fig. 3).

Lithological succession is: 1. loessoid grey-yellow clay; 2. grey, sandy clay; 3. reddish - grey compact clay; 4. compact loessoid clay with calcareous fragments; 5. reddish brown clay; 6. brown -reddish clay with calcareous fragments; 8. loessoid white clay; 9. clayey limestone.

The loessoid clays from Cobadin have a generally yellow-grey colour, are fine, macroporous and often present canals, pores and whitish stains. The loess is of a wind nature, has a semi-mobile deposit character and was laid down over the fossil soils during a climate change period, a fact found out by the presence of some artic fauna or extreme steppe levels. Some sterile limy concretions were found at the base of these deposits.

4 QUALITATIVE CHARACTERISATION

4.1 Lithological - mineralogical characteristics

From a macroscopic point of view, the clays have a massive appearance, the tendency of detachment to vertical planes, colours from yellowish to whitish-yellowish up to grey-yellowish and a high porosity. The grading determinations on the loessoid clay pointed out two aspects: the coarse fraction (sand) larger than 0.06 mm has low representation (6% in fossil soils) and dominance of the fraction with particles passing through the 0.063 mm sieve (over 90%).

According the Holmes and Hopkins grading scales, the clayey raw materials are included in the category of silts (loesses) or aleurites, passing on to fine sands which therefore have particle dimensions between 0.01mm and 0.03 mm.

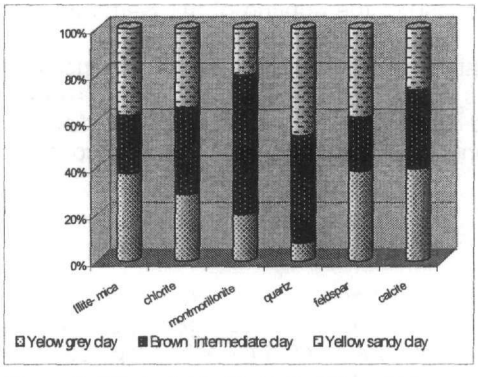


Figure 3 Mineralogical composition of clay

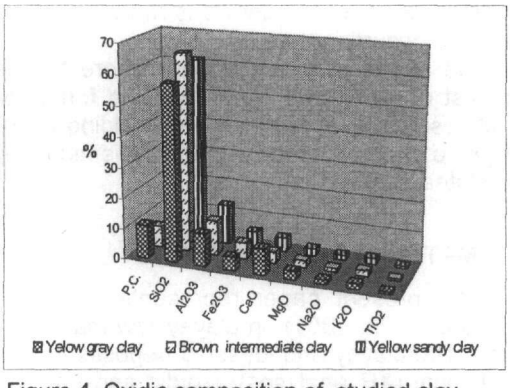


Figure 4 Oxidic composition of studied clay

4.2 Chemical composition

The chemical analysis (Fig. 4) performed on samples from each horizon demonstrated the similitude of the alues in all three samples, starting from the vegetal soil to the reddish clay with concretions, which demonstrates the continuity of sedimentation in the area during Pleistocene. The high SiO_2 values point out to the siliceous appearance of the clay, therefore to the terrigene, continental stress of the emerged periods. The CaO values increase with depth and are distinctly superior in paleosoils fact that may be explained by the presence of the limy fragments.

The chemical composition indicates the possibility of many applications of these clays in the fields of roof tiles, bricks, terra cota wall tiles and pottery.

4.3 Physico-ceramic characteristics

They were determined on samples selected from the drillings. The pastes prepared with material from all the drilled horizons. The determinations conducted prior to firing on these prepared pastes led to obtain some average values with specific conclusions (Table 1).

Table 1. Characteristics of samples before firing

Characteristics	Value	U.M	Remarks
Shapability moisture ity moisture	23.2	%	Good shapabil-
Water absorption	29.82	%	High absorption
Pfefferkorn plasticity ticity	31.52	I.P	Significant plas-
Binding capacity pacity	138.04	g/sqcm	Very good ca-
Drying shrinkage age	8.1	%	Average shrink-

The determinations after firing were made on the same sample bodies fired at temperatures of 900°C and 1000°C in the electric furnace. The products had adequate total shrinkage after firing (8.64-9.04%) and also good compression strength, between 202.42 daN/sqcm and 363.4 daN/sqcm.

5 EXPLOITATION CONDITIONS

The quarry (Fig. 2) has a circumference with a 1.7 diameter km open face of about 150 m in length and 50 m in width at two working benches with a height of about 5 m each. Clay extraction is made in the natural mixture along the entire length of the face up to the platform floor. Storage is made in the maceration storage area which is surrounded by drain ditches.

On a dry weather, the clay is wetted before being introduced in the manufacture by making holes in the clay at one meter intervals about, moistering being carried on until reaching a uniform value, required by shaping which is about 25%. Mixing of the various types of clay is made in the quarry and the required degreasing substances are added in the feeder or in the furnace above the rollers. The degreasing substances used for brick manufacture are either the river or pit sand or the power plant ashes, which are frequently used or wastes or fire roof tiling, in a percentage of 20%.

As the useful loessoid clayey mass consists of layers of various qualities. These are completely processed and homogenized by mixing in the Muller, rollers and mixer to provide the uniformity of the raw materials. The technological flow follows:

- Preparation of materials: proportioning of the components, mixing;
- Cleaning, greasing of pallets;
- Forming: compaction, finishing, tilling 180°;
- Hardening;
- Sorting, storage: piece by piece control, sized, indentations, cracks, quality class, marking, storing.

The products are subjected to drying and transported by cable travel in the Kowo type natural dryers. Firing takes place in a Hoffman furnace with drying temperature at 950 °C to 1000°C.

6 CONCLUSIONS

The loessoid clays of the Cobadin deposit situated in the South Dobrogea on the continental plateau of the Black Sea represent one of the most valuable raw materials of this region. The mineralogical, lithological and physico-ceramic characteristics as well as the mining that has been continuously carried out for over 30 years place them among the raw materials most frequently used for the traditional Romanian ceramics.

The physic-ceramic determinations proved that the clays from the Cobadin Plateau have a good capability as raw materials. The clay preparation and working process includes maceration in the quarry, preparation of the material by batching and mixing, shaping, compacting, finishing, hardening. The products are dried in the Kowo type natural dryers of the factory and firing takes place in a Hoffman kiln at a temperature of 950°C -1000°C.

The products what are obtained by loessoid clays from Cobadin are taken part from the traditional building ceramic: bricks, bricks with holes and ceramic blocks. They represent only 0.6% of need Romanian market for such products, but cover an important region by decreasing the cost of transport and the cost of re-building of environment after closing, because the protection of environmental is regulated by national and international laws and standards.

REFERENCES

Ciornei N., Marica S., Cetean V 2002 - Study by long term (2050 year) of the energetical, natural and recycling re sources, base of economic, intra and extrasectorial equilibrium (aggregates, clayey for ceramics, dimension stone)

Marica S., 1993. Geological and technological study for clay reserves from Cobadin deposit, Constantza County, Procema Geological Archive, no 88, Bucharest (in Romanian)

Marica S., 2001. Synthesis study on resources raw materials using in building industry from Constantza County, Procema Geological Archive, Bucharest (in Romanian)

Mutihac V., 1990. Geological Structure of Romanian territory, Technical Publishing House, Bucharest (in Romanian).

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

NATURAL RADIOACTIVITY OF GRANITES USED AS BUILDING MATERIALS IN GRECEE

Pavlidou, S[1]., Koroneos, A[1]., Papastefanou, C[2]., Christofides, G[1]., Stoulos, S[2]. and Vavelides, M[1].

[1]*Department of Mineralogy, Petrology, Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki. 541 24 Thessaloniki, Macedonia, Greece.*

[2]*Laboratory of Atomic and Nuclear Physics, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, 541 24 Thessaloniki, Macedonia, Greece.*

ABSTRACT

The granites used in Greece as building materials and imported from foreign countries, mainly from Spain and Brazil, are rock types similar with the stony building materials world-wide used. Sixteen kinds of different granites, considered as the most popular, were sampled and their natural radioactivity was measured by gamma spectrometry. The, ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K contents of granites were compared to corresponding ones of other building materials as well as other granite types used all over the world. For the reasons of radiological impact from use of granites as building materials, the absorbed dose and the effective dose as well were determined. Although the annual effective dose is higher than the limit of 1 mSv a^{-1} for some granites examined, they could be used safely as building materials, considering that their contribution in most of the house constructions is very low. An attempt to correlate the relatively high level of natural radioactivity of different kinds of granites with the presence of radioactive minerals and their chemical composition was also made.

1 INTRODUCTION

It is very well known that the term 'granite' is world-wide used to describe not only granitic rocks considered and studied in igneous petrology, but also many other igneous rock-types used as building materials in the dimension stone market. The last few years, the use of granites as building material is very popular and the global amount of granite production is comparable to that of marble (Tsirambides 1996).

All types of building materials, including granites, have to be tested regarding their radioactivity. Radiation exposure of the population can be increased appreciably by the use of building materials containing above-normal levels of natural radionuclides, and is comparative or even greater than the exposure from the medical use of ionizing radiations (Stranden 1976). This paper is dealing with the natural radioactivity and the mineralogical and chemical study of granite building materials in order to understand and correlate the relationship of natural radioactivity with the radioactive mineral content and estimate possible implication from radiation exposure.

2 MATERIALS AND METHODS

The sixteen kinds of granite used in this study are the most popular types, according to the Hellenic Granites Corporation, that provided the samples. These were polished granite tiles ready for use and were collected at a granite factory unit.

Thin sections of the samples were studied under the polarized-light microscope in order to determine their mineralogical composition and investigate their texture. Polished thin sections were also prepared for the mineral chemistry. The LINK-AN 10000 Energy Dispersive System (EDS), attached on a JEOL JSM 840 Scanning Electron Microscope (SEM), were used to define the chemical composition of the minerals. Atomic absorption spectrometry was used to obtain the chemical

A short description of each sample is given below, as it arises from a macroscopic and microscopic investigation, which are presented elsewhere (Pavlidou 2002). The colour of each sample is the colour of the polished tile, while the nomenclature is based on the Q'-ANOR chemical classification (Streckeisen & Le Maitre 1979).

Salvatierra is a light gray, coarse-grained, porphyritic alkaligranite originating from Spain. It contains quartz, plagioclase, microcline, biotite, titanite, zircon, allanite and chlorite. The feldspars are kaolinized and sericitized.

Rosa porrino is a pinkish coarse-grained alkaligranite, with porphyritic structure, also from Spain. It contains quartz, plagioclase, microcline, biotite, zircon, allanite and a few chlorite. Its minerals are generally unaltered.

Blanco real is a white sample of medium- to coarse-grained alkaligranite originating from Spain. It is composed of quartz, plagioclase, microcline, biotite, muscovite, zircon, apatite and chlorite. The feldspars are kaolinized and sericitized.

Topazio is a yellow to light brown granite originating from Brazil. It contains quartz, plagioclase, orthoclase, biotite, garnet, actinolite, zircon and opaque minerals. This granite is slightly altered.

Yellow cecilia is a yellow-coloured coarse-grained granite with porphyritic structure. It comes from Brazil and its mineralogical composition is quartz, plagioclase, orthoclase, biotite, garnet, zircon and sillimanite. It is an almost unaltered sample.

Blanco crystal is a white, medium- to coarse-grained granite, coming from Spain. It contains quartz, plagioclase, orthoclase, biotite, titanite, zircon and chlorite. The feldspars are kaolinized and sericitized.

Napoleon is yellow-colored coarse-grained granite that originates from Brazil. It contains quartz, plagioclase, microcline, biotite, garnet, muschovite and zircon. The feldspars are kaolinized and sericitized.

Balmoral is a light-red coarse-grained granite. It is a finish granite containing quartz, plagioclase, microcline, biotite, muschovite, zircon, apatite, fluorite, monazite, epidote and chlorite. It is a rather unaltered sample.

African red is a dark-red coarse-grained granite from South Africa. It contains quartz, plagioclase, orthoclase, zircon and chlorite. The feldspars are totally kaolinized and sericitized and biotite is chloritized.

Multicolour is a medium- to coarse-grained granite with a gneiss-like structure of light red and dark gray zones. It comes from India and contains quartz, plagioclase, microcline, biotite, muscovite, zircon, apatite chlorite and opaque minerals. The feldspars are slightly kaolinized and sericitized.

Baltic brown is a dark brown, coarse-grained granite, with rapakivi texture (Haapala & Rämö 1999), originating from Finland. It contains quartz, plagioclase, orthoclase, biotite, amphibole, zircon, apatite and opaque minerals. Orthoclase is kaolinized.

Gris perla is a white to light gray-coloured coarse-grained granite with, porphyritic structure. It is a spanish granite containing quartz, plagioclase, microcline, biotite, amphibole, titanite, zircon, apatite, allanite, epidote and chlorite. It is an almost unaltered sample.

Emerald is a black, iridescence, coarse-grained quartz monzonite, originating from Norway. It is called "larvikite". It contains alkali feldspar, biotite, amphibole, clinopyroxene, apatite and opaque minerals, and it is almost unaltered.

Marina pearl is a dark blue-gray iridescence, coarse-grained quartz monzonite coming from Norway. It is a "larvikite" like the Emerald sample. It contains alkali feldspar, biotite, clinopyroxene, olivine, zircon, apatite, allanite, epidote and opaque minerals, and is unaltered.

Zimbabwe is a black medium-grained quartz monzodiorite originating from South Africa. It contains quartz, plagioclase, orhtopyroxene, clinopyroxene and opaque minerals. It is unaltered.

Africa nero is a black to dark brown, medium-grained quartz gabbro originating from South Africa. It contains quartz, plagioclase, orhtopyroxene and clinopyroxene. It is almost unaltered.

The natural radioactivity (^{238}U, ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K content) of the samples was measured by gamma spectrometry (Manolopoulou 1990). All samples were crushed into grains less than 400 μm in diameter, oven-dried at 60°C to constant weight, well-blended and measured using two high-resolution gamma ray spectrometry systems. The first one consisted of a HPGe coaxial detector with 42% efficiency and 2.0 keV resolution at 1.33 MeV photons, shielded by 4" Pb, 1mm Cd and

1mm Cu and the second one consisted of a LEGe planar detector with 0.7 keV resolution at 122 keV photons, shielded by 1.3" Pb, 1mm Cd and 1mm Cu. The efficiency calibration of the gamma spectrometry systems was performed with the radionuclide specific efficiency method in order to avoid any uncertainty in gamma ray intensities as well as the influence of coincidence summation and self-absorption effects of the emitting gamma photons. A set of high quality certified reference materials (IAEA, RG-set) was used, with densities similar to the building materials measured after pulverization. Cylindrical geometry (Ø 55 mm, h= 20 mm) was used assuming that the radioactivity is homogenously distributed in the measuring samples. The measurement duration was up to 200000 sec.

3 RESULTS AND DISCUSSION

The results of the specific activities and the average activity concentrations of ^{238}U, ^{226}Ra, ^{235}U, ^{232}Th and ^{40}K of sixteen granite samples examined are presented in tables 1 and 2, respectively, while in figure 1 the activity concentrations of ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K of the examined samples are compared. The average activity concentrations of the natural radionuclides of granites from different countries from all over the world reported by Chen & Lin (1995), are shown in table 3, for comparison. The average activity concentrations of ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K of the samples examined (Tab. 2) are slightly higher than those reported by Chen & Lin (1995) for the granites of different countries all over the world.

Table 1. Activity concentrations of ^{238}U, ^{226}Ra, ^{235}U, ^{232}Th and ^{40}K (Bq kg^{-1}) of granites examined.

	Granite name	^{238}U	^{226}Ra	^{235}U	^{232}Th	^{40}K
1.	Salvatierra	115 ± 9	118 ± 2	4.3 ± 0.6	77 ± 2	1320 ± 33
2.	Rosa porrino	61 ± 5	59 ± 1	2.5 ± 0.8	109 ± 2	1420 ± 36
3.	Blanco Real	96 ± 5	117 ± 1	5.3 ± 1.0	95 ± 1	1233 ± 30
4.	Topazio	32 ± 5	29 ± 1	1.5 ± 0.6	44 ± 1	1327 ± 33
5.	Yellow cecilia	<MDA	19 ± 1	1.0 ± 0.5	30 ± 1	1020 ± 26
6.	Blanco crystal	163 ± 9	163 ± 2	7.0 ± 0.7	91 ± 2	1190 ± 30
7.	Napoleon	< MDA	11 ± 2	< MDA	46 ± 1	1200 ± 30
8.	Balmoral	174 ± 7	170 ± 1	7.7 ± 1.3	354 ± 3	1592 ± 39
9.	African red	98 ± 5	80 ± 1	4.2 ± 1.2	121 ± 1	1421 ± 32
10.	Multicolour	< MDA	11 ± 1	1.0 ± 0.5	84 ± 2	926 ± 23
11.	Baltic brown	64 ± 6	60 ± 1	2.9 ± 0.7	57 ± 1	1350 ± 34
12.	Gris perla	67 ± 5	70 ± 1	3.2 ± 0.5	43 ± 1	1340 ± 34
13.	Emerald	50 ± 4	55 ± 1	2.5 ± 1.2	63 ± 1	1053 ± 24
14.	Marina pearl	29 ± 3	35 ± 1	1.1 ± 0.5	37 ± 1	894 ± 22
15.	Zimbabwe	19 ± 4	20 ± 1	< MDA	32 ± 1	332 ± 14
16.	Africa nero	< MDA	1.6 ± 0.3	< MDA	< MDA	49 ± 4

MDA = minimum detectable activity; ^{238}U : 9 Bq.kg^{-1}; ^{235}U : 1 Bq.kg^{-1}; ^{232}Th : 1 Bq.kg^{-1}

Table 2. Average activity concentration of the natural radionuclides (Bq kg^{-1}) of granite samples examined.

Nuclide	^{238}U	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K
Average	61	64	81	1104
Standard deviation	56	53	79	407
Range	<MDA -174	2 - 170	<MDA - 354	49 - 1592
MDA	9	1	2	12

MDA = minimum detectable activity

Table 3. Average activity concentrations of the natural radionuclides (Bq kg^{-1}) of 137 granite samples from different countries all over the world*.

Nuclide	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K
Average	42	73	1055
Standard deviation	35	51	357
Range	0.2-160	<MDA-253	<MDA-2355
MDA	0.2	4.0	36.0

MDA = minimum detectable activity
*Chen and Lin (1995)

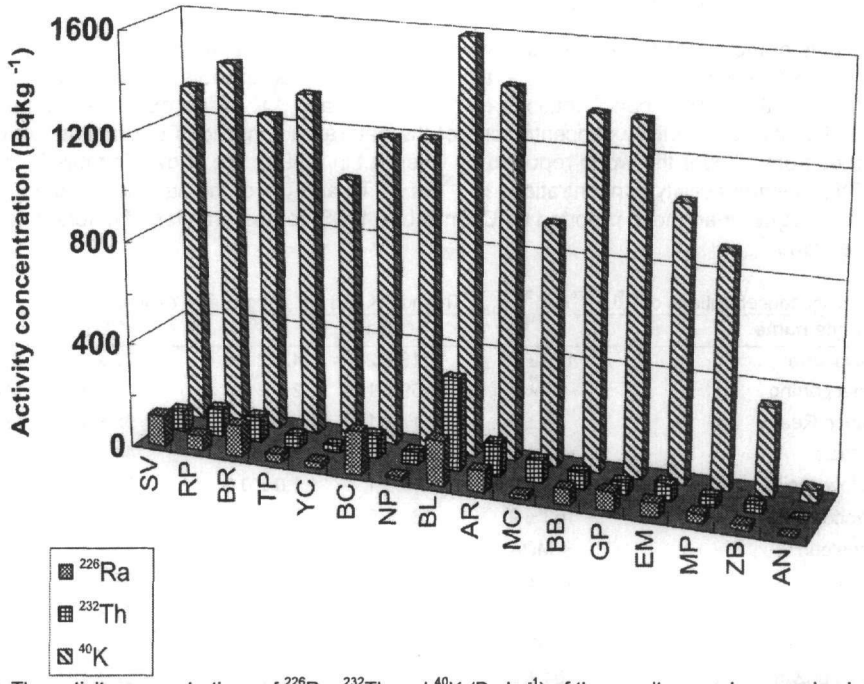


Figure 1. The activity concentrations of ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K (Bq kg^{-1}) of the granite samples examined. SV: Salvatierra, RP: Rosa porrino, BR: Blanco real, TP: Topazio, YC: Yellow Cecilia, BC: Blanco crystal, NP: Napoleon, BL: Balmoral, AR: African red, MC: Multicolour, BB: Baltic brown, GP: Gris perla, EM: Emerald, MP: Marina pearl, ZB: Zimbabwe and AN: Africa nero.

The mean activity concentrations of ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K of the granite samples examined were compared to those of different building materials (Zikovsky & Kennedy 1992) and the earth's crust (UNSCEAR 2000) (Tab. 4). It is pointed out that the natural radionuclide content of granites of the present study is relatively high, just like those of all granite types referred in the literature (Chen & Lin 1995), compared to other building materials, such as concrete, brick and clay brick, gypsum, gravel, glass wool, tile, glass and wood (Fig. 2). The latter has the lowest natural radionuclide content, while some kinds of concrete; brick and tile show relatively high natural radioactivity in contrast to gypsum and glass.

In order to assess the radiological impact of granites used as building materials, the model of a cubic building 3m×3m×3m, infinite thin walls and no doors and windows (standard room model) was considered (UNSCEAR 1993).

The absorbed dose rate was determined by the following formula:

$D\ (n\ Gy\ h^{-1}) = \alpha_1\ C_{40K} + \alpha_2\ C_{232Th} + \alpha_3\ C_{226Ra}$ (1)

where:

C_{40K}, C_{232Th}, C_{226Ra} = the specific activity of ^{40}K, ^{232}Th and ^{226}Ra respectively, in Bq kg^{-1}

α_1 = 0,0414 n Gy h^{-1}/Bq kg^{-1}
α_2 = 0,623 n Gy h^{-1}/Bq kg^{-1}
α_3 = 0,461 n Gy h^{-1}/Bq kg^{-1}
The annual effective dose limit was considered 1 to 2 mSv.

Table 5 shows the absorbed dose rate D (nGyh^{-1}) and the annual effective dose D_a (mSv) estimated for the granite samples examined. Corresponding data for the mean soil composition (UNSCEAR 1993) are included for comparison. It is concluded that the absorbed dose for people living in dwellings made of the granites examined would be higher than the absorbed dose for those living in dwellings made of building materials having the mean soil composition except for the case of granites Zimbabwe and Africa nero. Moreover, the annual effective dose D_a (UNSCEAR 1993) exceeds the limit of 1 mSv for six samples (Tab. 5) as follows: Salvatierra (1.4 mSv), Rosa porrino (1.4 mSv), Blanco real (1.4 mSv), Blanco crystal (1.6 mSv), Balmoral (3.2 mSv), African red (1.5 mSv). However, granite, being a relatively expensive material, is only used on floors, tables, exterior walls, fire places and other decorations, and as a result, its contribution in most of the building constructions is relatively low. So, granite would contribute to the level of natural radioactivity, but it wouldn't be responsible for exceeding the 1 mSv dose limit.

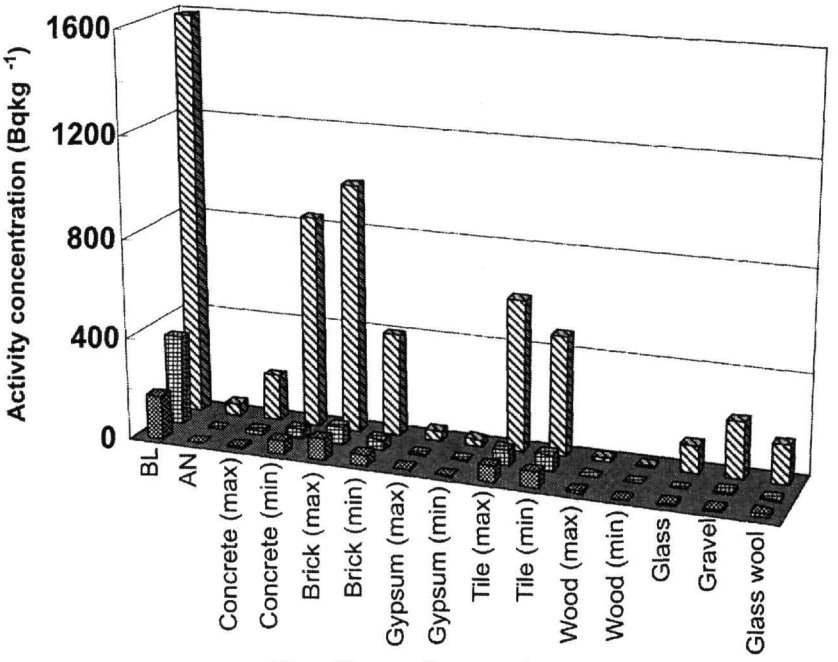


Figure 2. The activity concentrations of ^{226}Ra, ^{232}Th and ^{40}K (Bq kg^{-1}) of the granite samples BL (Balmoral) and AN (Africa nero), having the maximum and the mininum annual effective dose D_a among the examined samples, are compared to maximum (max) and minimum (min) activity concentrations of different building materials (Zikovsky & Kennedy 1992). Symbols as in figure 1.

There has been an attempt to correlate the mineral composition of granites to the relatively high level of natural radioactivity. According to Heinrich (1958), natural radioactivity of igneous rocks is mostly attributed to the chemical composition of minerals that they contain and to a lesser extend to fluid inclusions in minerals and intergranular fluids. Some minerals contain radioactive nuclides either as basic elements in their chemical composition or as elements that substitute the basic ones. Table 5 shows the accessory minerals found in all samples that could be radioactive, according to Heinrich (1958), if they contain Uranium or Thorium compounds.

Table 4. Average activity concentrations of ^{226}Ra, ^{232}Th και ^{40}K (Bq kg^{-1}) of building materials from different countries all over the world[1] granites[2,3] and Earths crust[4].

Material	Number of samples	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K
Concrete (UK)	21	19	11	183
Concrete (Spain)	24	30	32	204
Concrete (Canada)	13	11	17	488
Concrete (Finland)	15	53	38	838
Brick (Germany)	109	59	67	670
Brick (Canada)	6	44	59	404
Brick-clay (UK)	25	52	44	640
Brick-clay (Spain)	11	68	56	416
Brick-clay (Netherlands)	14	39	41	560
Brick-clay (Finland)	38	80	62	986
Gypsum-chemical (Canada)	3	33	31	79
Gypsum-natural (Canada)	3	4	5	40
Gypsum-natural (Finland)	1	7	1	25
Gravel (Canada)	3	10	12	222
Glass wool (Finland)	8	16	7	157
Tile (Canada)	15	61	66	476
Tile (Netherlands)	8	61	66	600
Glass (Netherlands)	2	8	2	110
Wood (Netherlands)	2	10	4	19
Wood (Finland)	2	0	1	10
Granites[2]	16	61	82	1061
Granites[3]	167	42	73	1055
Earth's crust[4]	-	35	30	400

[1]Zikovsky & Kennedy (1992), [2]Present study, [3]Chen & Lin (1995), [4]UNSCEAR (2000).

Table 5. Potentially radioactive accessory minerals in the granite samples examined, absorbed dose rate D (nGy h^{-1}), annual effective dose D_a (mSv) for the samples and the mean soil composition.

	Name	Potentially radioactive minerals	Absorbed dose rate D (UNSCEAR 1993) (nGy h^{-1})	Annual effective dose D_a (UNSCEAR 1993) (mSv)
1.	Salvatierra	Tit, Zr, All	157.2	1.4
2.	Rosa porrino	Zr, All	153.9	1.4
3.	Blanco real	Zr, Ap, Mz	164.2	1.4
4.	Topazio	Zr, Hem, Ru	95.7	0.8
5.	Yellow cecilia	Zr	69.7	0.6
6.	Blanco crystal	Tit, Zr, Mz	181.1	1.6
7.	Napoleon	Zr	83.4	0.7
8.	Balmoral	Zr, Ap, Fl, Mz,	364.8	3.2
9.	African red	Zr	171.1	1.5
10.	Multicolour	Tit, Zr, Ap, Py, Hem	95.7	0.8
11.	Baltic brown	Zr, Ap, Py, Hem, Ilm	119.1	1.0
12.	Gris perla	Tit, Zr, Ap, All	114.5	1.0
13.	Emerald	Ap, Py, Hem	108.2	1.0
14.	Marina pearl	Zr, Ap, Al, Py, Ilm	76.2	0.7
15.	Zimbabwe	Py, Hem	42.9	0.4
16.	Africa nero	-	2.8	0.0
	Mean soil composition*		43.5	0.4

*UNSCEAR (1993), Tit=titanite, Zr=zircon, Ap=apatite, Fl=fluorite, All=allanite, Mz=monazite, Py=pyrite, Hem=hematite, Ilm=ilmenite.

Due to its high specific activity of ^{232}Th (354±3 Bq kg^{-1}), Balmoral granite appears to have the higher annual effective dose (D_a=3.2 mSv). Furthermore, monazite with high amount of ThO_2 (4.00%) has been found in its mineralogical composition. The chemical composition of monazite in this sample is shown in table 6. Consequently, the high level of natural radioactivity of Balmoral granite is attributed to its monazite content. Also, this sample contains other minerals, such as zircon, apatite and fluorite, which could contain radioactive nuclides in their chemical composition and thus contribute to the level of natural radioactivity of the sample.

Monazite has also been found in the samples Blanco real (D_a=1.4 mSv) and Blanco crystal (D_a= 1.6 mSv). Its presence in these samples could justify the natural radioactivity caused by Thorium (Tab. 6).

Table 6. Average electron microprobe analysis of monazite of the samples Blanco real (BR), Blanco crystal (BC) and Balmoral (BL).

Sample	**BR**	**BC**	**BL**
Number of analyses	**4**	**3**	**6**
Oxides % w/w			
SiO_2	0.00	0.00	2.88
P_2O_5	30.27	34.19	30.02
Y_2O_3	13.55	33.60	3.71
La_2O_3	10.65	3.48	16.04
Ce_2O_3	21.11	7.85	28.89
Pr_2O_3	1.70	1.12	2.76
Nd_2O_3	7.89	4.33	8.27
Sm_2O_3	0.75	0.83	0.82
Gd_2O_3	0.62	2.76	1.26
Dy_2O_3	1.12	4.11	0.49
ThO_2	8.34	5.01	4.00
UO_2	1.67	0.82	0.00
Total	97.66	98.09	99.13

All the other samples of granites resulting in an annual effective dose higher than 1 mSv (Tab. 5), contain accessory minerals that, according to Heinrich (1958), could contain radioactive nuclides in the form of U- or Th-compounds. It is obvious that the rest of the samples, contain possibly radioactive minerals as well. It must be their quantity and their particular chemical composition that have a specific effect on the level of natural radioactivity of each sample.

Another interesting point is that the two red granite samples, i.e. Balmoral and African red, show relatively enhanced radioactivity. It is remarkable that most of the granite samples with high radioactivity examined by Chen & Lin (1995) were also red. As for the other highly radioactive samples, one of them was light gray (Salvatierra), two were white (Blanco real and Blanco crystal) and one was pink (Rosa porrino).

The red colour of Balmoral and African red granites is due to the more abundant minerals, the feldspars that are reddish in colour. The red colour of feldspars is due to hematite inclusions (Smith & Brown 1988). Electron microprobe analysis of feldspars in Balmoral and African red granites show relatively high amounts of Fe, as it is shown in table 7, which could justify the presence of such inclusions. According to Heinrich (1958), hematite could be radioactive, containing small amounts of Uranium. Thus, it is possible that hematite inclusions in feldspars might contribute to the level of natural radioactivity of Balmoral and African red granites.

Table 7. Average electron microprobe analysis of feldspars of the samples African red (AR) and Balmoral (BL).

Sample	**BL**	**AR**	**AR**
Feldspar type	**Mi**	**Or**	**Pl**
Number of analyses	**3**	**2**	**2**
Oxides %w/w			
SiO_2	65.37	64.85	65.13
TiO_2	0.04	0.35	0.00
Al_2O_3	18.46	18.02	20.67
FeO	0.18	0.87	1.29
CaO	0.00	0.00	0.85
Na_2O	1.50	2.44	10.66
K_2O	14.16	12.54	0.58
BaO	0.14	0.44	0.33
Total	99.84	99.51	99.50

Mi = Microcline, Or = Orthoclase, Pl = Plagioclase

REFERENCES

Chen C.J. & Lin Y.M. 1995. Assessment of building materials for compliance with regulations of ROC. Environment international, 22, 221-226.

Haapala I. & Rämö O.T. 1999. Rapakivi granites and related rocks: an introduction. Precambrian Research, 95, 1-7.

Heinrich W. M. E. 1958. Mineralogy and geology of radioactive raw materials. McGraw-Hill Book Company, New York, 643 pp.

Manolopoulou M. 1990. A radioecological study of the coal power plant environment. PhD Thesis, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece, 178 pp (in Greek with English abstract).

Pavlidou S. 2002. Imported plutonic rocks used in Greece us building materials: mineralogy, petrology, geochemistry, natural radioactivity and technical properties. Master Thesis, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece, 100 pp (in Greek).

Smith V.J. & Brown L.W. 1988. Feldspar minerals. 1. Crystal structures, physical, chemical and microtextural properties. Springer-Verlag, Berlin, Heiderberg, New York, London, Paris, Tokyo, 828 pp.

Stranden E. 1976. Some aspects on radioactivity of building materials. Physica Norv., 8, 167-173.

Streckeisen A. & Le Maitre R. W. 1979. A chemical approximation to the modal QAPF classification of igneous rocks. Neues Jahrb. Mineral. Abh., 136, 169-206.

Tsirambides A. 1996. The Greek marbles and other decorative stones. University Studio Press, Thessaloniki, 310 pp (in Greek).

United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR) 1993. Sources and Effects of Ionizing Radiation. United Nations Sales Publication, New York.

United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR) 2000. Sources and Effects of Ionizing Radiation. Vol. I, United Nations Sales Publication, New York, 654 pp.

Zikovsky L. & Kennedy G. 1992. Radioactivity of building materials available in Canada. Health Physics, 63(4), 449-452.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

CRYSTAL STRUCTURE AND RIETVELD REFINEMENT OF ZEOLITE A SYNTHESIZED FROM FINE-GRAINED PERLITE WASTE MATERIALS

V. Psycharis[1], V. Perdikatsis[2] and G. Christidis[2]

[1] *Institute of Materials Science, NCSR Dimokritos, 15310 Ag. Paraskevi, Athens, Greece, vpsychar@ims.demokritos.*

[2] *Technical University of Crete, Department of Mineral Resources Engineering, 73100 Chania, Greece vperdik@mred.tuc.gr, christid@mred.tuc.gr*

ABSTRACT

Synthetic zeolites have been produced from a variety of natural silica-rich rocks including volcanic glasses, such as perlite and pumice. The Zeolite studied in this work has been synthesized from perlite and expanded perlite fines. Detailed powder X-ray diffraction studies determined it as Zeolite A. In early studies the structure of Zeolite-A was described with a cubic cell with a=12.3 Å and space group Pm-3m. However the observation of the (531) reflection indicates that a F lattice with a larger cell of 24.60 Å gives a more accurate description. Two end products were studied on the basis of the degree of crystallization of the parent gels to zeolite A . One end product was characterized by total conversion of the incipient gel to zeolite A with high degree of crystallinity, whereas in the second a substantial amount of the original gel did not crystallize out and zeolite A coexisted with amorphous material. The former resulted from gels with SiO_2/Al_2O_3 molar ratio 2:1 and 5 hours reaction time and the latter from gels with SiO_2/Al_2O_3 molar ratio of 2.5:1 and 3 hours reaction time. The X-ray powder diffraction data recorded from the former sample were used for the analysis of the crystal structure of zeolite A and the final model was refined by the Rietveld method.

1 INTRODUCTION

Zeolites have been utilized successfully by the chemical industry and in environmental protection, because of their physical and chemical properties, which include molecular sieving, adsorbing and cation exchange capacity. Synthetic zeolites have been produced from a variety of natural silica-rich rocks including volcanic glasses, such as perlite and pumice. Zeolite A was first synthesized in commercial quantities by Linde Co in 1956 (Breck, 1974). Giordano et al. (1987) proposed the formation of high added value zeolite A from pumice. Christidis et al. (2002) synthesized zeolite A from perlite and expanded perlite fines. The zeolite A produced from this work was utilized in the present study.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Synthesis

Details for the synthesis are given by Christidis et al. (2002). The synthesis of the studied material was carried out in two steps. In the first step the perlite, which consisted principally of volcanic glass (>95%), quartz, acidic plagioclase and biotite, and had a SiO_2/Al_2O_3 molar ratio 9.12, was treated with NaOH in an inconel autoclave (Parr Instruments) at 120°C for 2 hours. The resulting liquid was polymerized using various amounts of sodium aluminate producing gels with $SiO_2:Al_2O_3$ molar ratios ranging between 1.75:1 and 2.5:1. The gels aged under continuous stirring for 16 hours at room temperature. The synthesis of zeolite A was carried out at 95 ± 2°C without stirring. Two end products were selected for detailed study of their crystal structure on the basis of the degree of crystallization of the parent gels to zeolite A.

2.2 X-ray diffraction

X-ray powder diffraction data were collected with a D500 SIEMENS diffractometer employing CuKa radiation and a secondary beam graphite monochromator. The measured 2 theta range (20–90°) was scanned in steps of 0.03° with a counting time of 6 s/step. This 2 theta range was used for the Rietveld refinement. The aperture and the soller slits were set at 1.0°.

3 RESULTS AND DISCUSSION

In figure 1, the phase diagram for different SiO_2/Al_2O_3 molar ratios in the starting gels are shown. According to this, in the end product studied the Zeolite A phase dominates because the SiO_2:Al_2O_3 molar ratio in the starting gels was less than 3. For gels with SiO_2/Al_2O_3 ratios greater

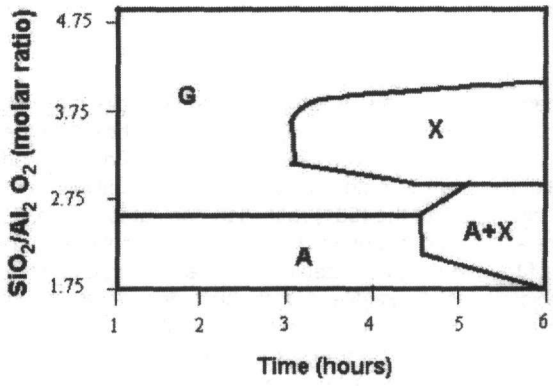


Figure-1. Phase diagram as a function of time for the different Si/Al molar ratios

than 3:1 (or Si/Al >1.5) the end products contain the Zeolite X phase plus a glass phase (as indicated by G in figure 1). These results are consistent with the dependence, of the crystalline form of the Zeolite produced, on the Si /Al molar ratio. Zeolite-A, Zeolite-X and Zeolite-Y belong to the same family of Zeolites concerning the crystallographic units needed to build their structures (Smart & Moore 1992). In figure 2 the framework structures of these three types of Zeolites are shown. The basic building polyhedron is the truncated octahedron (Fig. 2 a) which according to Fedorov is one of the five space filling polyhedra (Smith 1982). The corners of this polyhedron are occupied by Al or Si atoms and the middle of the edges by an oxygen atom. So, the primary building units of all these structures are $[AlO_4]^{5-}$ or $[SiO_4]^{4-}$ tetrahedra. The Si or Al tetrahedra are linked by corner sharing and form the four and six edge faces of the truncated octahedron (Fig. 2 b). The trunkated octahedron is also known as β-cage or sodalite unit, because by joining together these polyhedra through the four edge faces the framework of mineral sodalide is formed (Fig. 2 c). Because of the space filling property, the cavity formed by eight neighboring sodalite units that shares four edge faces, is itself a sodalite unit (Fig. 2 c). The framework of synthetic Zeolite-A is formed by joining the corners of the four edge faces of sodalite units through oxygen atom bridges (Fig, 2d). By linking the sodalite units in this way a cavity is formed which is an Archimedean solid called great rhombicuboctahedron and also known as α-cage (Fig. 2e) . The sieving properties of Zeolite-A results from the 8-oxygen rings, which have a net opening of 4.1 Å. Loewenstein (1942) has shown that two aluminum atom ions cannot share the same oxygen ion and retain a cordination of 4. A consequence of this principle is the fact that these frameworks are build by alternately joining aluminium and silicon tetrahedra. In sodalite mineral and in synthetic Zeolite-A the value of Si/Al atom ratio is close to one or a little higher. For values of Si/Al atom ratio in the range 1 to 1.5 the Zeolite-X phase is formed and for values in the range 1.5 to 3 the Zeolite-Y is synthesized. The framework of these two zeolites is shown in figure-2 f and it is created by linking the hexagonal faces with oxygen atom bridges. Frameworks of the types presented above and constructed solely from $[SiO_4]^{4-}$ tetrhedra would be neutral. The substitution of Si^{+4} with Al^{+3} in the frameworks de-

scribed above creates an electrical imbalance and the overall neutrality of the structure is preserved by the inclusion at interstitial sites of cations M.

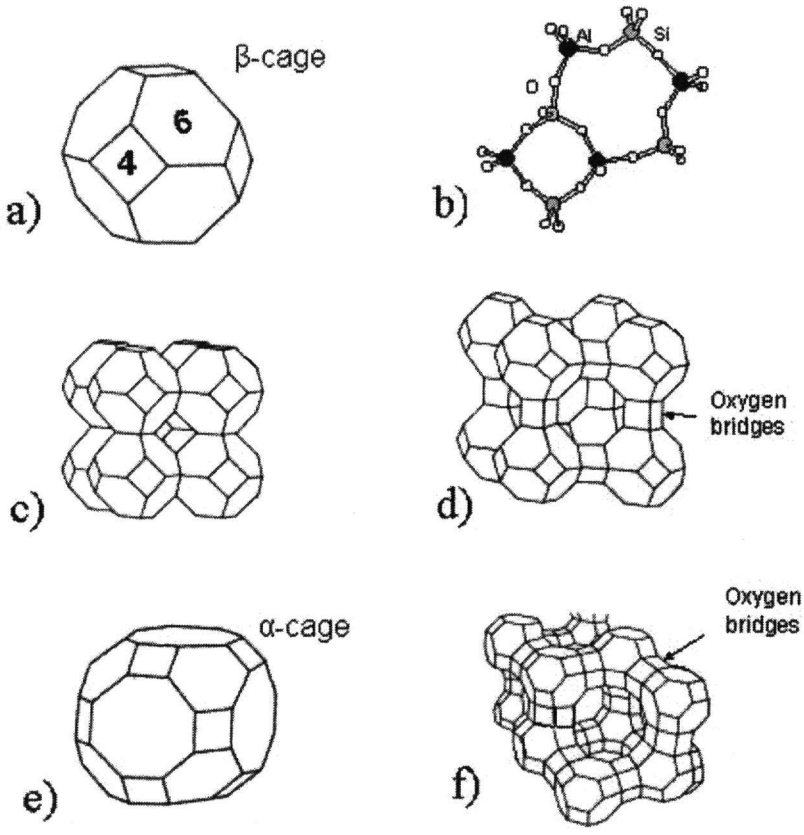


Figure-2 Building blocks for Zeolite-A, Zeolite-X and Zeolite-Y.

The studied sample was synthesized from a gel with SiO_2/Al_2O_3 molar ratio 2:1 (or Si/Al atom ratio 1) and 5 hours reaction time. A part of the XRD pattern from this sample is given In figure 3. Based on the properties (Breck et al. 1956) and on X-ray powder diffraction data from a new synthesized Zeolite Reed & Breck (1956) suggested the first structural model for the so called Zeolite-A, since then. In this first model the crystal system is considered as cubic , the structure is described in Pm-3m space group and the unit cell edge is 12.29 Å. Using this cell, almost all the reflections of the recorded XRD spectra could be indexed (first-row of Miller Indices in figure-3). The theoretical stoichiometric formula for the unit cell content of Sodium Zeolite-A is $Na_{12}Si_{12}Al_{12}O_{48}\cdot 27.5H_2O$ (Reed & Breck 1956) . Based on the argument of Loewenstein (1942) mentioned earlier, that two aluminum atom ions cannot share the same oxygen, Reed & Breck (1956) suggested that , the Si/Al ratio must be equal or greater to 1 and in this case the structure of Zeolite-A consists of alternating tetrahedra and a cell with a=24.6 Å is needed in order to describe more accurately the structure. In a subsequent work, Howell (1960) confirms the structural model given by Reed & Breck (1956), but in addition he gives the first experimental evidence that the true cell has a double a-axis. In the analysed XRD spectra of his sample, a reflection with half integer indices (5/2,1/2,3/2) considering the a=12.3 cell has been observed . The indices for this reflection become integers if the cell with a=24.6 is used. In the XRD spectrum of the sample studied in

the present work this reflection is observed and consequently (Fig. 3) the correct cell in order to describe the structure is the one with the double a-axis.

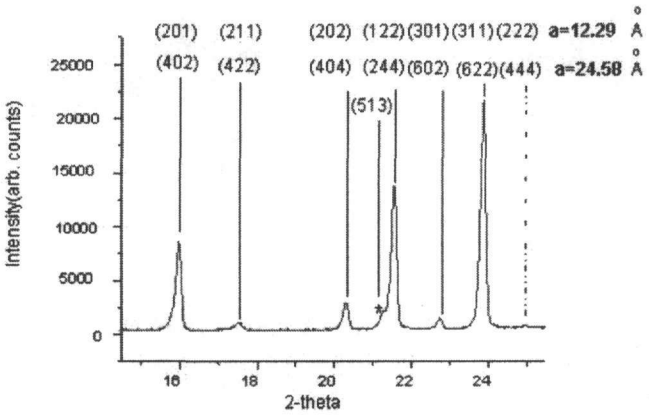


Figure 3. Indexing of the Bragg reflections for Zeolite-A sample based on the cubic pseudocell with a=12.29 Å (S.G. Pm-3m) and on the correct F-centered cell with a=24.58 Å (S.G. Fm-3c).

The x-ray spectrum was analyzed by the Rietveld method and for this purpose the program Fullprof was used (Rodriquez-Carvajal et al. 1991). The final values for the structural parameters for all atoms obtained by performing a constrained refinement to the positions of the framework atoms (as will be explained latter) are listed in Table-1. At a first step the Fullprof program was run in the Full Pattern Decomposition mode in order to obtain good starting values for the unit cell axis-a and also for the parameters describing the intensity distribution functions. The function used was the split pseudo Voight. With the extracted values of the observed structure factors |Fobs| it was easy to lo

Table 1. Structural parameters for Zeolite-A. Space group No. 226 F m –3 c, unit cell dimensions: a=24.5659 Å V= 14825 .0(2) $Å^3$.

Atom	site	x	y	z	B($Å^2$)	Occ.	Atoms in the Unit Cell
Si	96i	0	0.0926(2)	0.1835(2)	1.87(5)	1.0	96
Al	96i	0	0.1862(2)	0.0905(2)	1.87(5)	1.0	96
O(1)	96i	0	0.1089(3)	0.2471(4)	2.81(9)	1.0	96
O(2)	96i	0	0.1459(4)	0.1482(4)	2.81(9)	1.0	96
O(3)	192j	0.0526(3)	0.0579(2)	0.1730(2)	2.81(9)	1.0	192
Na(1)	64g	0.1058(2)	0.1058(2)	0.1058(2)	7.1(2)	0.94(1)	60.2(6)
Na(2)	192j	0.0327(9)	0.2246(7)	0.2246(7)	7.1(2)	0.13(1)	25(2)
Ow(1)	64g	0.062(1)	0.062(1)	0.062(1)	7.1(2)	0.21(1)	13.4(6)
Ow(2)	64g	0.1528(5)	0.1528(5)	0.1528(5)	7.1(2)	0.56(1)	35.8(6)
Ow(3)	192j	0.1117(5)	0.1557(7)	0.2718(7)	7.1(2)	0.35(1)	67(2)
Ow(4)	8a	0.25	0.25	0.25	7.1(2)	0.58(1)	4.6(1)

cate the positions of the framework atoms, Al, Si, O(1), O(2) and O(3) by applying the direct methods of SHLEX-86 program (Sheldrick 1986). For the part of the work that is related to the analysis of |Fobs| in order to locate the position of atoms in the crystal structure of the studied sample, the program suite WINGX was used (Farrugia 1999). A Rietveld refinement was performed by using only the positions of the framework atoms (Al, Si, O(1), O(2) and O(3)). The high values of the agreement factors (R_p=26.3 %, Rwp=43.7 % and R_B= 47.4%) indicate that the structural model is

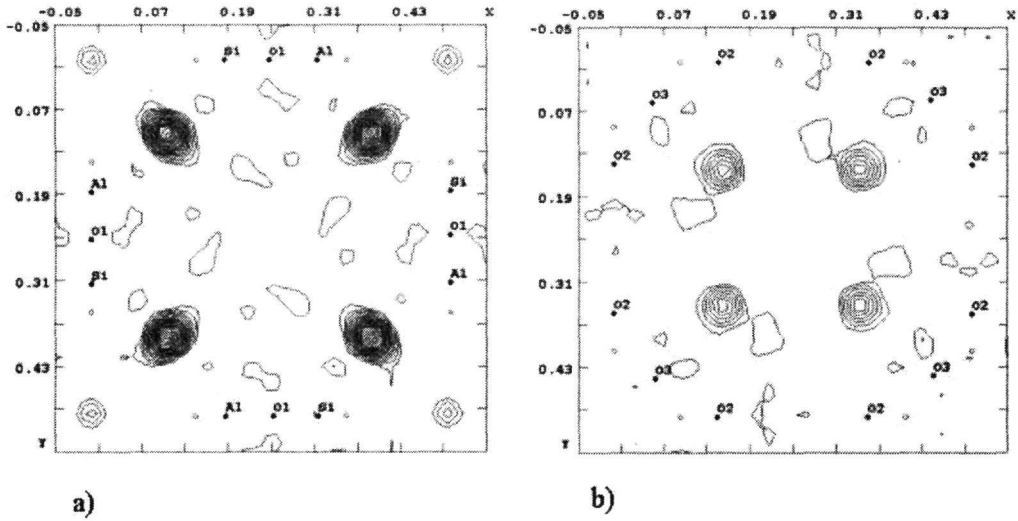


Figure 4. XY sections of Difference Fourier maps at z=0.10 (a) and z=0.16 levels

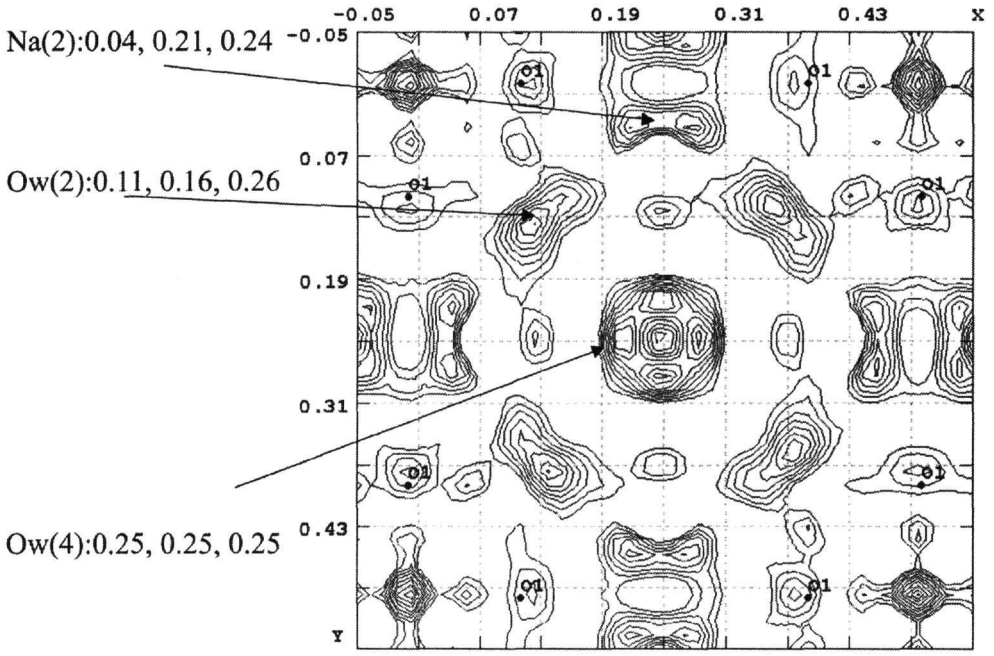


Figure 5. XY section of Difference Fourier maps at z=0.25

incomplete. The diffraction peaks in a powder diffraction pattern are overlapped and so with a correct but incomplete model more accurate |Fobs| values are obtained by the Rietveld deconvolution method (Rietveld 1969). The new |Fobs| values calculated at the end of this stage of Rietveld refinement, were used for the calculations of difference Fourier maps. The XY sections of the maps at z=0.10 and z=0.16 are shown in figure 4a and 4b correspondingly.

Taking into account the previous studies the site (x,y,z)=(0.10,0.10,0.10) it was considered as the Na(1) atom site and the one at (x,y,z)=(0.16,0.16,0.16) as the site of an oxygen atom belonging to

a water molecule. These two atoms were added in the starting model and a new Rietveld refinement was performed. The agreement factors were convergent to lower values R_p=18.4%, R_{wp}=26.1%, R_B=32.1% but they are still high, indicating that these atoms are part of the structure and in addition that there are more atoms not located yet. The difference Fourier map calculated at the end of the refinement is given in figure 5. Three additional atoms sites were located, the Na(2) , Ow(2) and Ow(4). Including these new atoms in the structural model and performing Rietveld refinement, the agreement factors take the values R_p=8.14%, R_{wp}=10.6%, R_B=11.7%. From the other observed peaks in the new Fourier Map only the one at the site: (x,y,z)=(0.06,0.06,0.06) [oxygen atom of water molecule Ow(1)] was survived during the final refinement . The final refinement gave values of the agreement factors : R_p=7.1%, R_{wp}=9.1 %, R_B=7.8%. The Rietveld refinement diagrams are presented in figure 6.

In order to get a reasonable structural model for the part of the structure formed by the framework atoms, restrains were applied to the angles and bonds for both Si and Al tetrahedra. The angles were constrained to 110.0° with a standard deviation of 0.1° , and the bonds distances of Si, O atoms were constraint to 1.59 Å with standard error 0.02 Å and those of Al,O atoms were constraint to 1.71 Å with standard error 0.02 Å.

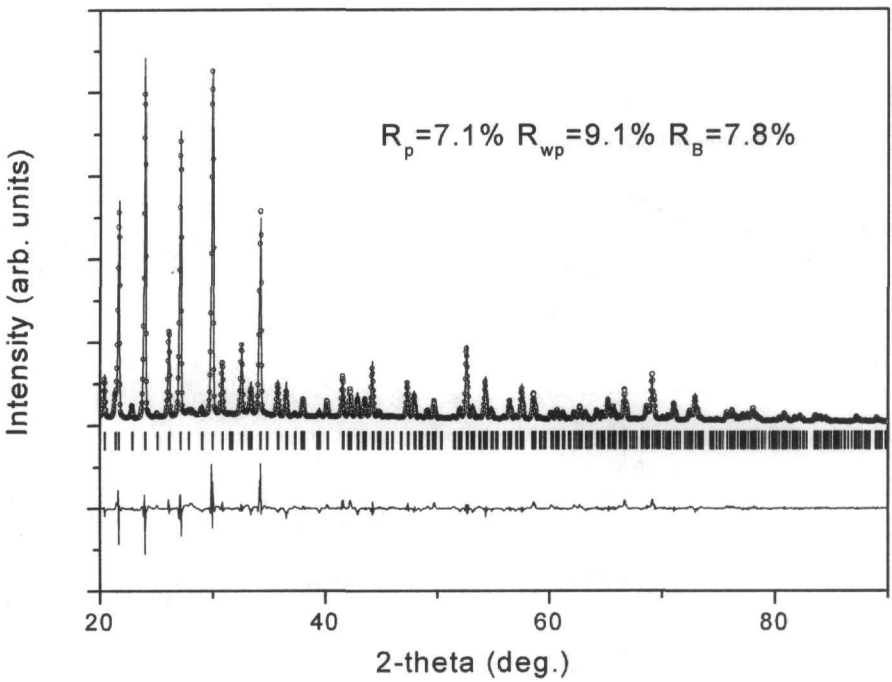


Figure 6. XRD spectrum of Zeolite A refined by the Rietveld method. The continuous line corresponds to the calculated spectrum, vertical bars (D) indicate the position of Bragg peaks. The bottom trace depicts the difference between the experimental and the calculated intensity values

The Na(1) atoms are located in the middle of 6-oxygen rings (β-cage) (Fig.-7) and are almost fully (94% sea Table-1) occupied as is usually the case in hydrated and dehydrated Zeolite-A compounds (Gramlich & Meier 1971, Pluth & Smith 1980, Ikeda et al. 1998) . The Na(2) atom sites are statistically occupied by sodium atoms located around the centre of the 8-oxygen ring (a-cage) (Fig.-7). The occupancy factor for Na(2) sites takes the same value as in the study Pluth & Smith 1980, Ikeda et al. 1998, but is less (almost 1/3) than the corresponding value in the study of Gramlich & Meier 1971. Na(1), Na(2) atoms are clearly located within the α-cage (Fig.-7). In the analysis of our data no indication for occupation of the Na(3) sites (0.25,0.10,10) is given, as has been observed in the studies of Pluth & Smith 1980 and Ikeda et al. 1998.

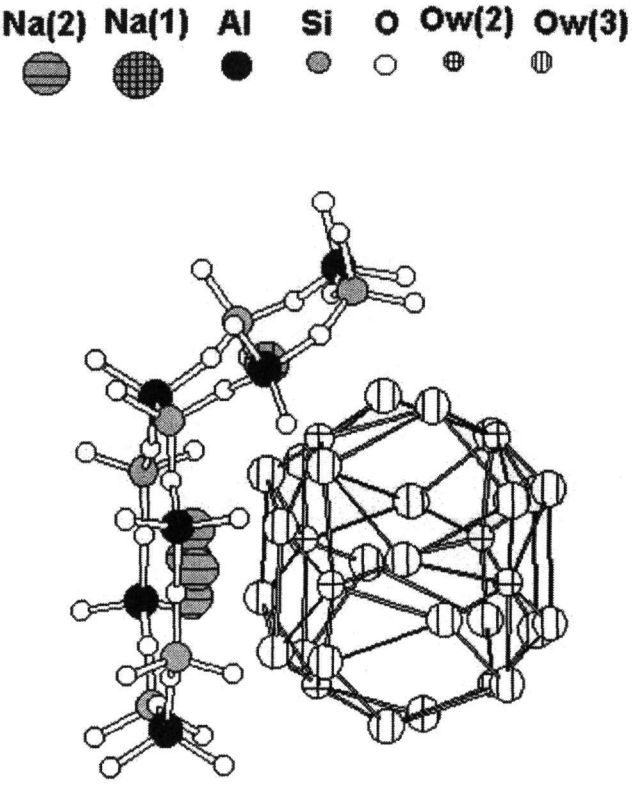


Figure 7. Cluster formed by the oxygen atoms of water molecules within the α-cage. The positions of Na(1) and Na(2) atoms are also shown. The Na(2) atoms are located within the 8-oxygen atom rings of the great rhombi-cuboctahedron.

The sites Ow(2) and Ow(3) (cross and vertically hatched circles correspondingly in figure 7) are occupied by oxygen atoms belonging to water molecules that lie within the large α-cages and are at the sites (II, III) mentioned in the paper of Gramlich & Meier (1971). These sites have also identified as water oxygen atom sites in Ikeda et al. 1998. The sites O(4) at the centre of the large a-cage have also been located in agreement with previous studies.

Within its a- and β-cage there are: ~11 Na atoms (8 at Na(1) and 3 at Na(2) sites) and 13.8 Ow atoms (~ 4.5 at Ow(2) , 8.7 at Ow(3) and 0.6 at Ow(4) sites. Aproximately half than those (23) given by Gramlich & Meier 1971. Theoretical studies have shown that the location and occupation of the cation sites are highly correlated with the location and occupation of the water molecule sites (Higgins et al. 2002).

Inside the β-cage (Fig. 8) the only site which gave a stable refinement was that of Ow(1). This is very close to sites given in the past for water. The water molecules that occupy sites within the β- cage are the most stable and according to theoretical (Higgins et al. 2002) and experimental studies (Pissis et al. 1993) they are occupied even in dehydreted A-Zeolites. The number of the water molecules calculated in the present study to lie within the β-cage are approximately 3.5 .

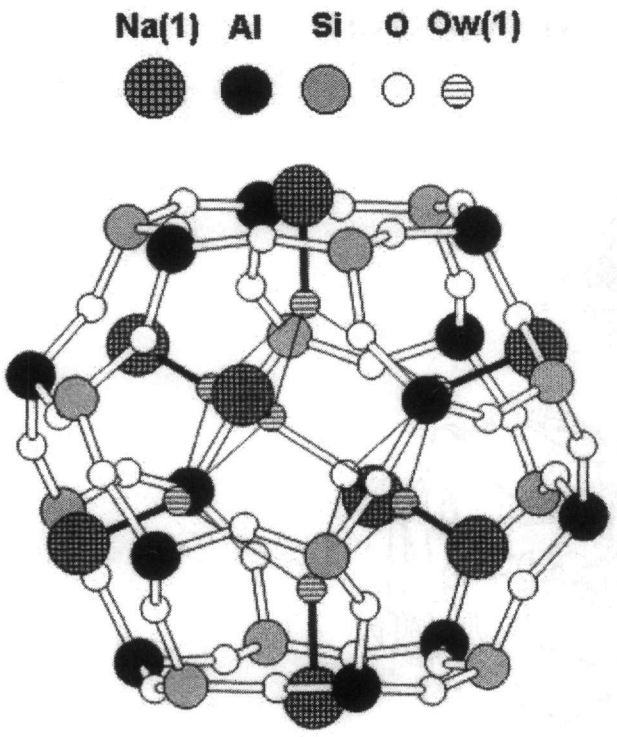


Figure 8. The small β-cage (sodalite unit) and the cluster formed by the oxygen atoms occupying the Ow(1) sites . The sites of Na(1) atoms are shown.

Taking into account the values for the occupancy factors given in Table-1 the calculated formula unit is $Na_{10.6(3)}$ $Si_{12}Al_{12}O_{48}\cdot 15.4(4)xH_2O$. This results in Zeolite-A with low water molecule content. According to Reed and Breck (1956) the water content (=N) ranges from 20 to 30 per formula unit. The location of water molecules within the cages is a difficult task even with X-ray data from single crystals. In the work of Gramlich and Meier (1971) all the disordered atoms, including the sodium atoms, are refined as oxygen atoms and so they do not give a stoicheiometric formula unit as a result of their analysis. An interesting discussion for the water molecules contained in the cages of Zeolite-A, is contained in Ikeda et al. (1998). In this work the calculated number of water molecules is 31.86 per stoicheiometric formula unit. A value very close to the highest one (30 According to Reed and Breck (1956)) and close to that obtained by thermidometry (31 water molecules per formula unit) in the same work. As the authors mention at the end of the conclusions, with their specific method of analysis of X-ray diffraction data it was possible to locate water molecules at sites never observed before. Another result that is in agreement with the low water molecule is the unit cell constant, which is 24.5659 Å. This value is closer to the cell dimension of the dehydrated Zeolite-A. The values calculated by Ikeda et al. (1998) are 24.5335 Å for N~1, 24.5693 Å for N~5.5 and 24.6077 Å for the hydrated one with N=31.86. Pluth and Smith (1980) give a=24.555 Å for a dehydrated Zeolite-A.

According to Smart & Moore (1992) the molecular sieve property of Zeolite-A, is based on the window of the 8-oxygen atom ring, which has a free diameter of 4.1 Å (as defined in Meier & Olson (1987)) and form channels along the a, b, c crystal axes. The 6-oxygen atom rings are always occupied by sodium atoms (Na(1) sites) and these sites are important for cation exchange property of Zeolite-A.

4 CONCLUSIONS

The crystal structure of zeolite A, synthesized from perlite and expanded perlite fines was solved up initio by applying the direct methods and refined by Rietveld refinement techniques. Due to (5 1 3) reflection the true cell with a=24.60 Å in S.G. Fm-3c was chosen.
Two different positions for the Na atoms are located. The Na(1) atoms are located in the middle of 6-oxygen rings (β-cage) and are almost fully (94%) occupied as is usually the case in hydrated and dehydrated Zeolite-A compounds. The Na(2) atom sites are statistically occupied by sodium atoms located around the centre of the 8-oxygen ring (a-cage). The occupancy factor for Na(2) sites takes the same value as in the study Pluth & Smith 1980, Ikeda et al. 1998, but is less (almost 1/3) than the corresponding value in the study of Gramlich & Meier 1971. Na(1), Na(2) atoms are clearly located within the α-cage. In the analysis of our data no indication for occupation of the Na(3) sites (0.25,0.10,10) is given, as has been observed in the studies of Pluth & Smith 1980 and Ikeda et al. 1998. Taking into account the values for the occupancy factors, the calculated formula unit is $Na_{10.6(3)}$ $Si_{12}Al_{12}O_{48}$·15.4(4)xH_2O a result that corresponds to a hydrated Zeolite-A with a low water content.

REFERENCES

Breck D. W., Eversole W. G., Milton R. M.,. Reed T. B and Thomas T. L. (1956) Crystalline Zeolites. I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type A. *J. Am. Chem. Soc. 78*, 5963

Breck, D.W. (1974) *Zeolite Molecular Sieves*; John Wiley: New York.

Giordano, N., Recupero, V., Pino, L., & Bart, J.C.J. (1987) Zeolitization of perlite. A prospective route. *Ind. Miner.* September 1987, 83-95.

Christidis G.E., Galani, K. and Markopoulos T. (2002) Synthesis of high added value zeolites from perlite and expanded perlite waste materials. In: *Industrial Minerals and Extractive Industry Geology* (PW. Scott & C.M. Bristow eds), Geol Soc Publ. House, 345-350

Farrugia L. J. (1999). WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography J. Appl. Cryst. 32, 837-838

Gramlich V. and Meier W. M. (1971) The crystal structure of hydrated NaA: A detailed refinement of a pseudo-symmetric zeolite structure. Z. Kristallogr. 133, 134-139

Higgins F. M., de Leeuw N. H. and Parker S. C. (2002) Modelling the effect of water on cation exchenge in Zeolite A. J. Mater. Chem. 12, 124-131

Ikeda T., Izumi F., Kodaira T., and Kamiyama T. (1998) Structural Study of Sodium-Type Zeolite LTA by Combination of Rietveld and Maximum-Entropy Methods. Chem. Matter. 10, 3996-4004

Meier W. M. and Olson D. H. (1987) Atlas of Zeolite Structure Types. Second revised edition, pages 86-87, by Butterworths, London.

Howell P. A. (1960) A refinement of the cation positions in synthetic Zeolite Type A, Acta Cryst. 67, 737

Loewenstein W (1942) The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates Am. Mineralogist, 39, 92

Pissis P. and Daoukaki-Diamanti D. (1993) Dielectric Studies of molecular mobility in hydrated zeolites, J. Phys. Chem. Solids 54 (1993) 701

Pluth J. J., Smith J. V. (1980) Accurate Redetermination of Crystal Structure of Dehydrated Zeolite A. Absence of near Zero Coordination of Sodium. Refinement of Si,Al-Ordered Superstructure. J. Am. Chem. Soc. 102, 4704.

Reed, T.B. and Breck, D.W. (1956) Crystalline Zeolite.II. Crystal structure of synthetic zeolite, type A. *J. Am. Chem. Soc. 78*, 5972

Rietveld H. M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J. Appl. Crystallogr. 2, 65

Rodriquez-Carvajal J. M. T. Fernadez-Diaz, and J. L. Martinez, (1991) Neutron diffraction study on structural and magnetic properties of La2NiO4. J. Phys. Condens. Matter 3, 3215,.

Sheldrick G.M., SHELXS-86, Structure Solving Program, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1986.

Smart L. and Moore L. (1992), Solid State Chemistry-An introduction, Chapter 5 pages 183-209, by Chapman & Hall London

Smith J. V. (1982) Geometrical and Structural Crystallography, pages 161-171, by John Wiley & Sons, Inc New York

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF SOME GREEK KAOLINS OF DIFFERENT ENVIRONMENTS OF ORIGIN

Tsolis-Katagas P.[1] and Papoulis D.[1]
[1] *Department of Earth Materials, School of Geology, University of Patras, 265 00 Patras, n.tsoli-kataga@upatras.gr, papoulis@upatras.gr*

ABSTRACT

Two widely different kaolin deposits were investigated in order to determine their physical and chemical properties and suggest their possible utilization. Kaolin deposits from Leucogia area, NE Greece, were formed in situ by weathering of gneissic rocks under a temperate climate; they consist largely of halloysite exhibiting different morphological forms, and stacks and plates of kaolinite in various proportions. The kaolin occurrences of Kos island are products of hydrothermally altered rhyolitic rocks of Pliocene age. The highly altered samples contain dickite and kaolinite.

Testing included particle size distribution, brightness and whiteness, measurement of CEC (cation exchange capacity) and some ceramic properties including Atterberg limits. The CEC values range between 3.8-8 meq/100 g and 0.8-2.2 meq/100 g for kaolin samples from Leucogia and Kos island respectively and reflect the differences in clay mineralogy and the characteristic kaolin mineral present. Platy halloysite enhances CEC in Leucogia kaolins while kaolinite-rich samples in Kos exhibit higher CEC values than dickite-rich samples. Atterberg limit tests reveal the Leucogia and Kos kaolins to be of low to medium plasticity and to be classified in the category of kaolinitic clays suitable for brick making. The Leucogia kaolin shows relatively higher brightness (47-60%) and whiteness (62-77%) than Kos kaolin (41-48% and 61-66% respectively). These properties are influenced by the type of kaolin mineral present, their relative proportions and the Fe_2O_3 content of the samples. The obtained values for brightness and whiteness from both areas are lower compared to the standard commercial kaolins for the paper and filler market. Brightness, however, can be improved by fine grinding and refinement. The physical, chemical and mineralogical properties of Leucogia and Kos kaolins indicate that they are of low grade type. However, kaolin processing from the crude state can optimize some of these highly commercial properties.

1 INTRODUCTION

Kaolins are important materials having major geological and industrial significance. The kaolin minerals kaolinite, halloysite, dickite and nacrite are essentially of similar chemical composition but they have important structural and stacking differences. The most common kaolin mineral is kaolinite [$Al_2Si_2O_5(OH)_4$]. Several factors including the geological conditions of formation, the total mineralogical composition of the kaolin deposit, and the physical and chemical properties may affect the industrial application of this material. As mentioned by Murray & Keller (1993) there are "Kaolins, Kaolins and Kaolins". Kaolin deposits can be of hydrothermal, residual or sedimentary origin. The first two are classified as primary and the third as secondary. The mode of formation of the kaolins depends on the mineralogy, chemistry and morphology of the kaolin minerals, which may affect their physical and chemical characteristics and their ultimate industrial applications (Murray 1991).

In the present work a systematic study has been carried out on the properties of two Greek kaolin deposits having a different geological origin and their possible applications in industry are suggested.

2 GEOLOGICAL SETTING AND SAMPLE LOCATION

Two widely different kaolin deposits were studied a) from Leucogia area NE Greece and b) from Kos island, Aegean Sea. Figure 1 shows the locations of the different deposits.

2.1 Leucogia kaolins

The kaolin deposits of Leucogia area, are considered residual weathering products of coarsely crystalline and thinly bedded leucocratic amphibolite-facies gneisses and shist-gneisses (Fig. 2) (Michailidis & Tsirambides 1986). They extend over an area of about 20 km^2 and their thicknesses range from 1 to 50 m depending on the topographic relief. The kaolins consist mostly of kaolinite and halloysite in various proportions with an average total amount not exceeding 50% (Papoulis 2003). Mineral constituents vary in morphology (Fig. 3), while a gradual transition from fresh rock to kaolin is observed (Papoulis et al. 2004). Kaolinite predominates near the surface of the highly weathered gneisses, whereas deeper levels are progressively enriched in halloysite.



Fig. 1. Geographic position of Leucogia [■] and Kos Island [□].

2.2 Kos island kaolins

The kaolin occurrences of Kefalos, SW Kos Island, are products of hydrothermally altered rhyolitic rocks of Pliocene age (Boven et al. 1987). 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 0.5 km^2. The highly altered samples contain dickite and kaolinite with an average total amount of about 60% (Papoulis 2003). Kaolin occurrences of Asfendiou area, NE Kos, are products of hydrothermal alteration of a 700 m long, 50 m wide rhyolitic dyke. Relics of unaltered rhyolite are rarely found.

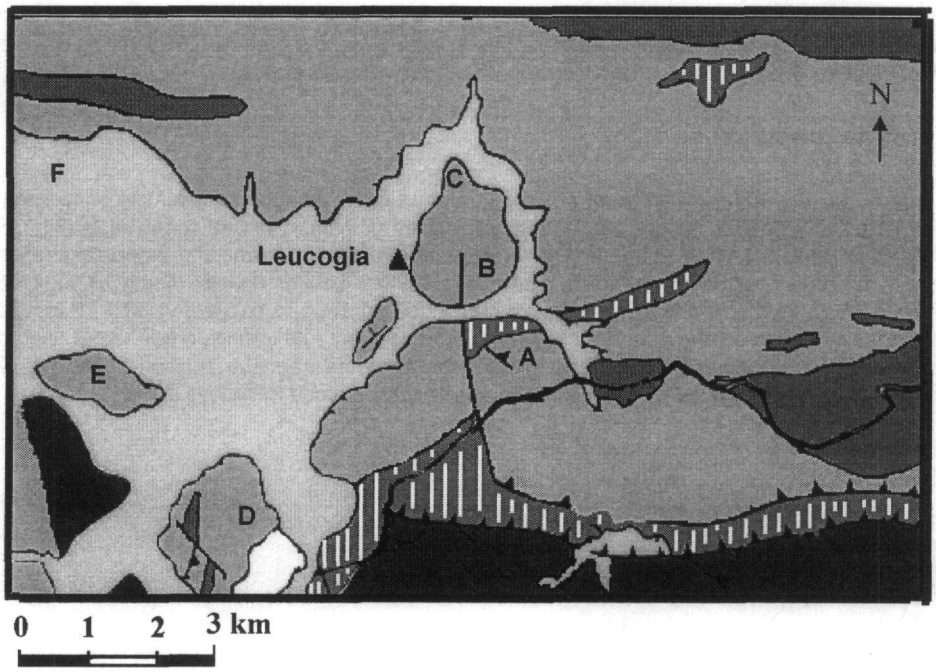


Fig. 2. Geological sketch map of Leucogia area (Chatzipanagis 1991).

A, B, C, D, E, F: Sample location

3 MATERIALS AND METHODS

3.1 Materials

Sixty samples were collected, across three vertical profiles, from fresh gneiss to the intensively kaolinized upper parts of the Leucogia area. The profiles are exposed in quarried deposits and the kaolin samples were collected after scraping the exposed surfaces.

Thirty samples from Kefalos and ten samples from the kaolinized rhyolitic dyke of Asfendiou Kos, were collected.

3.2 Methods

Diagnostic evaluation of the quality of kaolins include particle size analysis, cation exchange capacity, brightness and whiteness and Atterberg limit tests.

The CEC of kaolin samples was determined using the ammonium acetate NH_4COOH method described by Smith & Mitchell (1987). Average values were calculated and recorded for each sample analyzed.

Atterberg limit tests conducted are the liquid limit (LL) and plastic limit (PL). The plasticity index (PI) was calculated based on the arithmetic difference of the LL and PL of the kaolins. The LL and PL tests were carried out with a Cassagrande apparatus.

The particle size distribution of the whole kaolin samples was measured using a gravity sedimentation technique with Andearsen pipette.

Brightness is defined as the ratio, expressed as a percentage, of the radiation reflected by a body to that reflected by a perfectly reflecting ISO (International Standards Organization)-approved $BaSO_4$ Standard measured at an effective wavelength of 457 nm with a Care Zeiss photoelectric reflection photometer. Brightness is expressed as the difference between the percentage reflectance at 700 nm and 400 nm. Whiteness is the colour as seen by the eye. This value was quantified by taking reflectance measurements at 400 nm and 700 nm. Brightness and whiteness of the samples were determined by using a digital brightness meter (Color Tester LFM 1 Dr Lange type).

Kaolin texture and morphology of alteration minerals were examined at the Laboratory of Electron Microscopy and Microanalysis, University of Patras using a (JEOL 6300) Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with EDS and WDS systems. The SEM images were obtained from gold-coated fracture surfaces of bulk kaolin samples mounted on stubs.

4 RESULTS

4.1 Grain size distribution analysis

Grain size distribution analyses of 4 representative samples of Leucogia kaolins and 3 representative samples of Kos kaolins are given in Table 1.

The kaolin grain size analysis shows that Leucogia and Kos kaolins are mostly finer than 75 μm on average. The <2 μm fraction is on average 21% and 25% for the Leucogia and Kos kaolins respectively (Table 1). Thus Kos kaolins are relatively finer than Leucogia kaolins

4.2 Atterberg limits

Atterberg limit tests of 2 representative samples of Leucogia kaolins and 2 representative samples of Kos kaolins are given in Table 1.

Atterberg limit tests give an indication degree of plasticity from which an approximation of the kaolin viscosity and degree of crystallinity can be obtained. The LL, PL and PI values range between 20.53 and 35.22, 11.48 and 17.19 and 9.05 and 17.19, respectively (Table 1).

4.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Detailed SEM observations of samples from both areas revealed the morphology of kaolin minerals. Representative SEM micrographs of kaolin minerals from Leucogia and Kos island are given in Figs. 3-4.

In the Leucogia kaolin, halloysite and kaolinite exhibit different morphological forms and aggregations with the same rock sample (Fig 3a,b). In the Kos kaolin, book-type dickite forms after kaolinite and represents peak conditions of hydrothermal alteration. In this stage of kaolinization dickite forms tightly packed, unusually curved books (Fig 4a, b). These books show particularly dense packing so that a high magnification is necessary in order to distinguish dickite layers.

4.4 Cation Exchange Capacity (CEC)

The CEC values of 3 representative samples of Leucogia kaolins and 3 representative samples of Kos kaolins are given in Table 1.

Remarkable differences in CEC values between the two kaolinitic clays studied have been observed. The CEC values of samples from Leucogia area range between 3.8 meq/100 g in the less altered, containing mostly spheres and tubes of halloysite, to 8 meq/100g in the most altered samples (Table 1). In Kos, CEC values ranging between 2.2 meq/100 g in the less altered, kaolinite-rich sampes to 0.8 meq/100g in the most altered, dickite-rich samples, have been determined (Table 1).

4.5 Brightness and whiteness

The brightness and whiteness of 6 representative samples of Leucogia kaolins and 4 representative samples of Kos kaolins are given in Table 1.

Compared to Kos, the Leucogia kaolin shows relatively higher brightness and whiteness. Brightness of the Leucogia kaolin samples is in the range of 47.3 – 60.2% and whiteness is in the range of 61.7 – 77.3%. With the exception of the calcite-rich sample K47, brightness of the Kos kaolin samples is in the range of 40.7-48.3% and whiteness is in the range of 60.8-65.7%. In Leucogia, the lowest values of brightness and whiteness were measured in sample L44 characterized by the presence of platy halloysite.

5 DISCUSSION

Remarkable differences in CEC values between the two kaolinitic clays have been observed. The values obtained reflect the differences in clay mineralogy and the charactiristic kaolin mineral present (Figs. 3, 4). The presence of platy halloysite (Fig. 3a, b) in the most altered samples of Leucogia (Papoulis 2003; Papoulis et al. 2004) increases the CEC values of the Leucogia kaolins; kaolinite-rich samples from Kos exhibit higher CEC values than the most altered dickite-rich samples from the same area.

The LL, PL and PI values show that kaolin from both areas to be of medium plasticity. These properties are related to the CEC. According to the clay workability chart of Bain & Highly (1978), the studied samples fall in the category of kaolinitic clays that are suitable for brick making (fig. 5).

Examined in terms of the ternary diagram silica-alumina-other oxides of Fabri and Fiori (1985), most of the kaolin samples plot into the white stoneware field (Fig. 6, from Papoulis et al. 2004). No sample from the studied areas, however, is close to the field of pure kaolins, which include most of the products from UK, France and Germany.

The Leucogia kaolin shows relatively higher brightness and whiteness than Kos kaolin. These properties are influenced by the type of kaolinite polymorph present, their relative proportions and the Fe_2O_3 content of the samples (Fig. 7). The presence of dickite coupled with a high Fe_2O_3 content reduces brightness and whiteness. In kaolinite-rich samples both brightness and whiteness show negative correlation with Fe_2O_3. However, in samples which are relatively rich in platy halloysite, brightness and whiteness are closely related to the Fe_2O_3 content. This relationship is attributed to the chemical composition of platy halloysite, which is Fe-rich and "traps" most of the Fe_2O_3 content of the kaolins, thus reducing iron impurities. The obtained values of brightness and whiteness for samples of both areas are lower compared to the standard commercial kaolins for the paper and filler market. Brightness, however, can be improved by fine grinding and refinement.

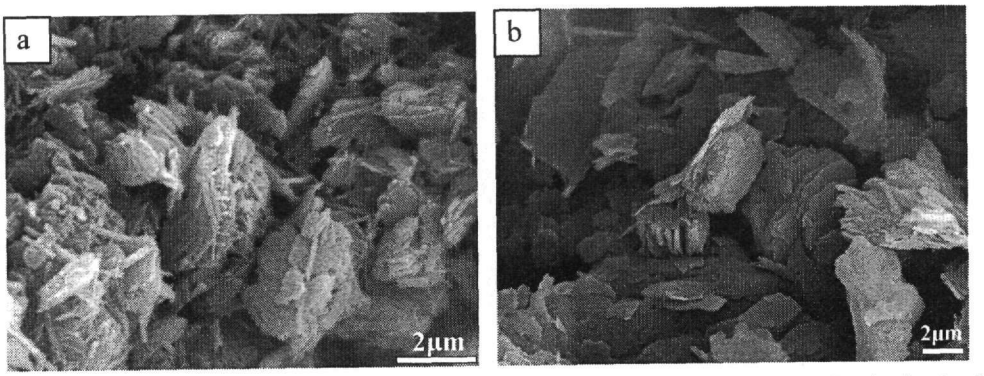


Fig. 3. SEM microphotographs showing tubular halloysite and interconnected tubes of halloysite forming felted planar masses of halloysite and poorly developed platy halloysite and kaolinite from Leucogia (a) and not well formed kaolinite books from Leucogia (b).

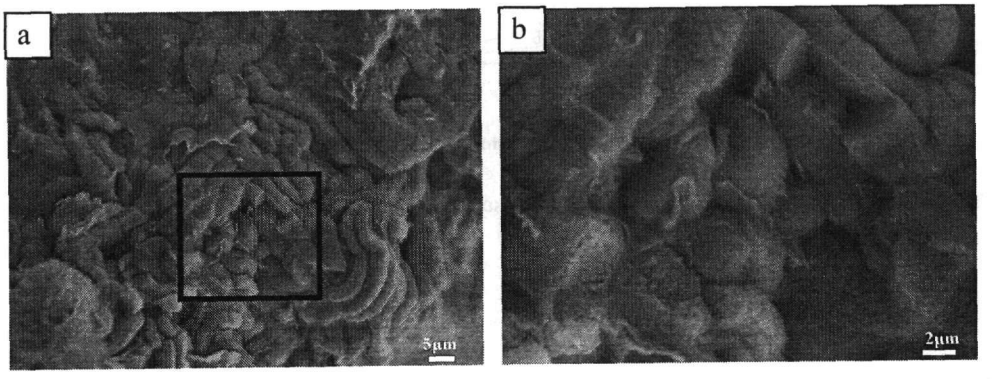


Fig. 4. SEM microphotographs showing curved, tightly – packed books of dickite (a) and magnification of the box in Fig. 4a from Kos island (b).

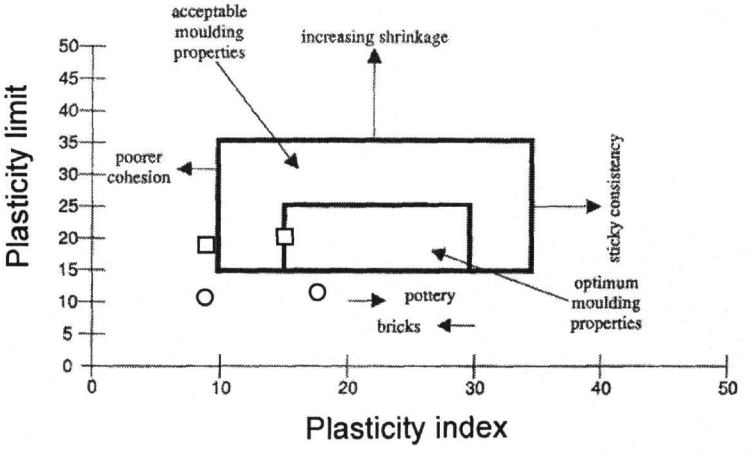


Fig. 5. Representative kaolin samples plotted on the clay workability chart of Bain & Highly (1978).
○: Samples from Leucogia, □: Samples from Kos.

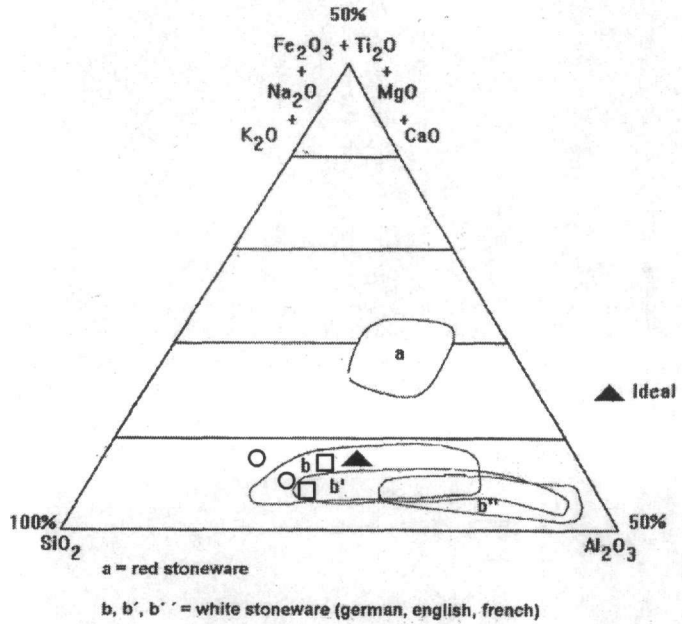


Fig. 6. Representative samples of Leucogia ( )and Kos kaolins ( )plotted in the ternary diagram silica – Alumina – other oxides of Fabri & Fiori (1985).

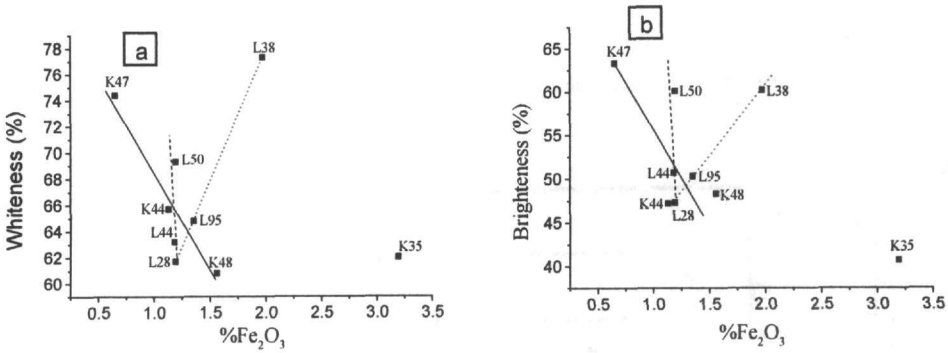


Fig. 7. Correlations between whiteness and $\%Fe_2O_3$ (a) and brightness and $\%Fe_2O_3$ (b).
Dot lines connect platy halloysite rich samples from Leucogia.
Dash lines connect kaolinite rich samples from Leucogia
Black lines connect kaolinite rich samples from Kos
K35 : dickite rich sample from Kos

Table 1. Basic physical and ceramic properties of Leucogia and Kos kaolins.

		PHYSICAL PROPERTIES				CERAMIC PROPERTIES			
Locality	Sample no	Grain – size %<2μm	Analysis %<75μm	Brightness	Whiteness	CEC	LL	PL	PI
Leucogia	L28	11	89	50.7	63.2	3.8			
	L34	23	77						
	L44	33	67	47.3	61.7	8.0	20.53	11.48	9.05
	L50	16	84	60.1	69.3				
	L38			60.2	77.3	7.0			
	L51			52.1	64.3				
	L95			50.3	64.8		28.70	11.51	17.19
		Mean	Mean						
		21	79						
Kos	K35	36	64	40.7	62.0	0.8	28.61	19.09	9.52
	K46	11	89						
	K48	27	73	48.3	60.8	1.4	35.22	15.08	15.08
	K44			47.2	65.7				
	K47			63.3	74.4				
	K9					2.2			
		Mean	Mean						
		25	75						

LL= Liquid limit, PL= Plasticity limit, PI = Plasticity index

6 CONCLUSIONS

The physical, chemical and mineralogical properties of Leucogia and Kos kaolins indicate that they are of low grade type. However, kaolin processing from the crude state can optimize some of these highly commercial properties.

The presence of platy halloysite in Leucogia kaolins "traps" most of the Fe_2O_3 content of the kaolins, reducing iron impurities and increases their CEC values, improving thus the kaolin quality significantly.

In the most altered samples of Kos dickite forms tightly packed, unusually curved books. The above morphology results in a decrease of the surface area along with CEC. The presence of dickite in Kos kaolins coupled with a high Fe_2O_3 content reduces brightness, whiteness and kaolin quality.

REFERENCES

Bain J.A. & Highly D.E. 1978. Regional appraisal of clay resources challenge to the clay mineralogist. In: Mortland M.M. & Farmer V.C. (eds), *Proc. Int. Clay Conference*, Elsevier, Amsterdam, 437-446.

Boven A., Brousse R., Dalabakis P. & Pasteels P. 1987. Geological and geo-chronological evidence on the evolution of Kos-Yali-Nisyros eruptive centers, Aegean arc, Greece. *Terra Cognita*, 328-329.

Chatzipanagis I. 1991. Geological structure of the broader area of Falakro mountain. Ph.D Thesis, Technical Univ. Athens, 170p.

Fabbri B. & Fiori C. 1985. Clays and complementary raw materials for stoneware tiles. *Mineralogica et Petrographica Acta*, 535-545.

Michailidis K. & Tsirambides A. 1986. The Kaolin deposits of Leucogia, NE Greece. *Clay Minerals*, 21, 417-426, (Note).

Murray H.H. 1991. Overview – Clay Mineral Applications. Appl. Clay Sci., 5, 379-395.

Murray H.H. & Keller W.D. 1993. Kaolins, kaolins and kaolins In: Murray H.H., Bundy, W.M. & Harvey, C.C., (eds), Kaolin Genesis and Utilization, The Clay Minerals Society, Boulder, CO.

Papoulis D., Tsolis-Katagas P. & Katagas C. 2004. Progressive stages in the formation of kaolinite from halloysite in the weathering of plagioclase. *Clays and Clay Minerals*, 52, 3, 275-286.

Papoulis D. 2003. Mineralogical study, kaolinitization processes and properties of kaolins from Leucogia Drama and Kos Island. Ph. D Thesis, Univ. Patras, 289p.

Smith B.F.L. & Mitchell B.D. 1987. Characterization of poorly ordered minerals by selective chemical methods. In: Wilson, M.J., (ed.) A handbook of determinative methods in Clay Mineralogy, 308p.

Γεωχημεία

Geochemistry

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΑ ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ ΚΙΡΚΗΣ, ΠΕΡΙΟΧΗ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥΠΟΛΗΣ

Αρίκας Κ.[1], Watzl V.[1], και Goetz D.[2]

[1] *Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universitaet Hamburg, Grindelallee 48, 20146, Hamburg, Germany, mi9a004@mineralogie.uni-hamburg.de*

[2] *Institut fuer Bodenkunde, Universitaet Hamburg, Allende-Platz 2, 20146, Hamburg, Germany, g.goetz@ifb.uni-hamburg.de*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα Μεταλλεία Κίρκης είχαν δραματικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά το σχετικά μικρό χρονικό διάστημα λειτουργίας τους μεταξύ 1975-80 και 1990-96. Τα εγκαταλελειμμένα τέλματα γύρω από το εργοστάσιο επεξεργασίας συνεχίζουν να είναι πηγή εκπομπής τοξικών μετάλλων. Σωροί ακατέργαστου μεταλλεύματος, συμπυκνώματος και χημικών αντιδραστηρίων (μεταξύ άλλων και πλήθος κατεστραμμένων βαρελιών κυανιούχου νατρίου) είναι επίσης εκτεθειμένα στα βρόχινα νερά. Όλα αυτά μεταφέρονται στον παρακείμενο μικρό ποταμό „Ειρήνη" που εκβάλλει μετά από 23 χιλιόμετρα στο Θρακικό Πέλαγος, στην ανατολική πλευρά της Αλεξανδρούπολης. Οι περιεκτικότητες των ιζημάτων του ποταμού Ειρήνης σε Pb, Cu, Zn, As και Cd είναι αντίστοιχα έως 1.140, 50, 290, 100 και 690 φορές υψηλότερες από τα επιτρεπτά όρια.

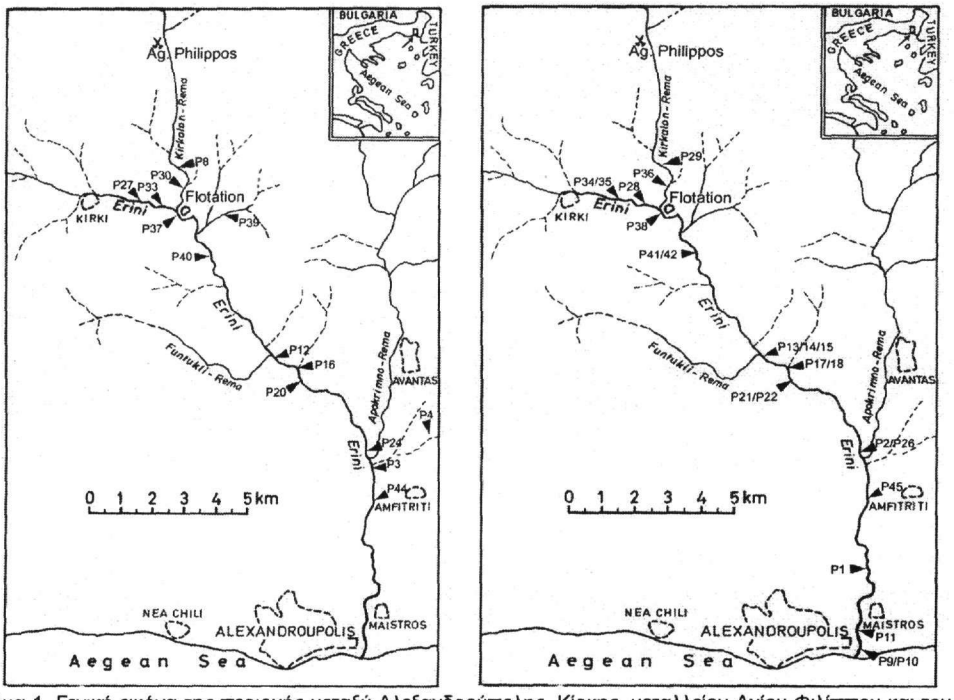
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το μεταλλείο «Άγιος Φίλιππος», που βρίσκεται 9 χιλιόμετρα βορειοανατολικά, και το εργοστάσιο της επεξεργασίας των μεταλλευμάτων, 3 χιλιόμετρα ανατολικά της Κίρκης (Σχ. 1), έχουν μεγάλη ιστορία ωστόσο η μελέτη αυτή περιορίζεται στην περιβαλλοντική καταστροφή που προκλήθηκε από τη μικρή «Εταιρεία Κυπριάδη» κατά τις πενταετίες 1975-80 και 1990-96.

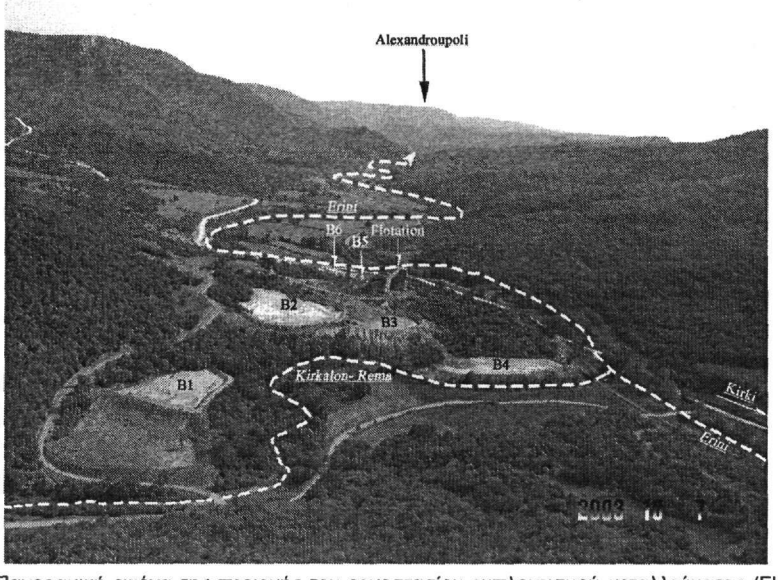
Η ληστρική υπόγεια εξόρυξη στο μεταλλείο Αγίου Φιλίππου οδήγησε το καλοκαίρι του 1977 σε μοιραία κατακρήμνιση του κεντρικού κόμβου των στοών, ενώ η εν συνεχεία απελπισμένη προσπάθεια επιφανειακής εξόρυξης οδήγησε με ανεξέλεγκτες εκσκαφές και συσσωρεύσεις μεταλλοφόρων μπαζών σε μια δραματική παραμόρφωση του φυσικού τοπίου. Όλα αυτά καταλαμβάνουν στον Άγιο Φίλιππο μια περιοχή περίπου 20.000 τετρ. μέτρων, ελεύθερη στις διαβρωτικές διεργασίες των ανέμων (μεταφορά τοξικής σκόνης) και των βρόχινων νερών, με επακόλουθες καταστροφικές επιπτώσεις την όξινη απορροή και την εκπομπή τοξικών μετάλλων όπως: μόλυβδο, ψευδάργυρο, χαλκό, κάδμιο, αρσενικό, βισμούθιο κ.ά. Τα υλικά αυτά και τα υπόγεια τοξικά νερά του μεταλλείου καταλήγουν στο Κιρκάλον Ρέμα (Σχ. 1), το οποίο εκβάλλει πλησίον του εργοστασίου στον ποταμό Ειρήνη.

Χειρότερη όμως ακόμη πηγή τοξικών μετάλλων και άκρως επικίνδυνων δηλητηρίων για την υγεία και τη ζωή ανθρώπων και ζώων, είναι αυτή που βρίσκεται στους χώρους του εργοστασίου εμπλουτισμού του μεταλλεύματος, 3 χιλιόμετρα ανατολικά της Κίρκης, δίπλα στη σιδηροδρομική γραμμή και το μικρό ποταμό Ειρήνη, που εκβάλλει μετά από διαδρομή 23 χιλιομέτρων στο Θρακικό Πέλαγος, στα ανατολικά της Αλεξανδρούπολης. Το μετάλλευμα μεταφερόταν εκεί από τον Άγιο Φίλιππο με εναέριο σιδηρόδρομο και αργότερα με φορτηγά οχήματα για εμπλουτισμό με τη μέθοδο της επίπλευσης. Στις διεργασίες εμπλουτισμού χρησιμοποιήθηκαν διάφορα, εν μέρει άκρως τοξικά χημικά αντιδραστήρια, όπως οι λεγόμενες «ξανθάτες» (οργανικές θειικές ενώσεις), καυστική σόδα, θειούχο νάτριο, το θανατηφόρο κυανιούχο νάτριο κ.ά.

Στην πρώτη περίοδο των εργασιών (1975-80) ο πολτός των μεταλλοφόρων αποβλήτων του εργοστασίου με τα συνοδεύοντα χημικά αντιδραστήρια διοχετεύονταν σε έναν επίπεδο χώρο περίπου 200 μέτρα νοτιοανατολικά του εργοστασίου, δίπλα στον ποταμό Ειρήνη. Παρατηρήθηκαν



Σχήμα 1. Γενική εικόνα της περιοχής μεταξύ Αλεξανδρούπολης, Κίρκης, μεταλλείου Αγίου Φιλίππου και του εργοστασίου επεξεργασίας του μεταλλεύματος (Flotation). Θέσεις δειγματοληψίας κατά μήκος του ποταμού Ειρήνης και του Κιρκάλον Ρέματος. Αριστερά δειγματοληψία ιζήματος μέσα στον ποταμό/ρέμα (P=θέση δείγματος) και δεξιά σε τομές εδαφών των παράπλευρων αναβαθμίδων (P=θέση τομής εδάφους, με δύο ή τρία ψηφία τομές εδάφους και στη $2^{η}$ ή και $3^{η}$ αναβαθμίδα).



Σχήμα 2. Πανοραμική εικόνα της περιοχής του εργοστασίου εμπλουτισμού μεταλλεύματος (Flotation). B1-B6: Λεκάνες τελμάτων 1 έως 6. Οι διακεκομμένες άσπρες γραμμές δείχνουν τη ροή του Κιρκάλον Ρέματος και του ποταμού Ειρήνης. Οι λεκάνες 5 (αριστερά από το εργοστάσιο) και 6 (δίπλα στον ποταμό Ειρήνη) δεν είναι ευδιάκριτες στην εικόνα αυτή (φωτογράφηση από το λόφο „Τίγρης", από βορειοδυτικά προς νοτιοανατολικά).

μάλιστα υπολείμματα καναλιού που προφανώς κατασκευάστηκε για διευκόλυνση της ροής του πολτού στο ποτάμι.

Στη δεύτερη περίοδο της δραστηριότητας του «συγκροτήματος Κυπριάδη» (1990-96) ο πολτός των αποβλήτων διοχετεύονταν σε μικρές, πρόχειρα κατασκευασμένες «λεκάνες» διαμέτρου περίπου 50 μέχρι 100 μέτρων (Σχ. 2). Συνολικά υπάρχουν έξι τέτοιες λεκάνες μεταλλευτικών αποβλήτων. Τα τοιχώματα των λεκανών αποτελούνται από το αυτόχθονο υλικό της αναχωμάτωσης. Για τη στεγανότητά τους δεν έγινε καν η στοιχειωδέστερη λήψη μέτρων, όπως η χρήση στεγανών αργιλικών υλικών, πλαστικής μεμβράνης ή άλλων. Πρέπει να σημειωθεί ότι η περιοχή αποτελείται από κροκαλοπαγή πετρώματα με χαλαρή αδροκοκκώδη ψαμμιτική συνδετική ύλη. Δηλαδή δεν υφίσταται στεγανότητα των τοιχωμάτων και του πυθμένα των λεκανών.

Τα τοιχώματα τριών λεκανών στην εξωτερική τους πλευρά πέφτουν με μεγάλη κλίση προς το Κιρκάλον Ρέμα (Σχ. 2) και παρουσιάζουν εμφανείς αυλακώσεις διάβρωσης και άλλα αδύναμα σημεία που διευκολύνουν τη διαρροή των μεταλλοφόρων τοξικών αποβλήτων. Επίσης παρατηρήθηκαν θραύσεις (Σχ. 5) και ολισθήσεις (Σχ. 6) των τοιχωμάτων και τελμάτων.

Μετά την τελική παύση της μεταλλευτικής δραστηριότητας εγκαταλείφθηκαν στο εργοστάσιο και στους γύρω χώρους μεγάλες ποσότητες των παραπάνω αναφερόμενων επικίνδυνων χημικών αντιδραστηρίων, χωρίς να ληφθούν οποιαδήποτε στοιχειώδη μέτρα ασφάλειας, έτσι ώστε όλα αυτά τα υλικά να είναι προσιτά σε οποιονδήποτε έρθει σε επαφή μαζί τους διακινδυνεύοντας την υγεία και τη ζωή του. Στο εσωτερικό του εργοστασίου (οι καταστραμμένες πόρτες επιτρέπουν ελεύθερη είσοδο) διαπιστώθηκε πληθώρα αποσαθρωμένων βαρελιών κυανιούχου νατρίου (NaCN), πλαστικών σάκων θειούχου νατρίου και άλλων χημικών αντιδραστηρίων, τα οποία εν μέρει είναι χυμένα στα πατώματα του εργοστασίου. Δραματική είναι επίσης και η κατάσταση στους γύρω εξωτερικούς χώρους και σε μία „αποθήκη" πλησίον του εργοστασίου.

Η επικρατούσα αυτή κατάσταση έγινε αφορμή για την εκπόνηση δύο μελετών από επιστημονική ομάδα εργασίας των Ινστιτούτων Ορυκτολογίας-Πετρογραφίας και Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Αμβούργου Γερμανίας Στα πλαίσια της πρώτης μελέτης αναλύθηκαν τα ιζήματα κατά μήκος του ποταμού Ειρήνης μέχρι την εκβολή του στο Θρακικό Πέλαγος. Συγκεκριμένα αναλύθηκαν 70 δείγματα από τα ιζήματα του ποταμού (χαλαρά ιζήματα) και των παράπλευρων αναβαθμίδων (Σχ. 1). Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής αποτελούν το επίκεντρο της παρούσας ανακοίνωσης. Συμπληρωματικά αναφέρονται και ορισμένα στοιχεία από την τρέχουσα ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη των μεταλλευτικών τελμάτων, συμπυκνωμάτων και διαφόρων επιφανειακών δειγμάτων της περιοχής του εργοστασίου.

2 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑ ΚΑΙ ΤΑ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΑ ΤΕΛΜΑΤΑ

Στον Πίνακα 1 παρατίθεται η ορυκτολογική σύσταση του πολυμεταλλικού κοιτάσματος του Αγίου Φιλίππου και διασαφινίζει ποια μεταλλικά ορυκτά και τοξικά χημικά στοιχεία μεταφέρονται από το μεταλλείο στο Κιρκάλον Ρέμα και από τα μεταλλευτικά τέλματα του εργοστασίου μέχρι την Αλεξανδρούπολη στο Θρακικό Πέλαγος.

Πίν. 1. Τα μεταλλικά ορυκτά του κοιτάσματος Αγίου Φιλίππου (κατά Δήμου 1987)

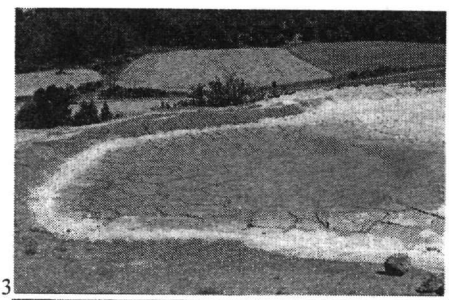
Κύρια μεταλλικά ορυκτά		Δευτερεύοντα μεταλλικά ορυκτά	
σιδηροπυρίτης	FeS_2	κοστερίτης	Cu_2ZnSnS_4
σφαλερίτης	ZnS	χαλκοπυρίτης	$CuFeS_2$
βουρτσίτης	ZnS	μαρκασίτης	FeS_2
γαληνίτης	PbS	βισμουθινίτης	Bi_2S_3
κιρκιήτης	$Pb_{10}Bi_3As_3S_{19}$	κοζαλίτης	$PbBi_2S_5$
ιορδανίτης	$Pb_{14}As_6S_{23}$	εναργίτης	Cu_3AsS_4
Bi-ιορδανίτης	$Pb_{14}BiAs_5S_{23}$	λουζονίτης	Cu_3SbS_4
τενναντίτης	$Cu_{12}As_4S_{13}$	σελιγμαννίτης	$CuPbAsS_3$

Ο Πίνακας 1 περιέχει αριστερά τα κύρια και δεξιά τα δευτερεύοντα μεταλλικά ορυκτά του κοιτάσματος Αγίου Φιλίππου. Από τα ορυκτά αυτά πηγάζουν τα εξής, εν μέρει υπερτοξικά χημικά στοιχεία: Fe, Zn, Pb, Cu, As, Cd, Sb, Bi και φυσικά άφθονο θείο (S). Πρέπει να σημειωθεί ότι το αρσενι-

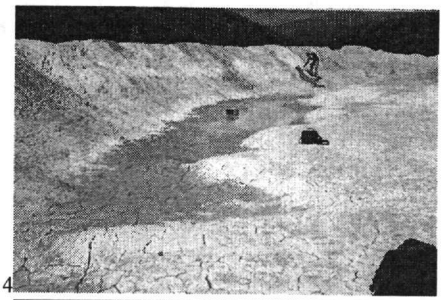
κό (As) συμμετέχει σε πολλά μεταλλικά ορυκτά και ανήκει έτσι μαζί με τον ψευδάργυρο, μόλυβδο και χαλκό στα κύρια χημικά στοιχεία του κοιτάσματος και των μεταλλευτικών συμπυκνωμάτων και τελμάτων. Αναλύσεις που έγιναν από τον Skarpelis (1995) κατά τη διάρκεια λειτουργίας του εργοστασίου εμπλουτισμού, έδειξαν μάλιστα σε ένα χαλκούχο συμπύκνωμα μέχρι 11,3 (!) % κ.β αρσενικό. Το δεύτερο υπερτοξικό στοιχείο, το κάδμιο (Cd), συμμετέχει στο χημισμό των κύριων μεταλλικών ορυκτών, του σφαλερίτη και ιδιαίτερα του βουρτσίτη. Από βιβλιογραφικά δεδομένα διαφόρων μεταλλοφοριών της Θράκης προκύπτουν περιεκτικότητες σφαλερίτη σε κάδμιο συνήθως μέχρι και πάνω από 0,5 % κ.β. Το κάδμιο ανέρχεται στον βουρτσίτη του Αγίου Φιλίππου κατά Arikas (1981) μέχρι 1,3 % κ.β. και στο συμπύκνωμα ψευδαργύρου του εργοστασίου εμπλουτισμού κατά Skarpelis (1995) μέχρι 5.400 mg/kg = 0,54 % κ.β.

Τα τέλματα είναι πλούσια σε μέταλλα διότι το κοίτασμα του Αγίου Φιλίππου είναι πολυμεταλλικό (Πιν. 1) και γι' αυτό προβληματικό και δυσκατέργαστο και επιπλέον η τεχνολογία εμπλουτισμού του μεταλλεύματος με τη μέθοδο της επίπλευσης ήταν χαμηλού επιπέδου με αποτέλεσμα να διοχετεύονται σχετικά μεγάλες ποσότητες μεταλλεύματος στα τέλματα. Εκείνο που έχει ιδιαίτερη σημασία είναι ότι από τη διάβρωση και εξαλλοίωση των τελμάτων σχηματίζονται λευκά θειικά ορυκτά άλατα (Σχ. 3) της ομάδας αλοτριχίτη-διετριχίτη (Halotrichite-Dietrichite) (Fe,Mn,Zn,...) $Al_2[SO_4]_4 \cdot 22H_2O$ και ροζενίτη-μποϋλεΐτη (Rozenite-Boyleite): (Zn,Fe,Mn,....)$[SO_4] \cdot 4H_2O$, τα οποία δεσμεύουν μεγάλες ποσότητες χαλκού (Cu), μολύβδου (Pb) και ιδιαίτερα ψευδαργύρου (Zn) και καδμίου (Cd). Ο Πίνακας 2 δείχνει τη χημική σύσταση δύο δειγμάτων των εν λόγω λευκών θειικών ορυκτών αλάτων από την επιφάνεια μιας λεκάνης τελμάτων και ενός σωρού συμπυκνώματος (πολυάριθμες αναλύσεις τελμάτων της νέας μελέτης θα ανακοινωθούν σύντομα).

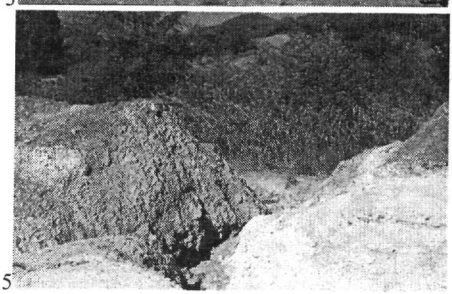
Τα ορυκτά αυτά άλατα σε περιόοδους υγρασίας αναδύονται και συγκεντρώνονται στην επιφάνεια και δημιουργούν σε περιόδους ξηρασίας ένα εντυπωσιακό ξασπρισμένο τοπίο (Σχ. 4). Πρέπει να σημειωθεί ότι τα θειικά αυτά προϊόντα είναι ευδιάλυτα στο νερό, γεγονός που έχει δραματικές επιπτώσεις στην εκπομπή τοξικών μετάλλων από το ξέπλυμα των βρόχινων νερών ενώπιον των εκπληκτικά υψηλών τιμών που δείχνει ο Πίνακας 2. Θραύσεις και ολισθήσεις των τοιχωμάτων και τελμάτων των λεκανών (Σχ. 5 και 6) επιδεινώνουν βέβαια τη δραματική αυτή κατάσταση.



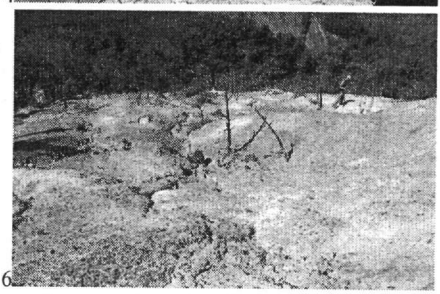
3



4



5



6

Σχήμα 3. Λευκά θειικά ορυκτά άλατα στην αποστεγνωμένη περιφέρεια λιμνάζοντος νερού στη λεκάνη τελμάτων 3. (φωτογράφηση: Μάϊος 2001).

Σχήμα 4. Λεκάνη τελμάτων 4 με εντυπωσιακά ξασπρισμένη επιφάνεια από τα θειικά ορυκτά άλατα σε περίοδο ξηρασίας (φωτογράφηση: Σεπτέμβριος 2003).

Σχήμα 5. Θραύση τοιχώματος της λεκάνης τελμάτων 4, δίπλα στο Κιρκάλον Ρέμα (φωτογράφηση: Σεπτέμβριος 2003).

Σχήμα 6. Ολίσθηση των τελμάτων της λεκάνης 3 προς το Κιρκάλον Ρέμα. Χαρακτηριστική είναι και εδώ ή ξασπρισμένη επιφάνειά τους (φωτογράφηση: Σεπτέμβριος 2003).

Πίνακας 2. Χημικές αναλύσεις θειικών ορυκτών αλάτων (mg/kg). B4-35: από την επιφάνεια της λεκάνης 4 (κυρίως αλοτριχίτης και ροζενίτης), K8a: από την επιφάνεια μεταλλευτικού συμπυκνώματος (κυρίως μποϋλεΐτης)

Δείγμα	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu	As	Cd
B4-35	15.790	36.830	1.380	182.360	2.050	30	2.253
K8a	20.820	1.197	23.950	254.860	2.460	410	2.550

3 Η ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΟΞΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ ΕΙΡΗΝΗ

Συνολικά έγιναν πάνω από 70 αναλύσεις σε κύρια στοιχεία και σε πολλά ιχνοστοιχεία στο Ινστιτούτο Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Αμβούργο με τις μεθόδους ICP - AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emision Spectometry) και AAS (Atomic Absorption Spectrometry). Στη σύντομη όμως αυτή έκθεση οι παρακάτω πίνακες παρουσιάζουν μόνο τα μεταλλικά στοιχεία τα οποία θεωρούνται τοξικά: Pb, Zn, Cu, As, Cd, Ga, Co, Cr και Ni. Από αυτά τα στοιχεία τα τελευταία τέσσερα δεν έχουν μεγάλη γεωχημική σημασία στα κοιτάσματα του Αγίου Φιλίππου και της ευρύτερης περιοχής και όπως αναμένεται οι περιεκτικότητες τους (Πίν. 4 έως 7) στα περισσότερα δείγματα κυμαίνονται γύρω από τα επιτρεπτά όρια. Για λόγους συντομίας λοιπόν δεν θα γίνουν άλλα σχόλια σχετικά με τα στοιχεία αυτά.

Παρακάτω συγκρίνονται οι τιμές των μετάλλων Pb, Zn, Cu, As και Cd με τις επιτρεπτές οριακές τιμές (οριακά στάνταρ) που καθορίστηκαν βάση βιβλιογραφικών δεδομένων και κυρίως βάση 7 αναλύσεων από το μη επιβαρυμένο τμήμα του ποταμού Ειρήνης (Watzl 1998), 1 – 2 χιλιόμετρα ανατολικά της Κίρκης (Πιν. 3), από τις οποίες προκύπτουν τα εξής οριακά στάνταρ: Pb 20 mg/kg, Zn 73 mg/kg, Cu 21 mg/kg, As 17 mg/kg και Cd 0,2 mg/kg.

Στα χαλαρά ιζήματα του ποταμού (Πιν. 4) οι περιεκτικότητες του ψευδαργύρου είναι έως 85, του μολύβδου έως 40, του χαλκού έως 8 και του αρσενικού έως 3 φορές υψηλότερες των οριακών στάνταρ. Με περιεκτικότητες 50 έως 100 φορές υψηλότερες από την προτεινόμενη οριακή τιμή πρωτεύει ουσιαστικά το κάδμιο στην επιβάρυνση των ιζημάτων αυτών. Οι τιμές των τοξικών αυτών μετάλλων διπλασιάζονται ή τριπλασιάζονται στο αργιλικό κλάσμα των ίδιων δειγμάτων (Πιν. 5). Οι ιδιαίτερα υψηλές αυτές περιεκτικότητες στο αργιλικό κλάσμα των ιζημάτων έχουν ιδιάζουσα σημασία εάν ληφθεί υπόψη ότι τα λεπτόκοκκα αυτά υλικά αιωρούνται, κινούνται και μεταναστεύουν ευκολότερα στο νερό του ποταμού.

Ορισμένα από τα μέταλλα αυτά παρουσιάζουν στα ιζήματα της παράπλευρης 1^{ης} αναβαθμίδας του ποταμού εκπληκτικά υψηλές τιμές (Πιν. 6). Ειδικά ο μόλυβδος απαντάται σε υψηλές ποσότητες που ανέρχονται σε 9.000 mg/kg. Σε μία περίπτωση φτάνει τα 22.830(!) mg/kg (=2.3 % κ.β.), δηλαδή τα περιθώρια κοιτάσματος. Στο αργιλικό κλάσμα (Πιν. 7) ενός άλλου δείγματος μετρήθηκαν μάλιστα 37800(!!) mg/kg (=3.8% κ.β.). Οι παραπάνω αναφερόμενες τρεις τιμές του μολύβδου είναι αντίστοιχα 450, 1.140, και 1.890 φορές υψηλότερες της προτεινόμενης οριακής τιμής.

Πίν. 3. Περιεκτικότητες μη επιβαρυμένων εδαφών και ιζημάτων (mg/kg). A1-A2: κατώτερες – ανώτερες και A-3: μέσες τιμές από 7 αναλύσεις ιζημάτων από το μη επιβαρυμένο τμήμα του ποταμού Ειρήνης μεταξύ Κίρκης και του σημείου εκβολής του Κιρκάλον Ρέματος που χρησιμοποιήθηκαν σαν οριακά „στάνταρ" στην παρούσα εργασία. B: οριακά „στάνταρ" μη επιβαρυμένων αργιλικών ιζημάτων κατά TUREKIAN & WEDEPOHL (1961).

	Pb	Zn	Cu	As	Cd	Ga	Co	Cr	Ni
A1 - A2	14-30	59-93	18-25	14-21	0,1-0,3	14-17	29-76	63-82	29-42
A3	20	73	21	17	0,2	16	40	68	35
B	20	95	45	13	0,3	-	-	-	68

Το αρσενικό είναι το δεύτερο χημικό στοιχείο με πολύ υψηλές περιεκτικότητες στο έδαφος της πρώτης αναβαθμίδας. Στα ολικά δείγματα κυμαίνεται συχνά μεταξύ 50 και 310 mg/kg (3-18 φορές υψηλότερες τιμές του οριακού στάνταρ) και σε ένα δείγμα ανέρχεται στα 1.700(!!) mg/kg (100 φορές υψηλότερη τιμή του οριακού στάνταρ). Στο αργιλικό κλάσμα απαντώνται συχνότερα οι περιεκτικότητες άνω των 100 mg/kg και ανέρχονται μέχρι 1.020(!!) mg/kg.

Πίνακας 4. Χημικές αναλύσεις των χαλαρών ιζημάτων του ποταμού Ειρήνης και του Κιρκάλον-Ρέματος (Pf 8+3). Για τους παρακάτω πίνακες σημαίνουν: P = θέση / τομή δειγματοληψίας, βλ. Σχ. 1), Sa = δείγμα, De = βάθος δείγματος (cm) σε τομή εδάφους, km = απόσταση από την εκβολή του ποταμού Ειρήνη στη θάλασσα ανατολικά της Αλεξανδρούπολης. Οι περιεκτικότητες των χημικών στοιχείων εκφράζονται σε mg/kg.

P	Sa	km	Pb	Zn	Cu	As	Cd	Ga	Co	Cr	Ni
44	72	7,0	134,9	1204,1	43,4	27,9	17,8	12,5	44,5	55,6	36,1
3	5	8,0	423,6	1749,7	76,1	58,3	14,6	16,5	39,7	44,9	32,2
24	37	13,0	563,6	2146,9	105,1	51,8	26,2	21,9	39,3	45,6	34,5
20	32	16,0	505,2	2262,2	87,7	34,8	31,0	19,7	40,3	42,5	34,4
16	25	17,0	779,9	3114,4	110,7	57,9	42,0	20,1	42,8	54,4	40,9
12	20	18,0	585,8	3318,7	93,8	42,1	30,1	16,8	48,6	40,8	35,5
40	65	21,5	307,4	2615,2	75,7	35,7	20,6	20,0	63,4	37,3	37,8
37	58	23,0	439,2	5126,3	147,2	39,9	37,1	21,9	47,8	49,7	65,2
30	46	23,5	647,5	6209,9	170,9	53,2	47,2	20,2	46.5	48.4	82,4
8	11	24,0	178,3	5518,0	113,9	34,3	39,4	23,7	44,1	63,0	72,2

Πίνακας 5. Χημικές αναλύσεις του αργιλικού κλάσματος (κοκκίωση <65 μm) από τα ίδια δείγματα που αναφέρει ο παραπάνω Πιν. 5.

P	Sa	Km	Pb	Zn	Cu	As	Cd	Ga	Co	Cr	Ni
44	72	7,0	244,4	3008,5	69,7	18,9	63,2	n.d.	14,9	68,7	64,3
3	5	8,0	8499,9	5335,4	142,5	46,0	70,6	n.d.	17,6	70,1	63,4
24	37	13,0	1488,5	5115,1	218,1	71,5	76,0	n.d.	23,8	60,3	68,3
20	32	16,0	1380,6	6965,0	220,8	57,9	73,7	n.d.	28,9	91,2	79,5
16	25	17,0	2411,7	6507,6	287,5	62,2	55,2	n.d.	15,4	74,4	53,4
12	20	18,0	2642,2	11419,9	359,7	93,4	97,6	n.d.	32,7	88,2	96,5
40	65	21,5	694,5	6127,6	184,9	47,1	44,9	n.d.	20,3	84,0	80,3
37	58	23,0	1321,7	11770,6	339,8	81,3	92,8	n.d.	31,7	89,3	117,3
30	46	23,5	2271,6	15276,7	359,9	112,4	138,1	n.d.	30,7	71,3	143,6
8	11	24,0	267,4	21550,1	468,2	31,7	117,3	n.d.	29,2	76,4	179,9

Πίνακας 6. Χημικές αναλύσεις των εδαφών της 1ης αναβαθμίδας του ποταμού Ειρήνη. Θέσεις των τομών (P), βλ. Σχ. 1). * Πρόσθετη ανάλυση του αργιλικού κλάσματος, βλ. Πίν 7.

P	Sa	De	km	Pb	Zn	Cu	As	Cd	Ga	Co	Cr	Ni
9	14	0-30	0,3	131,2	265,3	75,4	28,2	0,7	14,1	24,0	65,7	41,1
*9	13	30-70	0,3	21,1	75,4	15,5	13,4	0,2	15,9	34,7	62,0	33,1
11	19	0-20	0,5	291,2	617,1	43,4	32,6	5,3	16,7	25,1	65,4	46,0
*11	18	20-45	0,5	128,6	272,3	23,0	25,4	3,1	12,4	39,2	42,3	24,7
*11	17	45-80	0,5	743,6	1441,1	137,6	66,7	16,8	20,4	27,9	69,4	49,1
1	2	0-35	3,0	184,9	513,5	34,3	26,0	5,2	16,5	28,8	68,4	41,2
*1	1	35-40	3,0	44,7	138,3	19,8	24,1	1,0	14,7	31,9	57,7	41,4
22	4	0-10	10,0	617,4	2200,6	81,5	48,0	15,2	19,9	44,4	51,7	33,4
2	3	10-25	10,0	719,4	2102,1	99,6	36,5	23,4	19,2	46,5	51,7	33,2
21	33	0-05	16,0	716,7	2050,2	84,6	38,6	32,7	24,6	48,4	56,6	33,7
17	26	0-15	17,0	779,9	3114,4	110,6	51,9	38,7	20,4	42,8	54,4	40,9
*17	27	15-60	17,0	975,2	2482,8	126,4	62,5	24,3	21,1	39,8	57,6	33,5
*17	28	60-80	17,0	9479,9	4482,6	294,5	309,6	38,0	43,6	22,1	63,8	19,1
13	22	0-15	18,0	4376,6	6044,2	298,2	196,3	51,7	32,6	38,5	55,3	40,6
13	21	15-35	18,0	47,4	153,3	18,5	20,7	0,7	17,8	37,4	62,8	26,8
41	67	0-10	21,5	953,7	1769,5	85,3	42,5	19,6	26,0	36,3	48,2	30,6
41	66	11-25	21,5	2091,7	835,5	192,0	124,1	6,2	31,3	31,2	59,2	21,7
*38	63	0-15	23,0	1892,7	1131,9	198,8	68,5	11,0	30,5	34,7	62,4	29,9
*38	62	15-55	23,0	22828,3	2653,8	757,0	1697,0	19,6	129,5	29,6	122,0	8,1
*38	61	55-65	23,0	645,1	1335,6	156,2	68,0	8,3	26,4	42,8	59,1	35,6
*38	60	65-75	23,0	7754,4	1335,5	126,7	198,1	13,6	67,2	14,2	128,7	18,3
*38	59	75-95	23,0	505,4	3220,6	90,5	47,4	31,2	24,7	50,0	59,1	50,1

Πίνακας 7. Χημικές αναλύσεις του αργιλικού κλάσματος (κοκκίωση <65μm) από δείγματα ορισμένων τομών (στον Πίνακα 6 με *) της πρώτης αναβαθμίδας

P	Sa	De	km	Pb	Zn	Cu	As	Cd	Ga	Co	Cr	Ni
9	13	30-70	0,3	26,9	102,8	39,8	25,9	0,3	n.d.	21,0	100,1	68,9
11	18	20-45	0,5	728,8	1155,2	106,1	44,0	13,0	n.d.	18,4	106,6	71,8
11	17	45-80	0,5	1666,9	2300,9	200,6	102,9	29,5	n.d.	17,3	96,9	76,2
1	1	35-40	3,0	619,7	675,7	60,1	27,4	8,8	n.d.	18,2	101,8	72,7
17	27	15-60	17,0	1909,3	4110,3	199,6	108,7	75,4	n.d.	17,5	85,9	57,2
17	28	60-80	17,0	37800,5	3505,3	1029,0	579,2	26,4	n.d.	6,1	101,9	22,4
38	62	15-55	23,0	22594,8	2127,7	845,5	1023,9	10,6	n.d.	12,2	154,5	9,8
38	61	55-65	23,0	3135,3	2304,4	499,1	105,0	10,0	n.d.	40,0	107,4	54,5
38	60	65-75	23,0	9741,3	1271,5	123,6	237,7	7,6	n.d.	12,4	150,7	12,3
38	59	75-95	23,0	2177,0	9471,4	298,7	133,3	133,1	n.d.	34,5	123,8	131,7

Οι περιεκτικότητες του χαλκού είναι στην πρώτη αναβαθμίδα σε γενικές γραμμές επίσης υψηλότερες από αυτές των ιζημάτων μέσα στον ποταμό και παρουσιάζουν σαν ακραίες τιμές στο ολικό δείγμα 760 mg/kg (35 φορές υψηλότερες του οριακού στάνταρ) και στο αργιλικό κλάσμα 1030 mg/kg. Ο ψευδάργυρος και το κάδμιο παραμένουν σε γενικές γραμμές στα ίδια επίπεδα, όπως και στα προαναφερθέντα χαλαρά ιζήματα του ποταμού.

Για λόγους χώρου παραλείπονται εδώ οι χημικές αναλύσεις των δειγμάτων της $2^{ης}$ και $3^{ης}$ αναβαθμίδας. Εδώ παρατηρείται γενικά αισθητή πτώση των περιεκτικοτήτων σε τοξικά μέταλλα. Στα περισσότερα όμως δείγματα οι τιμές των προαναφερθέντων μετάλλων είναι 2 έως 6 και στο κάδμιο έως 20 φορές υψηλότερες των οριακών στάνταρ.

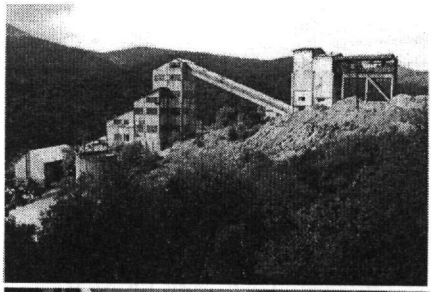
4 Η ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΣΤΟΥΣ ΧΩΡΟΥΣ ΤΟΥ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟΥ

Η άθλια και άκρως επικίνδυνη κατάσταση που επικρατεί στο εργοστάσιο και στη γύρω περιοχή δείχνουν όχι μόνο την ανεύθυνη διαχείριση του έργου από τον μεταλλειοκτήτη, αλλά και την αδυναμία της πολιτείας να ασκήσει τον απαιτούμενο έλεγχο και να διαφυλάξει το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία.

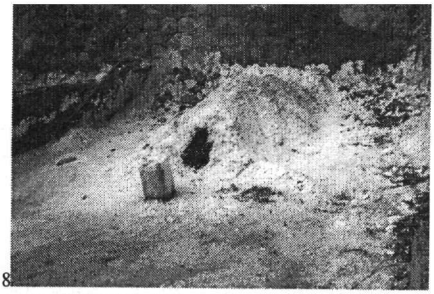
Το εργοστάσιο και οι λεκάνες των τελμάτων βρίσκονται σε σχετικά υψηλό μορφολογικό επίπεδο και τα τοξικά προϊόντα που ξεπλένονται από τα βρόχινα νερά καταλήγουν αναπόφευκτα στον ποταμό Ειρήνη. Δίπλα στο κτήριο του εργοστασίου παρέμειναν συσσωρευμένες αρκετές ποσότητες ακατέργαστου μεταλλεύματος (Σχ. 7) και στο χώρο μεταξύ εργοστασίου και του ποταμού Ειρήνης είναι διασκορπισμένα μεταλλευτικά συμπυκνώματα και άλλα απροσδιόριστα απόβλητα. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα συμπυκνώματα παρουσιάζουν επιφανειακά εξαλλοιώσεις σε λευκά θειικά άλατα (Σχ. 8), παρόμοια με αυτά που αναφέρθηκαν για τις λεκάνες των τελμάτων. Εδώ επικρατούν τα θειικά ορυκτά της ομάδας Μποϋλεΐτη (Boyleite). Ενώπιον των εκπληκτικά υψηλών περιεκτικοτήτων τών θειικών αυτών προϊόντων σε μέταλλα (Πιν. 2: Zn 25,5 % κ.β., Pb 2,4 % κ.β., Cd 2.550 mg/kg) και του γεγονότος ότι ο Μποϋλεΐτης είναι ευδιάλυτος στο νερό, μπορεί κανείς εύκολα να υπολογίσει την εκπομπή τοξικών μετάλλων στο περιβάλλον από το ξεπλύσιμο των βρόχινων νερών.

Το εργοστάσιο είναι σήμερα ένα εγκαταλελειμμένο ερείπιο με θρυμματισμένα παράθυρα και κατεστραμμένες πόρτες που επιτρέπουν στον κάθε περαστικό να εισέλθει στο εσωτερικό του, ένα χώρο που είναι κυριολεκτικά κορεσμένος σε τοξικά συμπυκνώματα μετάλλων και σε διάφορα δηλητηριώδη χημικά αντιδραστήρια, όπως κυανιούχο νάτριο (Σχ. 9 και 10), θειούχο νάτριο κ.ά.

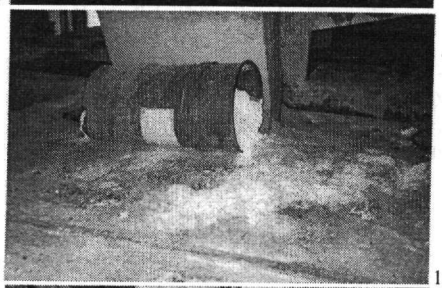
Πρέπει να σημειωθεί ότι οι κίνδυνοι αυξάνονται όταν αυτές οι ουσίες έρθουν σε επαφή με νερό (από το κυανιούχο νάτριο σχηματίζεται υδροκυάνιο και από το θειούχο νάτριο υδρόθειο). Για τις συνέπειες περιττεύουν άλλα σχόλια εάν αναφερθεί ότι η σκεπή του εργοστασίου είναι κατεστραμμένη και τα νερά των βροχών ξεπλένουν διαρκώς τις τοξικές ουσίες των μεταλλικών συμπυκνωμάτων και τις σκόνες των κυανιδίων και των άλλων αντιδραστηρίων που είναι διασκορπισμένες στα πατώματα του εργοστασίου.



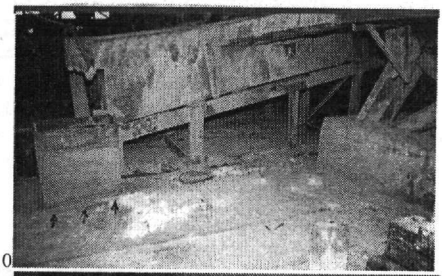
7



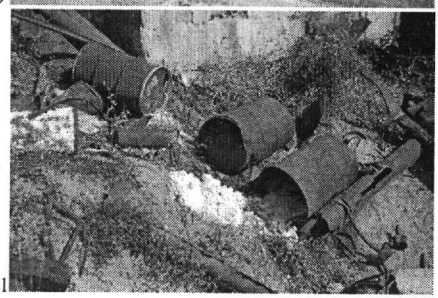
8



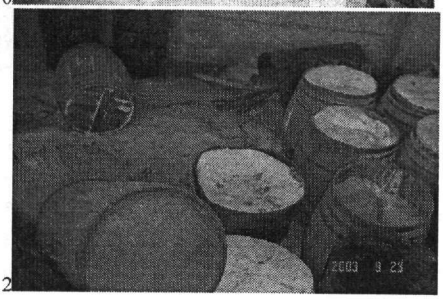
9



10



11



12

Σχήμα 7. Τα δύο κτήρια του εργοστασίου. Μπροστά από το δεξιό κτίριο σωροί ακατέργαστου μεταλλεύματος.
Σχήμα 8. Υπολείμματα σωρών μεταλλευτικών συμπυκνωμάτων, επιφανειακά ξασπρισμένα, λόγω σχηματισμού θειικών ορυκτών αλάτων.
Σχήμα. 9. Ένα από τα κατεστραμμένα βαρέλια με ξεχυμένο το κυανιούχο νάτριο στο πάτωμα του εργοστασίου (στην πινακίδα είναι ευανάγνωστη η επιγραφή „sodium cyanide"), όπως είχε πριν τη μυστηριώδη απομάκρυνσή τους γύρω στις 26-28 Σεπτεμβρίου 2001. Διερωτάται κανείς, πως μετακινήθηκαν τα σαθρά αυτά βαρέλια των κυανιδίων σε αυτή την κατάσταση που δείχνει η φωτογραφία (φωτογράφηση: 18 Σεπτεμβρίου 2001).
Σχήμα 10. Η κατάσταση 8 μήνες μετά την απομάκρυνση του παραπάνω εικονιζόμενου βαρελιού (τα βέλη δείχνουν την ακριβή θέση του βαρελιού). Η γύρω διασκορπισμένη άσπρη σκόνη των κυανιδίων παρέμεινε βέβαια όπως είχε στο πάτωμα του εργοστασίου (φωτογράφηση: 25 Μαΐου 2002).
Σχήμα 11. Κατεστραμμένα βαρέλια με ξεχυμένα κυανίδια στο έδαφος, σε απόσταση περίπου 30 μέτρων δυτικά του εργοστασίου (φωτογράφηση 21 Σεπτεμβρίου 2003).
Σχήμα 12. Η κατάσταση στο εσωτερικό της «αποθήκης»: η εικόνα δείχνει μόνο ένα μέρος από τα περίπου 60 κατεστραμμένα βαρέλια με ξεχυμένα τα χημικά αντιδραστήρια που παρατηρούνται από τα επίσης κατεστραμμένα παράθυρα της «αποθήκης» (φωτογράφηση: 23 Σεπτεμβρίου 2003)

Οι εικόνες των σχημάτων 9 και 10 δείχνουν αντιπροσωπευτικά την δραματική κατάσταση στο εσωτερικό του εργοστασίου, η οποία ουσιαστικά δεν άλλαξε ύστερα από μία μυστηριώδη απομάκρυνση μερικών βαρελιών κυανιδίων τον Σεπτέμβριο 2001 και την μετέπειτα „αποθήκευσή" τους σε παραπλήσιο κτίριο από συνεργείο της Νομαρχίας Έβρου. Έξω από το εργοστάσιο υπάρχουν και άλλα βαρέλια με ξεχυμένα κυανίδια στο έδαφος (Σχ. 11) και στο εν λόγω κτίριο της «αποθήκης», κάτω από την κατεστραμμένη σκεπή του βρίσκονται ειδικά εκεί σε άθλια κατάσταση πολυάριθμα ανοιχτά βαρέλια με ξεχυμένα τα χημικά αντιδραστήρια στο πάτωμα (Σχ. 12). Η εικόνα του σχήματος 12 δείχνει μόνο ένα μέρος των περίπου 60 βαρελιών που μετρήθηκαν από τα επίσης κατεστραμμένα παράθυρα της «αποθήκης» αυτής.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παραμόρφωση του φυσικού τοπίου στο μεταλλείο Άγιος Φίλιππος, η άθλια κατάσταση στους χώρους του εργοστασίου εμπλουτισμού και η ακραία επιβάρυνση σε τοξικά μέταλλα και σε διάφορα δηλητηριώδη χημικά αντιδραστήρια αποτελούν μια μεγάλη περιβαλλοντική πληγή στην ευρύτερη περιοχή. Βέβαια δεν έγινε ποτέ μέχρι τώρα λόγος για την αποκατάσταση του φυσικού τοπίου και τον περιορισμό κινδύνων στη δημόσια υγεία.

Την μεγαλύτερη περιβαλλοντική πληγή αποτελούν τα απόβλητα από την επεξεργασία του κοιτάσματος του μεταλλείου του Αγ.Φιλίππου και γενικά η τραγική κατάσταση που επικρατεί στην περιοχή του εργοστασίου εμπλουτισμού μεταλλευμάτων, 3 χιλιόμετρα ανατολικά της Κίρκης.

Είναι γνωστό, ότι κατά τη διάρκεια λειτουργίας του μεταλλείου ο ποταμός Ειρήνη είχε κυριολεκτικά νεκρωθεί. Δεν είναι βέβαια δυνατόν να υπολογισθούν οι επιπτώσεις που είχε στη δημόσια υγεία η μεταφορά των τοξικών μετάλλων και των χημικών αντιδραστηρίων, μεταξύ άλλων και των υπερτοξικών κυανιδίων μέχρι την Αλεξανδρούπολη σ' αυτό το χρονικό διάστημα. Γεγονός είναι ότι ο μικρός αυτός ποταμός δέχεται και τώρα συνεχώς μεγάλες ποσότητες τοξικών ουσιών. Εκτός αυτών παραμένουν και άλλα ερωτήματα, όπως: ποιες είναι οι επιπτώσεις από τις διεργασίες των ανέμων (μεταφορά τοξικής σκόνης), την δημιουργία όξινης απορροής και από τις διαρροές τοξικών διαλυμάτων στον υδροφόρο ορίζοντα;

Οι πρόχειρες λεκάνες τελμάτων και οι άλλοι δηλητηριασμένοι χώροι μέσα και γύρω από το εργοστάσιο αποτελούν μια διαρκή πηγή τοξικών μετάλλων και δηλητηρίων τα οποία μεταφέρονται κατά μήκος του ποταμού Ειρήνης μέχρι την Αλεξανδρούπολη. Εκτός αυτού είναι θέμα χρόνου πότε μια καταρρακτώδης βροχόπτωση θα παρασύρει μαζικά τα τοιχώματα και το περιεχόμενο των λεκανών.

Οι χημικές παράμετροι των χαλαρών ιζημάτων του ποταμού Ειρήνης αντιπροσωπεύουν ασφαλώς τον χημισμό που επικρατεί κατά το χρονικό διάστημα της δειγματοληψίας. Ο χημισμός των ιζημάτων αυτών είναι μεταβλητός ανάλογα με την ποσότητα και ταχύτητα του ρέοντος νερού και με την τροφοδότηση των μεταφερόμενων υλικών. Με μια ραγδαία βροχή μπορούν σε διάστημα μερικών ωρών να ξεπλυθούν και να παρασυρθούν μεγάλες ποσότητες αποβλήτων από την περιοχή του εργοστασίου και να ανυψώσουν έτσι τις περιεκτικότητες των τοξικών μετάλλων σε όλο το μήκος του ποταμού.

Οι υψηλές περιεκτικότητες μετάλλων στις παράπλευρες αναβαθμίδες (ιδίως στην πρώτη αναβαθμίδα) χαρακτηρίζουν υλικό παλαιότερων μεταφορών και εναποθέσεων τοξικών αποβλήτων λαμβάνοντας υπ' όψη την τελείως ανεξέλεγκτη τροφοδοσία των αποβλήτων στον ποταμό Ειρήνη στα πρώτα χρόνια της μεταλλευτικής δραστηριότητας (1975-80). Τα αποταμιευμένα αυτά υλικά, παράπλευρα του ποταμού αποτελούν μια συμπληρωματική πηγή διαρκούς τροφοδοσίας τοξικών μετάλλων.

Ιδιαίτερα υψηλές περιεκτικότητες σε μέταλλα διαπιστώθηκαν στο 17°-18° χιλιόμετρο πριν την εκβολή του ποταμού, δηλαδή πλησίον της γνωστής τοποθεσίας „Άγιοι Θεόδωροι". Αυτό οφείλεται μάλλον στις ιδιάζουσες συνθήκες εναπόθεσης των ιζημάτων στο νοτιοανατολικό άκρο του μορφολογικού ανοίγματος και πριν το στένωμα της κοίτης του ποταμού που ακολουθεί αμέσως μετά από τους Αγίους Θεοδώρους. Σύμφωνα με παλαιότερες πληροφορίες υπήρχαν στην κοίτη του ποταμού Ειρήνης, πλησίον των Αγίων Θεοδώρων γεωτρήσεις τροφοδοσίας νερού για την Αλεξανδρούπολη. Στα ερωτήματα εάν υπάρχουν ακόμη εκεί τέτοιες γεωτρήσεις και ποιες είναι οι επιβαρύνσεις στα νερά από τα τοξικά νερά του μεταλλείου και τα απόβλητα του εργοστασίου εμπλουτισμού, ας δώσουν απάντηση οι τοπικές υδρολογικές ή άλλες αρμόδιες υπηρεσίες για τον έλεγχο και τη διαφύλαξη της δημόσιας υγείας.

Δεν είναι γνωστό ποια ή πόσα νέα ορυκτά και τι ενδιάμεσες χημικές ενώσεις σχηματίσθηκαν και συνεχίζεται να σχηματίζονται στις λεκάνες των μεταλλευτικών αποβλήτων και στα εγκαταλελειμμένα συμπυκνώματα. Τα εδώ ανακοινωθέντα θειικά ορυκτά άλατα με υψηλές περιεκτικότητες σε ψευδάργυρο, κάδμιο, μόλυβδο κ.ά. αποτελούν οπωσδήποτε μόνο ένα μέρος του πολύπλοκου συστήματος των νεοσχηματισθέντων προϊόντων στα „χημικά καζάνια" των μεταλλευτικών τελμάτων και συμπυκνωμάτων. Ας σημειωθεί πάλι ότι τα ευδιάλυτα σε νερό αυτά θειικά προϊόντα αποτελούν την πιο επικίνδυνη πηγή εκπομπής τοξικών μετάλλων στο περιβάλλον.

Η άθλια και άκρως επικίνδυνη κατάσταση που παρουσιάζουν τα θανατηφόρα κυανίδια και άλλα τοξικά χημικά αντιδραστήρια στο ερειπωμένο εργοστάσιο, στους γύρω εξωτερικούς χώρους και

στην πλησίον ευρισκόμενη «αποθήκη» είναι τέλος ακόμη ένα παράδειγμα της τότε ανεύθυνης διαχείρισης του έργου από τον μεταλλειοκτήτη και της αδυναμίας της πολιτείας να ασκήσει τον απαιτούμενο έλεγχο και να διαφυλάξει το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Δήμου Ε. 1987. Η ορυκτολογική σύσταση του μεταλλεύματος της Κίρκης (Μεταλλείο Άγ. Φίλιππος). Συνέπειες στον εμπλουτισμό του μεταλλεύματος.- Έκθεση ΙΓΜΕ, 55σ.

Arikas K. 1981. Subvulkanisch-hydrothermale Mo-Cu-Zn-Pb-Vererzungen, S.E. Rhodopen, Nordgriechen-land: Petrographie und Geochemie.-Tschermaks Min. Petr. Mitt., 28, 189-205

Skarpelis N. 1995. Minor elements in the base metal part of an epithermal system: the Kirki (St. Phillipe) mine, Thrace, Northern Greece.-Terra Abstracts supplement No.1, Terra Nova, 7, 293.

Turekian K.K. & Wedepohl K.H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust.-Bull. Geol. Soc. Am., 72, 175-192

Watzl V. 1998. Untersuchung der von Bergbau und Erzaufbereitung verursachten Schwermetall-belastungen entlag des Flusses Erini (Thrakien, Griechenland).-Diplomabeit, Miner.-Petrogr. Institut, Univers. Hamburg, 110p.

ABSTRACT

THE ENVIRONMENTAL POLLUTION FROM MINING ACTIVITIES IN KIRKI, ALEXANDROUPOLIS AREA

Arikas K.[1], Watzl V.[1] and Goetz D.[2]

[1] *Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universitaet Hamburg, Grindelallee 48, 20146, Hamburg, Germany, mi9a004@mineralogie.uni-hamburg.de*

[2] *Institut fuer Bodenkunde, Universitaet Hamburg, Allende-Platz 2, 20146, Hamburg, Germany, g.goetz@ifb.uni-hamburg.de*

Mining activities in Kirki ore deposit took place for a short period, from 1975 to1980 and 1990 to 1995. However, the waste piles and the remaining material of the floatation plant have become a significant source of large amount of toxic metals dispersed in the surrounding area. The dangerous wastes contain large amount of unexploited metal-concentrate and toxic chemicals from the former floatation plant (also a number of containers with unused sodium cyanide). All this toxic material is continuously transferred by the rainwater to the river Erini. This river discharges into Aegean sea at a distance of 23 km, on the east coast of Alexandroupolis town. The concentration level of the toxic metals such as Pb, Cu, Zn, As and Cd in the sediments of the river bed is 1140, 50, 290, 100 and 690 times over the stipulated standards.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

Ο ΡΟΛΟΣ ΤΩΝ ΠΟΤΑΜΩΝ ΛΟΥΡΟΥ ΚΑΙ ΑΡΑΧΘΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΔΙΑΔΑΣ ΤΗΣ ΑΡΤΑΣ ΜΕ ΤΗ ΣΥΜΒΟΛΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

Δ. Βρυνιώτης [1] και Κ. Παπαδοπουλου [2]

[1] *Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών, Μεσογείων 70, Αθήνα 115 27, divrin@igme.gr*

[2] *Τομέας Γεωγραφίας Κλιματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Αθηνών.*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η περιοχή έρευνας, που αποτελείται από την πεδινή έκταση στα βόρεια του Αμβρακικού κόλπου, παρουσιάζει υψηλές μέχρι πολύ υψηλές τιμές των ιχνοστοιχείων Ni και Cr στο έδαφος. Πιο συγκεκριμένα στην περιοχή μεταξύ Άρτας, βόρεια της λιμνοθάλασσας Ροδιάς και των εκβολών του Αράχθου έχουμε πολύ υψηλές τιμές των Ni και Cr, με ταυτόχρονη ταύτιση σχεδόν των τριών τους ανωτέρων κλάσεων από 152-254 ppm για το Ni και από 111-186 ppm για το Cr. Στην ευρύτερη, αυτού του τριγώνου, περιοχή έχουμε επίσης υψηλές τιμές των Ni και Cr.

Οι αυξημένες τιμές των ιχνοστοιχείων αυτών οφείλονται στα υλικά αποσάθρωσης που μεταφέρει ο ποταμός Άραχθος από τα βόρεια και βορειοανατολικά της ευρύτερης περιοχής, όπου και το οφιολιθικό σύμπλεγμα της Πίνδου. Ο ποταμός Λούρος δυτικότερα διασχίζει ασβεστολιθικά κυρίως πετρώματα, χωρίς να μεταφέρει υλικά αποσάθρωσης υπερβασικών πετρωμάτων και είναι πολύ μικρότερης δυναμικότητας σε παροχές νερού και μεταφοράς στερεών υλικών.

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα καταλήξαμε στις διαπιστώσεις: α) Τα νεώτερα επιφανειακά ιζήματα της πεδινής έκτασης μεταξύ Άρτας, βόρεια της Ροδιάς και των σημερινών εκβολών του Αράχθου, αποτελούν αποθέσεις αποκλειστικά του Αράχθου μετά την απόσχισή του από το Λούρο με τον οποίο είχαν πρίν κοινές εκβολές. β) Στην ευρύτερη, της παραπάνω, περιοχή και ιδιαίτερα στα δυτικά και βόρεια έχουμε παλιότερες αποθέσεις του Αράχθου σε από κοινού με τον Λούρο ροή και κοινές εκβολές. γ) Η συνεισφορά του Λούρου στα ιζήματα της πεδινής έκτασης είναι μικρή και περιορίζεται κυρίως στη στενή λωρίδα εκατέρωθεν της σημερινής κοίτης του και στα ανατολικά των εκβολών του σε μικρή εκταση.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το δελταϊκό πεδίο των ποταμών Λούρου και Αράχθου, σε σχέση με την εξέλιξή του, έχει μελετηθεί από πολλούς γεωεπιστήμονες (κεφ. 4) και έχει προσδιοριστεί και ο ρόλος του καθένα από τα ποτάμια αυτά στην προσχωματική συμβολή κατά την έκταση κύρια, αλλά και το βάθος, στο σύνολο της προσχωσιγενούς πεδιάδας στα βόρεια του Αμβρακικού κόλπου.

Εμείς θα καταδείξουμε το ρόλο των ποταμών αυτών στην εξέλιξη και διαμόρφωση της παραπάνω προσχωσιγενούς περιοχής με τη συμβολή παραμέτρων της Γεωχημείας.

Οι κοιλάδες απορροής των ποταμών Λούρου και Αράχθου εκτός των άλλων διαφορών που τις χαρακτηρίζουν (μέγεθος, θέση, λιθολογικό υπόβαθρο), διαφοροποιούνται και από το γεγονός ότι μόνο η κοιλάδα του Αράχθου φτάνει μέχρι τη ζώνη της Πίνδου βορειοανατολικά, με τους επικαθήμενους από επώθηση οφιολιθικούς σχηματισμούς.

Την τελευταία αυτή διαφοροποίηση αξιοποιήσαμε για να μελετήσουμε τη διασπορά των ιχνοστοιχείων Ni και Cr στα εδάφη του ευρύτερου Δέλτα και να οδηγηθούμε στα αποτελέσματά μας.

Τα στοιχεία που αξιοποιήσαμε τα πήραμε από ερευνητικό πρόγραμμα του Ι.Γ.Μ.Ε. στα πλαίσια του Β' ΚΠΣ (Βρυνιώτης, 2001).

2 ΘΕΣΗ – ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ - ΚΛΙΜΑ

Η περιοχή έρευνας αναπτύσσεται σε μια έκταση 330 km^2 μεταξύ των πόλεων Πρέβεζας και Άρτας (Σχ. 1) και καλύπτεται από δελταϊκές αποθέσεις των ποταμών Λούρου και Αράχθου. Είναι πεδινή με μέγιστο υψόμετρο τα 22 m.

Η εκτεταμένη αυτή πεδιάδα, αποτελείται από τεταρτογενείς αποθέσεις της προσχωματικής δράσης των Λούρου-Αράχθου και διακόπτεται από τα μικρά υψώματα της Βαλαώρας (246 m) στα ανατολικά και του Μαυροβουνίου (329 m) στα δυτικά και χωρίζεται σε δύο διακριτές κύριες ζώνες από: 1) τις λιμνοθάλασες και τις κοίτες εκροής των ποταμών, όπου αναπτύσσονται μοναδικοί υγροβιότοποι και 2) τις πεδινές, στο μεγαλύτερο μέρος τους καλλιεργούμενες, περιοχές.

Η προσχωματική ικανότητα του Αράχθου είναι πολύ μεγαλύτερη αυτής του Λούρου, καθώς η λεκάνη απορροής του είναι μεγαλύτερη και αποτελείται κατά το μεγαλύτερο μέρος από αδιαπέρατο από τα νερά της βροχής φλύσχη και εύκολα διαβρούμενο, ενώ αυτή του Λούρου είναι ασβεστολιθική. Η λεκάνη απορροής του Αράχθου έχει έκταση 1.850 km^2 στα Β.ΒΑ. της περιοχής έρευνας και η κύρια κοίτη του έχει μήκος 105 km. Η λεκάνη απορροής του Λούρου καταλαμβάνει μία έκταση 685 km^2 στα Β. της περιοχής έρευνας και το μήκος της κύριας κοίτης του είναι 73 km. Οι διευθύνσεις των κύριων κοιτών και των δύο ποταμών είναι Β.ΒΔ.- Ν.ΝΑ. και ακολουθούν τη διεύθυνση των αξόνων πτύχωσης των πετρολογικών σχηματισμών της ευρύτερης περιοχής, που ταυτίζεται βέβαια με τη διεύθυνση των τεκτονικών ζωνών της Ελλάδας. Αποτέλεσμα αυτών είναι ο Άραχθος να έχει αναπτυγμένο δελταϊκό πεδίο σε αντίθεση με αυτό του Λούρου και να είναι ο κύριος υπεύθυνος της δημιουργίας της πεδιάδας της Άρτας (Ε.Κ.Θ.Ε., 1989).

Εκτός της μορφολογικής αυτής διαφοροποίησης, που οφείλεται στις ποσότητες του προσχωματικού υλικού που αποτίθεται, υπάρχει και ποιοτική διαφοροποίηση του εναποτιθέμενου υλικού. Ο Άραχθος προσφέρει χονδρόκοκκο υλικό, κατά κύριο λόγο χαλαζιακό, αλλά και σημαντικές ποσότητες λεπτόκοκκου υλικού ιλύος, που εν μέρει προέρχεται, εκτός του φλύσχη, από τα υπερβασικά πετρώματα που βρίσκονται στον άνω ρου της λεκάνης του ποταμού, ενώ ο Λούρος προσφέρει μικρές ποσότητες λεπτόκοκκου υλικού αλλά και κροκάλες και χαλίκια ασβεστολιθικής προέλευσης, αφού τροφοδοτείται από τα νερά καρστικών πηγών του ασβεστολίθου.

Το κλίμα της περιοχής επηρεάζεται από τις υγρές αέριες μάζες που έρχονται από το Ιόνιο πέλαγος στα δυτικά και η εκφόρτωσή τους γίνεται στον ορεινό όγκο της Πίνδου στα ανατολικά. Το μικρότερο ύψος βροχόπτωσης στη διάρκεια του έτους παρατηρείται στα δυτικά προς τις ακτές του Ιονίου και δεν υπερβαίνει τα 1200 mm, προς τις περιοχές του Δέλτα φτάνει μέχρι 1600 mm, ενώ ανατολικότερα και βορειότερα στους ορεινούς όγκους το ύψος της βροχόπτωσης φτάνει μέχρι και 2600 mm. Οι απόλυτες μέγιστες και ελάχιστες θερμοκρασίες για τους σταθμούς Ακτίου και Άρτας σε ετήσια βάση είναι 37 °C και 41 °C κατά το θέρος και -3,6 °C και -7,2 °C κατά το χειμώνα αντίστοιχα. Η εξάτμιση και η υγρασία έχουν υψηλές τιμές σε όλη τη διάρκεια του έτους. Το κλίμα λοιπόν μπορεί να χαρακτηριστεί εύκρατο, ήπιο που μεταβάλλεται προς ηπειρωτικό, όσο προχωρούμε προς τα ανατολικά και ορεινά και με ικανοποιητικό ύψος βροχοπτώσεων (Μπόλτσης, 1986).

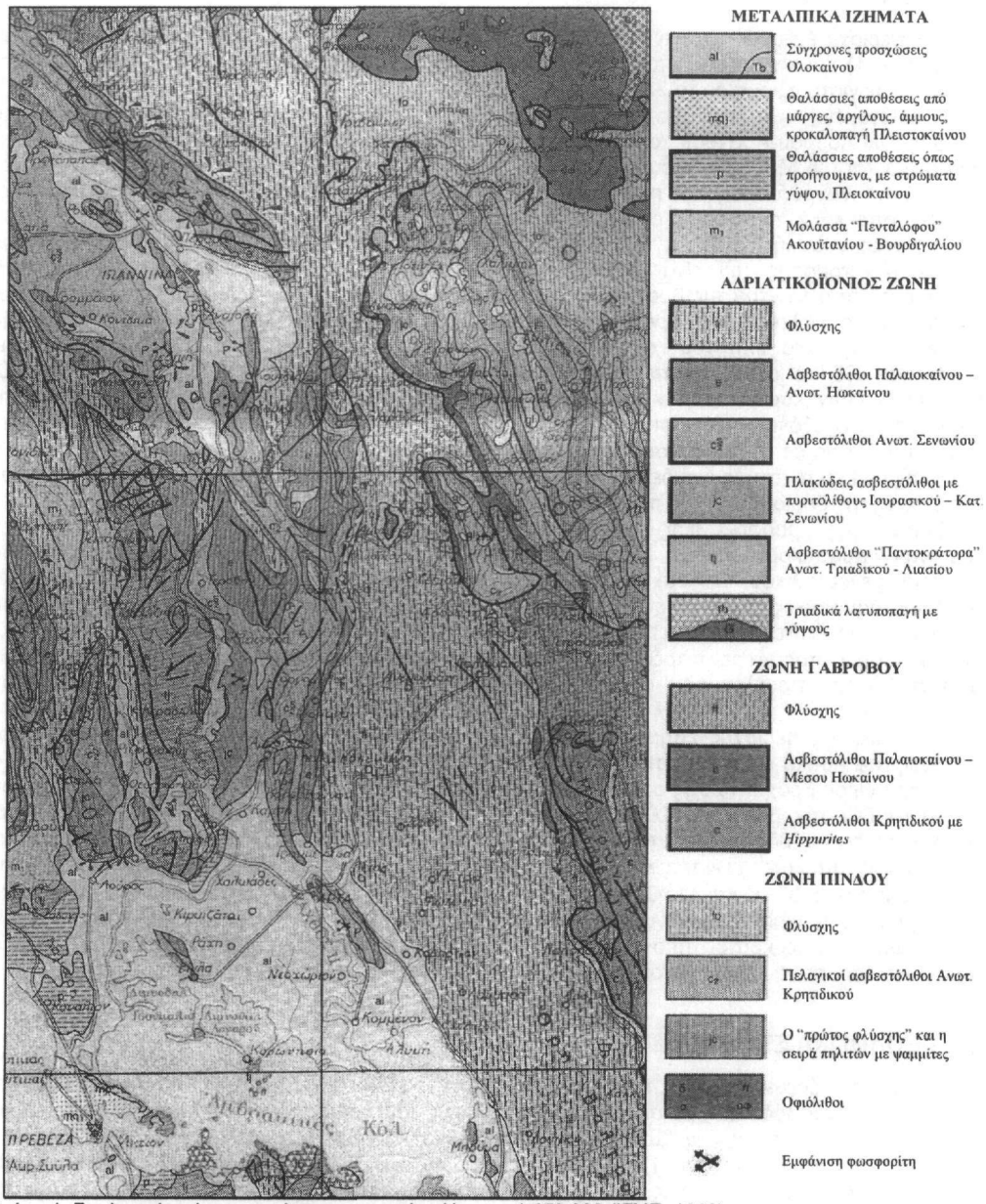
3 ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η περιοχή έρευνας μαζί με την ευρύτερη περιοχή, τα βόρεια και ανατολικά που αποτελούν και το υπόβαθρο τροφοδοσίας με αλλουβιακές αποθέσεις του Δέλτα Λούρου - Αράχθου, αποτελούν τμήματα της Αδριατικοϊονίου ζώνης κατά κύριο λόγο και των ζωνών Πίνδου και Γαβρόβου - Τριπόλεως κατά δεύτερο (Σχ. 1). Η λεκάνη απορροής του ποταμού Λούρου είναι εξ'ολοκλήρου εντός της Αδριατικοϊονίου ζώνης, ενώ η λεκάνη του ποταμού Αράχθου επεκτείνεται και εκτός της Αδριατικοϊονίου ζώνης στις ζώνες Γαβρόβου - Τριπόλεως και Πίνδου. Το γεγονός αυτό διαφοροποιεί και τη σύνθεση των υλικών αποσάθρωσης που μεταφέρουν τα νερά του Αράχθου σε σχέση με αυτά του Λούρου, με μία σημαντική διαφοροποίηση αυτή της παρουσίας υλικών αποσάθρωσης του οφιολιθικού συμπλέγματος στα νερά του ποταμού Αράχθου.

3.1 Αδριατικοϊόνιος ζώνη

Αποτελεί το ελληνικό "μειογεωσύγκλινο", στο οποίο δεν έχουμε διεισδύσεις και εκχύσεις βασικού μάγματος (Μαράτος, 1972).

Τα αλπικά ιζήματα της Αδριατικοϊονίου ζώνης αρχίζουν με γύψο, η οποία βρίσκεται εντός συνεκτικού λατυποπαγούς κυρίως από ανθρακικά υλικά. Ακολουθούν οι ασβεστόλιθοι "Σινιών" και "Παντοκράτορα" και κρυσταλλικοί, φαιοί ή λευκοί δολομίτες.



Σχήμα 1. Γεωλογικός χάρτης ευρύτερης περιοχής κλίμακας 1:672.000 (ΙΓΜΕ, 1983).

Κατά το Ιουρασικό έχουμε καταβύθιση και διαχωρισμό της ζώνης στην αξονική και τις δύο παρυφές αυτής με απόθεση σχιστολίθων - πυριτολίθων στην αξονική και ασβεστολίθων στις παρυφές.

Από το Μάλμιο και μετά έχουμε την ιζηματογένεση των ασβεστολίθων της "Βίγλας" και μέχρι το Ηώκαινο μικρολατυποπαγών ασβεστολίθων. Ακολουθεί η ιζηματογένεση του φλύσχη μέχρι τις αρχές του Μειοκαίνου και των ψαμμιτών και μαργών του Βουρδιγαλίου, με τις πρώτες ορογενετικές κινήσεις, από το τέλος του Ακουϊτανίου.

3.2 Ζώνη Γαβρόβου - Τριπόλεως

Οι σχηματισμοί της ζώνης αυτής βρίσκονται εκτός της στενής περιοχής έρευνας στα Α. και ΒΑ. αυτής με παρουσία σε αρκετά σημεία της λεκάνης απορροής του Αράχθου.

Τα αλπικά ιζήματα αρχίζουν με ανωτριαδικούς δολομίτες και συνεχίζουν με μαύρους ιουρασικούς ασβεστολίθους. Στη συνέχεια ακολουθούν μελανοί ασβεστόλιθοι του Κρητιδικού και σε συμφωνία ασβεστόλιθοι του Ηωκαίνου. Η ασβεστολιθική σειρά ιζημάτων καλύπτεται από τον ηωκαινικό - ολιγοκαινικό φλύσχη.

Η παροξυσμική φάση πτυχώσεων που προκάλεσε την οριστική ανάδυση της ζώνης αντιστοιχεί στη Σαβική πτύχωση.

3.3 Ζώνη Πίνδου

Σχηματισμοί της ζώνης αυτής με τους επικαθήμενους από επώθηση οφιολίθους τροφοδοτούν με υλικά τον ποταμό Άραχθο στις βορειότερες απολήξεις των παραποτάμων του.

Οι παλαιότεροι σχηματισμοί της ζώνης είναι δολομίτες και ασβεστόλιθοι μεσο-τριαδικής ηλικίας. Στη συνέχεια έχουμε πλακώδεις ασβεστολίθους και πυριτολίθους σε εναλλαγές με σχιστολίθους. Ακολουθεί η σχιστοκερατολιθική διάπλαση μέχρι το Κάτω Κρητιδικό και συνεχίζεται προς τα πάνω με μάργες, ψαμμίτες και λατυποπαγή του Κάτω Κρητιδικού και ασβεστολίθους του Άνω Κρητιδικού.

Η μεσοζωϊκή αυτή σειρά κλείνει προς τα πάνω με φλύσχη που τελειώνει στις αρχές του Ολιγοκαίνου.

3.4 Μεταλπικά ιζήματα

α) Νεογενείς σχηματισμοί του Αρχαγγέλου και της Νέας Φιλιππιάδας: Αποτελούνται από χερσαία κροκαλοπαγή, αργιλούχες άμμους,λευκές μάργες αλλά και θαλάσσιες αργίλους.

β) Τεταρτογενείς αποθέσεις: Κυριαρχούν αυτές που καταλαμβάνουν την πεδινή έκταση του Δέλτα των ποταμών Λούρου και Αράχθου. Η σύστασή τους δεν είναι σταθερή και ποικίλει ανάλογα με το είδος των σχηματισμών της περιοχής τροφοδοσίας, την απόσταση μεταφοράς, την παροχή του ποταμού κ.λ.π. Στα δυτικά οι ασβεστούχες κυρίως αποθέσεις του Λούρου σχηματίζουν εδάφη που κυριαρχούν τα αργιλλοπηλώδη, ενώ στα ανατολικά και κεντρικά τα εδάφη των αποθέσεων του Αράχθου είναι περισσότερο αμμοπηλώδη (Βρυνιώτης, 2001).

3.5 Τεκτονική της περιοχής

Η ευρύτερη περιοχή χαρακτηρίζεται έντονα από την επωθητική δράση των ζωνών από την ανατολή προς τη δύση και τη δημιουργία εναλλασσομένων συγκλινικών και αντικλινικών δομών διεύθυνσης Β.ΒΔ.- Ν.ΝΑ. (Aubouin, 1959). Οι άξονες των τεκτονικών αυτών δομών συμπίπτουν με τη γενική διάταξη των κυριοτέρων μορφολογικών χαρακτηριστικών και αποκαλύπτουν τη στενή σχέση μεταξύ της σημερινής μορφολογίας του αναγλύφου, της διάταξης των γεωλογικών σχηματισμών και της δράσης της αλπικής πτύχωσης (Μερτζάνης, 1992).

Τα ρήγματα της περιοχής ακολουθούν την παραπάνω διεύθυνση Β.ΒΔ.- Ν.ΝΑ. αλλά υπάρχουν και εγκάρσια προς αυτά, συνήθως νεώτερης ηλικίας, με γενική διεύθυνση Α.- Δ., σαν αποτέλεσμα της τεκτονικής διαρρήξεων που ακολούθησε των επωθήσεων-εφιππεύσεων.

Σημαντικό στοιχείο επίσης είναι η παρουσία της γύψου, που ελέγχει τη διαταραγμένη τεκτονική δομή της ευρύτερης περιοχής, και αποτέλεσε το στρώμα ολίσθησης και των διαπειρικών φαινομένων που τη συνοδεύουν.

4 Η ΠΑΛΑΙΟΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

Η εκτεταμένη παρουσία του εύκολα αποσαθρούμενου φλύσχη, κύρια στο ανατολικό τμήμα της ευρύτερης βόρειας περιοχής του Δέλτα, έχει παίξει καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση του υδρογραφικού δικτύου της λεκάνης απορροής, στις στερεοπαροχές του δικτύου και επακόλουθα στην ανάπτυξη του Δέλτα.

Αφετηρία των γεωμορφολογικών εξελίξεων της περιοχής, για τη σημερινή κατάληξη του αναγλύφου, αποτέλεσε η έντονη τεκτονική δραστηριότητα κατά το τέλος Πλειοκαίνου αρχές Πλειστοκαίνου με τη δημιουργία του βυθίσματος του Αμβρακικού κόλπου (Aubouin, 1959, Bornovas, 1960, και άλλοι).

Στις αρχές του Πλειστοκαίνου θεωρείται ότι έχουμε συμβολή των ποταμών Λούρου και Αράχθου στο βόρειο τμήμα του ήδη υπάρχοντος βυθίσματος του Αμβρακικού κόλπου, με αποτέλεσμα το ξεκίνημα της δημιουργίας των πεδινών εκτάσεων Άρτας-Πρέβεζας (Μερτζάνης, 1992).

Κυρίαρχο ρόλο στο σχηματισμό των βόρειων κοιλάδων και των δελταϊκών αποθέσεων έπαιξε ο ποταμός Άραχθος ο οποίος, πριν ακολουθήσει ξεχωριστή πορεία, εστρέφετο στο σημείο του Αμμότοπου προς την κοιλάδα του Λούρου διανοίγοντας την κοιλάδα του Αμμότοπου και δημιουργόντας το ριπίδιο Καμπής-Χανόπουλου (Bousquet, 1976).

Η συμβολή αυτή των ποταμών Λούρου και Αράχθου σε ενιαίο υδρογραφικό σύστημα με σημαντικές στερεοπαροχές από τη λεκάνη του φλύσχη δημιούργησε στη συνέχεια τα παλαιότερα εκτεταμένα δελταϊκά μέτωπα στις περιοχές της Κορωνησίας και της Σαλαώρας (Ε.Κ.Θ.Ε., 1989)

Η ανύψωση των περιοχών του Δρίσκου και του Ξηροβουνίου λόγω των πιο πρόσφατων τεκτονικών παραμορφώσεων του ανατολικού περιθωρίου της Ηπείρου (Bousqet, 1976), διαχωρίζει τελείως τη ροή των ποταμών και δημιουργεί ξεχωριστά δελταϊκά μέτωπα. Ο ποταμός Άραχθος μετατοπίζεται όλο και περισσότερο ανατολικά διαμορφώνοντας δελταϊκά μέτωπα στην Παλιομπούκα και στη συνέχεια στη Μπούκα. Ταυτόχρονα οι εκβολές του ποταμού Λούρου απωθούνται όλο και περισσότερο προς τα δυτικά από τη μεγαλύτερη προσχωματική ικανότητα του Αράχθου και τη δημιουργία του νεώτερου ριπιδίου του στη περιοχή της Άρτας (Μερτζάνης, 1992).

5 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η μελέτη της διασποράς των Ni και Cr στα εδάφη της πεδινής έκτασης βόρεια του Αμβρακικού, μεταξύ Πρέβεζας και Άρτας, έγινε με τη βοήθεια 339 δειγμάτων εδάφους σε μία έκταση 330 km^2. Η δειγματοληψία έγινε σε κάνναβο πλευράς ενός χιλιομέτρου και πυκνότητας ενός δείγματος ανά τετραγωνικό χιλιόμετρο. Σε κάθε θέση δειγματοληψίας συλλεγόταν δείγμα βάρους 1,5-2,0 kg από δύο τουλάχιστον κατάλληλα σημεία και από στήλη 0-30 cm βάθους περίπου.

Τα αρχικά δείγματα μετά τη στέγνωσή τους τυποποιήθηκαν στο κλάσμα <80 mesh (<0,177mm) σύμφωνα με τα αμερικανικά πρότυπα (U.S.S. 1924 A.S.T.M.). Οι αναλύσεις για τα ιχνοστοιχεία έγιναν σε A.A.S. με διαλυτοποίηση 2,5 g δείγματος με βασιλικό νερό.

Πίνακας 1. Συγκεντρώσεις των στοιχείων Ni και Cr σε ppm στα εδάφη του Δέλτα Λούρου-Αράχθου.

Στοιχείο	Μέση τιμή	Διάμεσος	Διακύμανση	Levinson* (1974)	Rose et al** (1979)
Ni	146,7	146,9	38 - 254	5 -500	17
Cr	107,3	103,3	42 - 186	5 -1000	43

Αριθμός δειγμάτων 339 *Διακύμανση τιμών εδαφών **Διάμεσες τιμές εδαφών

Η στατιστική επεξεργασία των τιμών των ιχνοστοιχείων έγινε στον Η/Υ. Υπολογίστηκαν διάφοροι στατιστικές παράμετροι (Πίν. 1), ιστογράμματα (Σχ. 2 και 3) και καμπύλες κατανομής των ιχνοστοιχείων και έγινε ο διαχωρισμός των κλάσεων με βάση τις οποίες κατασκευάστηκαν οι χάρτες κατανομής των ιχνοστοιχείων (Σχ. 2 και 3). Οι γεωχημικοί αυτοί χάρτες αναπτύσσονται σε υπόβαθρο με βάση τους τοπογραφικούς χάρτες 1:50.000 της Γ.Υ.Σ.. Χρησιμοποιήθηκαν δε τα λογισμικά Arc/Info και Surfer.

6 Η ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Ni)

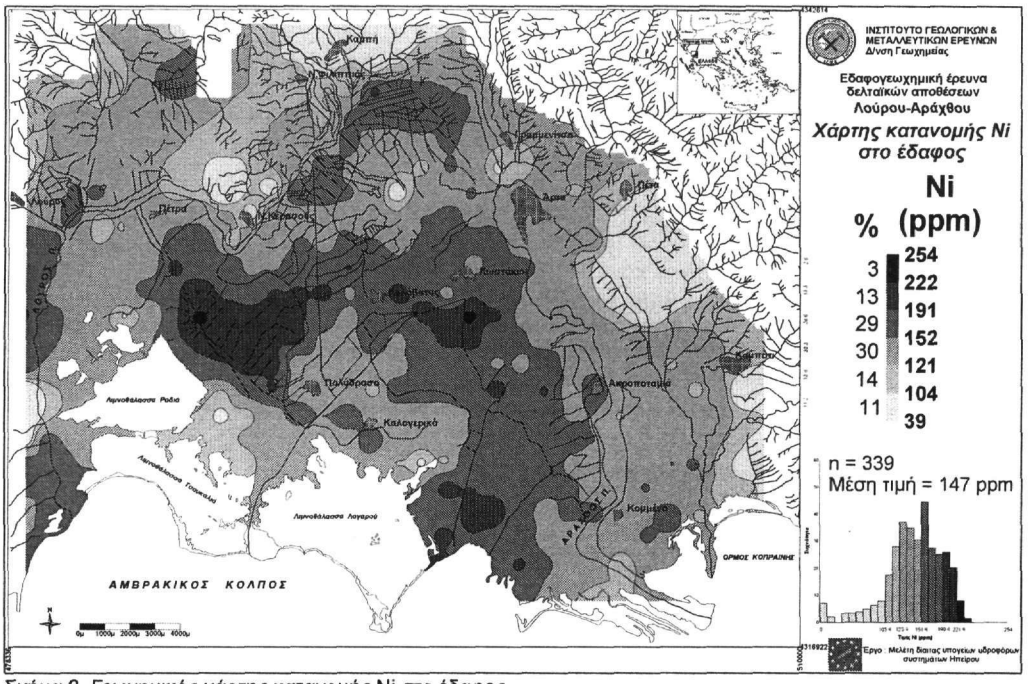
Στο έδαφος και σε οξειδωτικές συνθήκες σε όξινα διαλύματα το Ni εμφανίζεται σαν Ni^{2+}, $NiSO_4$, $NiHCO_3^+$ και σε σύμπλοκα οργανικά, ενώ σε αλκαλικά διαλύματα εμφανίζεται σαν $NiCO_3$, $NiHCO_3^+$, Ni^{2+} και $NiB(OH)_4^+$ με μειούμενη συγκέντρωση κατά τη σειρά γραφής τους (Sposito, 1983).

Οι μέσες τιμές στα εδάφη που δίνει ο Levinson (1974) είναι 5-500 ppm και η διάμεση τιμή από τον Rose et al. (1979) στα 17 ppm.

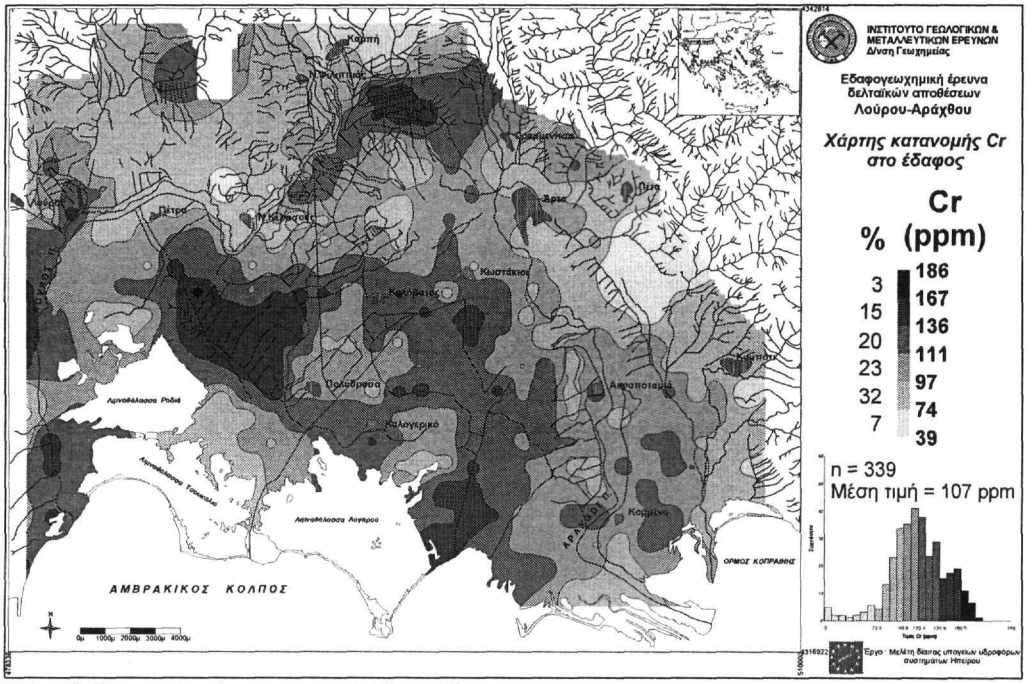
Στην περιοχή μελέτης οι τιμές κυμαίνονται από 38-254 ppm, η μέση τιμή είναι στα 146 ppm και η διάμεσος επίσης στα 146 ppm, που δείχνει ότι έχουμε μια τυπική κανονική κατανομή των τιμών του στοιχείου, που φαίνεται άλλωστε και από το ιστόγραμμα.

Οι τιμές του Ni στην περιοχή είναι υψηλές και αυτό οφείλεται στην τροφοδοσία των ιζημάτων της περιοχής από τον Άραχθο με υλικά από το οφιολιθικό σύμπλεγμα της Πίνδου.

Παρατηρώντας το Σχήμα 2 (κατανομής του Ni) διαπιστώνουμε ότι οι ανώτερες 3 κλάσεις από 152-254 ppm αναπτύσσονται στο μεγαλύτερο τμήμα της περιοχής, εκεί όπου εναπόθεσε υλικά ο Άραχθος στη διαχρονική του διαδρομή. Η περιοχή αυτή με υψηλές τιμές Ni διαμορφώνει ένα ισοσκελές τρίγωνο μεταξύ της Άρτας, βόρεια της λιμνοθάλασσας Ροδιάς και της σημερινής εκβολής του Αράχθου στον Αμβρακικό.



Σχήμα 2. Γεωχημικός χάρτης κατανομής Ni στο έδαφος.



Σχήμα 3. Γεωχημικός χάρτης κατανομής Cr στο έδαφος.

7 Η ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ (CR)

Η συμπεριφορά του χρωμίου στα εδάφη εξαρτάται έντονα από το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Συνηθισμένα ιόντα τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου είναι τα $Cr(OH)^{2+}$, CrO_3^{3-}, CrO_4^{2-} (Kabata-Pendias and Pendias, 1984). Στο μεγαλύτερο τμήμα του Δέλτα Αράχθου έχουμε αλκαλικό περιβάλλον στα εδάφη (pH>7,3) και επομένως ευνοείται η κινητικότητα του Cr^{6+}, το οποίο να σημειωθεί είναι και έντονα τοξικό.

Η διάμεση τιμή του χρωμίου στα εδάφη που δίνεται από τους Rose et al. (1979) είναι στα 43 ppm.

Οι τιμές του χρωμίου στη περιοχή κυμαίνονται από 38-186 ppm, με μέση τιμή 107 ppm, διάμεσο 103 ppm και τυπική απόκλιση 28 ppm που, συνεκτιμώντας και τη μορφή του ιστογράμματος (Σχ. 3), διαμορφώνουν μία σχεδόν τυπική κανονική κατανομή παρά το γεγονός ότι είναι σε υψηλότερα επίπεδα από τα φυσιολογικά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι έχουμε ευρεία εξάπλωση της εναπόθεσης αποσαθρωμένου μητρικού υλικού από το οφιολιθικό σύμπλεγμα της Πίνδου στα ιζήματα του Δέλτα του ποταμού Αράχθου, όπως και για το Ni αναφέρθηκε. Έχουμε δε μεγάλη ταύτιση των κλάσεων των τιμών των δύο στοιχείων και ιδιαίτερα των τριών ανωτέρων από 111-186 ppm του Cr με αυτές από 152-254 του Ni, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στα Σχήματα 2 και 3.

8 ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Παρατηρώντας τα Σχήματα 2 και 3 των Ni και Cr διαπιστώνουμε ταύτιση των τριών ανωτέρων κλάσεων του Ni (152-190 ppm, 191-221 ppm, 222-254 ppm), με τις τρεις ανώτερες κλάσεις του Cr (111-135 ppm, 136-166 ppm, 167-186 ppm). Η ταύτιση αυτή είναι χαρακτηριστική στο τμήμα μεταξύ Άρτας, βόρεια της λιμνοθάλασσας Ροδιάς και της σημερινής εκβολής του Αράχθου στον Αμβρακικό κόλπο, χωροθετόντας μία τριγωνικού σχήματος περιοχή. Ικανοποιητική είναι η ταύτιση και βορειότερα στο τμήμα μεταξύ Ν. Φιλιππιάδας και Γραμμενίτσας, όπου έχουμε το ριπίδιο Καμπής-Χανόπουλου.

Τα δύο παραπάνω τμήματα της περιοχής έρευνας με πολύ υψηλές τιμές των ιχνοστοιχείων Ni και Cr διαμορφώνουν μία περιοχή "υψηλής έντασης", στην οποία η προσχωματική δράση του Αράχθου με υλικά και από το οφιολιθικό σύμπλεγμα είναι καθοριστική.

Στο βόρειο και ανατολικό τμήμα της λιμνοθάλασσας Λογαρού οι τιμές των Ni, Cr είναι χαμηλότερες και στη πλειοψηφία τους εντός των επόμενων δύο κλάσεων (152-121 ppm και 120-103 ppm). Στη περιοχή αυτή, όπως αναφερθήκαμε παραπάνω, υπήρχαν τα παλαιότερα δελταϊκά μέτωπα της Κορωνησίας και της Σαλαώρας με τη συμβολή των ποταμών Λούρου και Αράχθου.

Οι ίδιες περίπου τιμές, εντός των δύο αυτών κλάσεων, των Ni, Cr αναπτύσσονται και στα εδάφη γύρω από την περιοχή "υψηλής έντασης" των τιμών στα περιθώρια της πεδιάδας Πρέβεζας-Άρτας. Οι τιμές αυτές μπορεί να υπολείπονται των υψηλών τιμών των τριών ανωτέρων κλάσεων, αλλά είναι σε υψηλά επίπεδα σε σχέση με τις μέσες τιμές των εδαφών που δίνουν οι Levinson (1974) και Rose et al. (1979). Φαινεται ότι σε προγενέστερες περιόδους αυτής που σχηματίσθηκαν τα κοινά δελταϊκά μέτωπα της Κορωνησίας και της Σαλαώρας, πρίν τη διάνοιξη του Αμβρακικού κόλπου, είχαμε επίσης προσχωματική δράση του Αράχθου από κοινού με το Λούρο στην ευρύτερη περιοχή προς τα δυτικά της πεδιάδας.

Η περιοχή "υψηλής έντασης" των τιμών στο κεντρικό τμήμα της περιοχής έρευνας μεταξύ της λιμνοθάλασσας Ροδιάς, της Καμπής, της Άρτας και της σημερινής εκβολής του Αράχθου αποτελείται από εδάφη των νεότερων ιζημάτων της προσχωματικής δράσης του Αράχθου μετά την ξεχωριστή πορεία του.

Το τελευταίο προκύπτει από τη διαφορετική ένταση τιμών των ιχνοστοιχείων Ni, Cr μεταξύ της κεντρικής περιοχής "υψηλής έντασης" και της περιοχής στα περιθώρια.

Συμπερασματικά λοιπόν μπορούμε να πούμε:

1. Ο ποταμός Άραχθος έχει παίξει τον κυρίαρχο ρόλο στην απόθεση προσχωματικών υλικών σε όλη την περιοχή έρευνας αλλά και δυτικότερα προς τις ακτές του Ιονίου, μόνος του ή ενωμένος με το Λούρο. Αυτό δείχνουν οι υψηλές ή πολύ υψηλές τιμές των ιχνοστοιχείων Ni, Cr στα εδάφη της περιοχής, που έχουν εμπλουτιστεί με υλικά αποσάθρωσης του οφιολιθικού συμπλέγματος της Πίνδου και έχουν μεταφερθεί με τα νερά του Αράχθου.
2. Ο Άραχθος ενωμένος με το Λούρο σε κοινή εκβολή έχει τροφοδοτήσει το δυτικό τμήμα της περιοχής έρευνας μέχρι και τις ανατολικές ακτές της λιμνοθάλασσας Λογαρού, όπου και το κοινό δελταϊκό μέτωπο της Κορωνησίας. Στη φάση αυτή δεν είχαμε έντονη τροφοδοσία των στερεοπαροχών με οφιολιθικά υλικά.

3. Ο Άραχθος, μετά τη δημιουργία των μετώπων της Σαλαώρας και της Κορωνησίας με το Λούρο, αποσχίστηκε και συνέχισε να τροφοδοτεί κυρίαρχα, με νεώτερα ιζήματα αυξημένης περιεκτικότητας σε οφιολιθικά υλικά, την περιοχή που περικλείεται από την Άρτα, τα βόρεια της λιμνοθάλασσας Ροδιάς και των σημερινών εκβολών του, με μία προοδευτική μετατοπισή του κατ' αρχήν προς τα δυτικά και στη συνέχεια από τα δυτικά προς τα ανατολικά με ταυτόχρονη προοδευτική πτώση των περιεκτικοτήτων του σε οφιολιθικά υλικά.
4. Ο ποταμός Λούρος πριν αλλά και μετά την αποσχισή του από τον Άραχθο μικρή συνεισφορά είχε και έχει στην απόθεση ενεργών ιζημάτων στην περιοχή πλην μιας στενής λωρίδας εκατέρωθεν της κοίτης του και των εκβολών του με χαμηλές σχετικά τιμές των Ni, Cr.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Aubouin, J., 1959. Contribution a l'etude geologique de la Greece septentrionale: Les confins de l'Epire et de la Thessalie. *Ann.Geol. d. Pays Hell.* X, 1-525.

Bornovas, G., 1960. Observations nouvelles sur la geologie des zones preapulienne et ionienne (Grece occidentale). Paris, *B. S. G. F. (7) II*, 410-414.

Bousquet, B., 1976. *La Grece occidentale. Interpretation geomorphologique de l'Epire, de l'Acarnanie et des iles ioniennes.* These, Univ. de Paris IV.

Βρυνιώτης, Δ., 2001. *Εδαφογεωχημική έρευνα δελταϊκών αποθέσεων Λουρου-Αράχθου σε συνδυασμό με υδρογεωχημικά στοιχεία.* Μελέτη Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα, 86 σελ.

Ε.Κ.Θ.Ε., 1989. *Ωκεανογραφική μελέτη Αμβρακικού κόλπου.* Τόμος 2.1., Αθήνα.

Ι.Γ.Μ.Ε., 1983. *Γεωλογικός χάρτης Ελλάδας. Κλίμακα 1:500.000.* Έκδοση Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.

Kabata-Pendias, A. and Pendias, H., 1984. *Trace elements in soils and plants.* CRC Press. Florida, 315 pp.

Levinson, A.A., 1974. Introduction to exploration geochemistry. Applied Publishing Ltd., Illionois, USA, 614 pp.

Μαράτος, Γ., 1972. *Γεωλογία της Ελλάδος.* Έκδοση ΓΕ. ΜΕΛ. ΕΡ., Αθήνα.

Μερτζάνης, Α., 1992. *Γεωμορφολογική εξέλιξη του Αμβρακικού κόλπου.* Διδακτορική διατριβή. Παμεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.

Μπόλτσης, Θ., 1986. *Συμβολή στη μελέτη του υδατικού ισοδυνάμου των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων της περιοχής Ηπείρου.* Διδακτορική διατριβή.Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.

Rose, A., Hawkes, H., Webb, J., 1979. *Geochemistry in mineral exploration.* Academic Press, London, 657 σελ.

Sposito, G., 1983. *The chemical forms of trace metals in soils. In applied environmental geochemistry.* In: I. Thornton (editor), Applied Environmental Geochemistry. Academic Press, London, 123-170.

ABSTRACT

THE ROLE OF LOUROS AND ARACHTHOS RIVERS IN THE DEVELOPMENT OF SEDIMENTS OF THE ARTA'S PLAIN WITH THE CONTRIBUTION OF GEOCHEMICAL PARAMETERS

Vriniotis D.[1] and Papadopoulou K.[2]

[1] *I.G.M.E., Messoghion Avenue. 70, 115 27, Athens, divrin@igme.gr.*

[2] *Department of Geology-Climatology, Faculty of Geology, University of Athens*

The investigated region, which consists of a flat part to the north of Amvrakikos gulf, has high values with respect to Ni and Cr in alluvial soil. Specifically, within the area bounded by Rodia's lagoon, Arta's and Arachthos delta there are very high values of Ni and Cr with spatial correlation of the three higher classes of nickel (152-254 ppm) and chromium (111-186 ppm). In the surrounding area there are also elevated values of Ni and Cr. These high values of Ni and Cr are derived from the weathered ultra-basic materials, transported by Arachthos river from the northern part of the greater region, where the Pindos ophiolite complex is developed. Whereas, Louros river does not carry a load of ultra-basic materials. The conclusions of this investigation are: a) The most recent sediments of the flat part within Rodia's lagoon, Arta's and Arachthos delta are exclusive deposits of Arachthos river after its separation from Louros, b) In the surrounding area, and especially to the West there are older sediments deposited by Arachthos and Louros before their break-up, and c) The contribution of Louros in the sediments of the flat part is minor.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΒΑΘΜΟΣ ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΣΥΓΚΡΙΜΑΤΑ ΣΙΔΗΡΟΥ - ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΕΔΑΦΩΝ ΜΕ ΑΤΕΛΗ ΣΤΡΑΓΓΙΣΗ

Γασπαράτος Δ.[1], Χαϊντούτη Κ.[1], Ταρενίδης Δ.[2], και Τσαγκαλίδης Α.[3]

[1]*Εργαστήριο Εδαφολογίας και Γεωργικής Χημείας, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, haidouti@aua.gr*

[2]*ΙΓΜΕ, Διεύθυνση Ορυκτολογίας – Πετρογραφίας, Μεσογείων 70, 115 27 Αθήνα*

[3]*Εργαστήριο Ορυκτολογίας και Γεωλογίας, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα συγκρίματα Fe-Mn, μορφολογικά χαρακτηριστικά εδαφών που εμφανίζουν περιοδικές διακυμάνσεις του οξειδοαναγωγικού τους δυναμικού, παρουσιάζουν ισχυρή τάση να δεσμεύουν και να εγκλωβίζουν στη μάζα τους ανόργανους ρυπαντές όπως τα βαρέα μέταλλα. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη του βαθμού συσσώρευσης των Fe, Mn, Ni, Co, Pb και Cd σε συγκρίματα Fe-Mn από εδάφη της Κεντρικής Ελλάδας με ατελή στράγγιση. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα συγκρίματα προσροφούν και απομονώνουν σημαντικά ποσά βαρέων μετάλλων και ιδιαίτερα καδμίου και μολύβδου από την εδαφική μάζα. Ο βαθμός συσσώρευσης έδειξε ότι τα βαρέα μέταλλα συγκεντρώνονται στα συγκρίματα Fe-Mn, ως αποτέλεσμα των φορτίων των οξειδίων σιδήρου και μαγγανίου, κυρίαρχων συστατικών των συγκριμάτων, σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά: Pb>Cd>Mn>Co>Ni>Fe. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσίασε ο McKenzie (1980) για τη σειρά προσρόφησης των Pb, Mn, Co και Ni σε εννέα συνθετικά οξείδια του μαγγανίου ενώ οι Nimfopoulos et al., 1997, απέδειξαν ότι η σειρά κινητικότητας μετάλλων σε καρστικές κοιλότητες εμπλουτισμένες με οξείδια Mn είναι Na>K>Mg>Sr>Mn>As>Zn>Ba>Al>Fe>Cu>Cd>Pb.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα συγκρίματα σιδήρου-μαγγανίου είναι ευδιάκριτα, σκληρά, εδαφικά χαρακτηριστικά μεγέθους συνήθως μερικών χιλιοστών, τα οποία σχηματίζονται στο έδαφος πρωταρχικά, ως αποτέλεσμα επαναλαμβανόμενων κύκλων οξείδωσης και αναγωγής. Η μάζα τους χαρακτηρίζεται από ένα δευτερογενή εμπλουτισμό σε οξείδια σιδήρου και μαγγανίου, συνήθως χαμηλής κρυσταλλικότητας, τα οποία εμποτίζουν και συσσωματώνουν σε διαφορετικό βαθμό εδαφικά υλικά (Zhang and Karathanasis, 1997, Γασπαράτος et al., 2002, Gasparatos et al., 2004b). Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι τα συγκρίματα Fe-Mn παρουσιάζουν μια ισχυρή τάση να συσσωρεύουν τόσο θρεπτικά στοιχεία (όπως ο φώσφορος), όσο και ρυπαντές κατιοντικής φύσεως όπως τα βαρέα μέταλλα (Kanev and Kazakov, 1999, Palumbo et al., 2001, Manceau et al., 2003). Σε αρκετές περιπτώσεις φαίνεται ότι η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων στα συγκρίματα Fe-Mn είναι ο σημαντικότερος μηχανισμός που ελέγχει τη δυναμική τους και επηρεάζει την κινητικότητα και διαθεσιμότητά τους στο έδαφος.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη του βαθμού συσσώρευσης των Fe, Mn, Ni, Co, Pb και Cd σε συγκρίματα Fe-Mn (με αναλογία Fe/Mn > 4.0), τα οποία σχηματίσθηκαν σε ατελώς αποστραγγιζόμενα εδάφη της Κεντρικής Ελλάδας.

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Για την πραγματοποίηση της μελέτης επιλέχθηκαν εδάφη της τάξης των Alfisols από την περιοχή της Καρδίτσας με ατελή στράγγιση και παρουσία συγκριμάτων Fe-Mn. Η απομόνωση των συγκριμάτων από το έδαφος έγινε σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Γασπαράτος et al., 2000. Πραγματοποιήθηκε διασπορά 200 g εδαφικών συσσωματωμάτων με 0.25 M Na_2CO_3 και ανακίνηση για 16 ώρες. Στη συνέχεια ακολούθησε υγρό κοσκίνισμα και το υλικό που συγκρατήθηκε από το κόσκι-

νο των 2.00 mm ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ακολούθως ξηράθηκε στους 105 ^{o}C. Από το κόσκινο τα συγκρίματα απομονώθηκαν οπτικά μετά την απομάκρυνση των κόκκων άμμου και οργανικών υπολειμμάτων που τυχόν είχαν απομείνει. Τα συγκρίματα διαχωρίστηκαν μορφολογικά με τη βοήθεια στερεοσκοπίου και στη συνέχεια λειοτριβήθηκαν ώστε το δείγμα να περάσει από κόσκινο των 0.5 mm.

Ο προσδιορισμός των ολικών συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων τόσο στα συγκρίματα όσα και στα εδάφη από τα οποία συλλέχθηκαν, πραγματοποιήθηκε με διαλυτοποίηση των δειγμάτων με aqua regia (Gasparatos and Haidouti, 2001). Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων μετρήθηκαν με φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης (Varian SpectrA-A300). Ο βαθμός συσσώρευσης (ΒΣ) για κάθε στοιχείο υπολογίσθηκε σύμφωνα με τον ακόλουθο τύπο (1), ο οποίος αποτελεί τροποποίηση του δείκτη εμπλουτισμού (enrichment factor) που παρουσιάζεται στην εργασία των Dawson et al. (1985).

$$\text{ΒΣ} = \frac{Cn\ συγκριμα}{Cn\ εδαφος} \qquad (1)$$

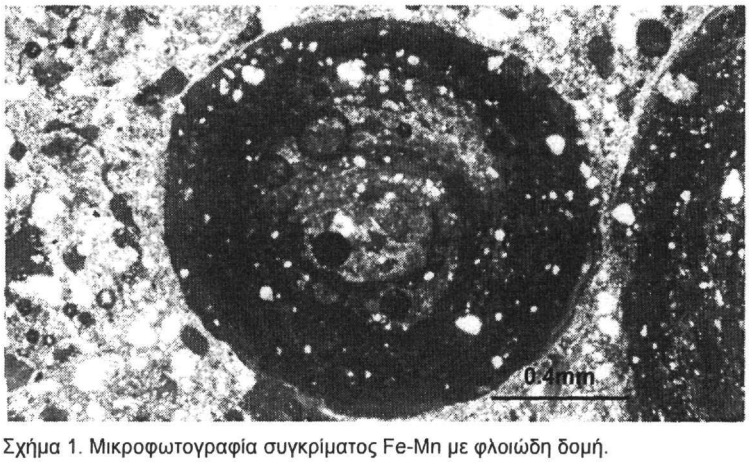
όπου C = η συγκέντρωση του στοιχείου n στο σύγκριμα και το έδαφος αντίστοιχα

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Μορφολογία των συγκριμάτων

Τα συγκρίματα Fe-Mn (με αναλογία Fe/Mn > 4.0) εμφανίζονται στο στερεοσκόπιο σφαιρικά με σαφή εξωτερικά όρια, ανομοιομορφία στο χρώμα, όπου ορφνοωχρές και σε ορισμένες περιπτώσεις ερυθροορφνές ζώνες επικαλύπτουν εξωτερικά έναν μελανό πυρήνα όπως παρουσιάζεται σε εγκάρσια τομή (Gasparatos et al. 2004b).

Στο πολωτικό μικροσκόπιο, τα συγκρίματα Fe-Mn παρουσιάζουν σφαιρικό σχήμα, σαφή εξωτερικά όρια, σκελετικά υλικά όμοια και ίδιων διαστάσεων με τα υλικά που κυριαρχούν στην υπόλοιπη εδαφική μάζα και πολύ συχνά επικαλύπτονται περιφερειακά από υλικά μεγέθους ιλύος και αργίλου (Σχήμα 1). Η παρουσία των ίδιων πρωτογενών ορυκτών στα συγκρίματα και την περιβάλλουσα εδαφική μάζα δείχνει ότι τα συγκρίματα σχηματίσθηκαν in situ κάτω από την επίδραση των οξειδίων του σιδήρου και μαγγανίου (Γασπαράτος et al., 2002). Οι Gasparatos et al., 2004b μελετώντας την ορυκτολογία των οξειδίων Fe στα συγκρίματα, διαπίστωσαν την ταυτόχρονη παρουσία χαμηλής κρυσταλλικότητας γκαιτίτη (goethite) και ferrihydrite. Τα οξείδια Mn, όπως αναφέρουν και οι περισσότεροι ερευνητές, λόγω του μικρού μεγέθους των κρυστάλλων τους εμφανίζονται κυρίως ως άμορφα (Tokashiki et al., 1986, Zhang and Karathanasis, 1997). Τα συγκρίματα επίσης παρουσιάζουν ετερογένεια χρώματος και διάταξη της μάζας τους σε δακτυλίους ή ζώνες (φλοιώδης δομή) των οποίων ο αριθμός και το πάχος ποικίλλουν, ως αποτέλεσμα των εναλλαγών μεταξύ οξειδωτικών και αναγωγικών φάσεων, (Gasparatos et al., 2004a).



Σχήμα 1. Μικροφωτογραφία συγκρίματος Fe-Mn με φλοιώδη δομή.

3.2 Βαθμός συσσώρευσης

Ο βαθμός συσσώρευσης (ΒΣ) αποτελεί έναν αξιόπιστο δείκτη του εμπλουτισμού της μάζας των συγκριμάτων Fe-Mn με βαρέα μέταλλα (Dawson et al., 1985). Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας δείχνουν ότι ο ΒΣ ποικίλλει από στοιχείο σε στοιχείο και παρουσιάζει μεγάλο εύρος τιμών για στοιχεία όπως το μαγγάνιο και το κοβάλτιο (Πίνακας 1, Σχήμα 2). Οι τιμές του ΒΣ σε όλες τις περιπτώσεις εμφανίζονται > 1, γεγονός που αποδεικνύει ότι τα συγκρίματα παρουσιάζουν σημαντικά υψηλή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα σε σχέση με το έδαφος. Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 1, ο βαθμός συσσώρευσης για το σίδηρο και το νικέλιο είναι χαμηλός (3,5-3,6), για το κοβάλτιο και το μαγγάνιο μέτριος (7,6-10,3), ενώ για το κάδμιο και το μόλυβδο υψηλός (15,5-17,2). Οι Childs and Leslie (1977) βρήκαν ότι σε κάθε περίπτωση τα συγκρίματα Fe-Mn από ατελώς αποστραγγιζόμενα εδάφη της Νέας Ζηλανδίας, παρουσίαζαν υψηλές συγκεντρώσεις Fe, Mn, Ti, Co, S, P, Mo, Cu, V σε σχέση με την εδαφική μάζα.

Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων ακόμα και 20 φορές υψηλότερες σε σχέση με την περιβάλλουσα εδαφική μάζα αποδεικνύουν την ισχυρή τάση των συγκριμάτων να δεσμεύουν και να απομονώνουν από το έδαφος ιδιαίτερα τοξικά μέταλλα όπως το κάδμιο και ο μόλυβδος. Οι Palumbo et al., (2001) μελετώντας το βαθμό συσσώρευσης σε συγκρίματα Fe-Mn από ατελώς αποστραγγιζόμενα εδάφη της Ιταλίας, βρήκαν παρόμοιες τιμές για το σίδηρο, το νικέλιο και το κάδμιο αλλά σημαντικά υψηλότερες για την περίπτωση του μαγγανίου και του κοβαλτίου.

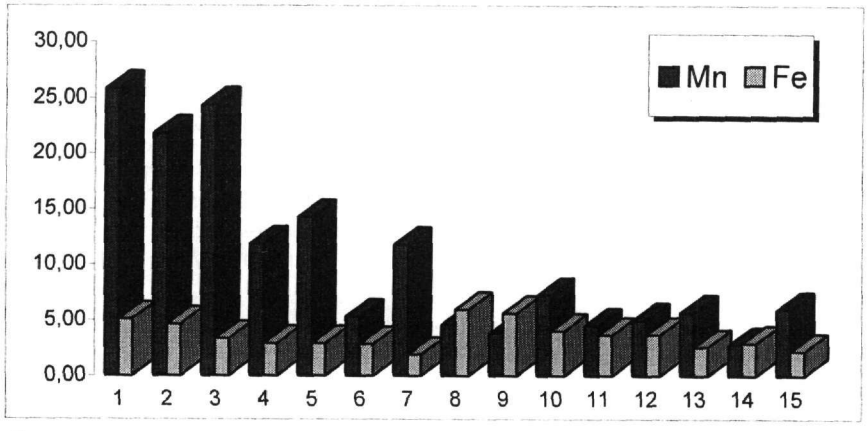
Σύμφωνα με τις τιμές του ΒΣ, η σειρά με την οποία τα βαρέα μέταλλα συγκεντρώνονται στα συγκρίματα Fe-Mn είναι η ακόλουθη: Pb>Cd>Mn>Co>Ni>Fe. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσίασε ο McKenzie (1980) για τη σειρά προσρόφησης των Pb, Mn, Co και Ni σε εννέα συνθετικά οξείδια Mn, ενώ οι Nimfopoulos et al., 1997, απέδειξαν ότι η σειρά κινητικότητας μετάλλων σε καρστικές κοιλότητες εμπλουτισμένες με οξείδια Mn είναι Na>K>Mg>Sr>Mn>As>Zn>Ba>Al>Fe>Cu>Cd>Pb. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των οξειδίων του μαγγανίου αλλά και του σιδήρου, τα οποία αποτελούν σημαντικό μέρος της μάζας των συγκριμάτων, όπως το φορτίο και η μεγάλη ειδική τους επιφάνεια, παίζουν καθοριστικό ρόλο στη συμπεριφορά και δυναμική των βαρέων μετάλλων στα εδαφικά συστήματα (McKenzie, 1989, Schwertmann and Taylor, 1989, Liu et al., 2002). Τα οξείδια του μαγγανίου εμφανίζουν σημείο μηδενικού φορτίου (ZPC – zero point charge) σε χαμηλές τιμές pH (2.0-4.5), ενώ οι αντίστοιχες τιμές pH για τα οξείδια του σιδήρου είναι υψηλότερες (6.8 – 8.0).

Το pH των εδαφών της παρούσας μελέτης κυμαίνεται από 6.0 – 7.1, εύρος στο οποίο τα οξείδια του μαγγανίου εμφανίζονται αρνητικά φορτισμένα ενώ τα οξείδια του σιδήρου ουδέτερα ή με μικρό θετικό φορτίο. Στην περίπτωση αυτή οι φορτισμένες επιφάνειες των οξειδίων του μαγγανίου αλλά και του σιδήρου των συγκριμάτων Fe-Mn, έλκουν και δεσμεύουν από το εδαφικό διάλυμα, κατιόντα, ανιόντα ακόμα και σύμπλοκα όπως στην περίπτωση του μολύβδου ($Pb(OH)^+$, $PbCO_3$). Η διαδικασία αυτή οδηγεί σε ένα σταδιακό εμπλουτισμό της μάζας των συγκριμάτων με βαρέα μέταλλα μέσω της προσρόφησης και της καθίζησης.

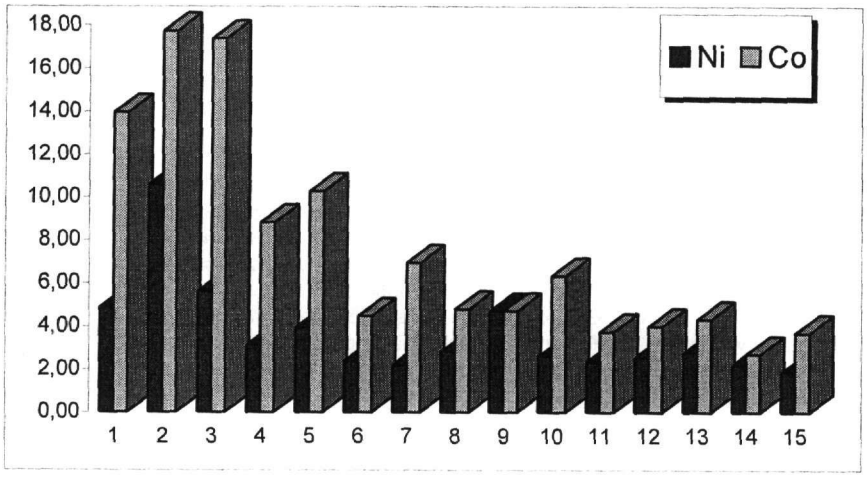
Η εσωτερική φλοιώδης μικροδομή των συγκριμάτων Fe-Mn δείχνει ότι τα συγκρίματα αναπτύσσονται σταδιακά σε διακριτές φάσεις και αργούς ρυθμούς, γεγονός που σχετίζεται και επιδρά στην ικανότητα τους να ακινητοποιούν γεωχημικά τους ανόργανους ρυπαντές. Χαμηλοί ρυθμοί αύξησης της μάζας των συγκριμάτων έχουν ως αποτέλεσμα ικανοποιητικές χρονικές περιόδους για την προσρόφηση και την απομόνωση των βαρέων μετάλλων από τα χαμηλής κρυσταλλικότητας οξείδια του σιδήρου και τα άμορφα οξείδια του μαγγανίου (Dawson et al., 1985, Palumbo et al, 2001, Gasparatos et al., 2004a).

Πίνακας 1. Συνοπτικά στατιστικά στοιχεία του βαθμού συσσώρευσης (ΒΣ) για το μαγγάνιο, το σίδηρο, το νικέλιο το κοβάλτιο, το κάδμιο και το μόλυβδο στα συγκρίματα Fe-Mn.

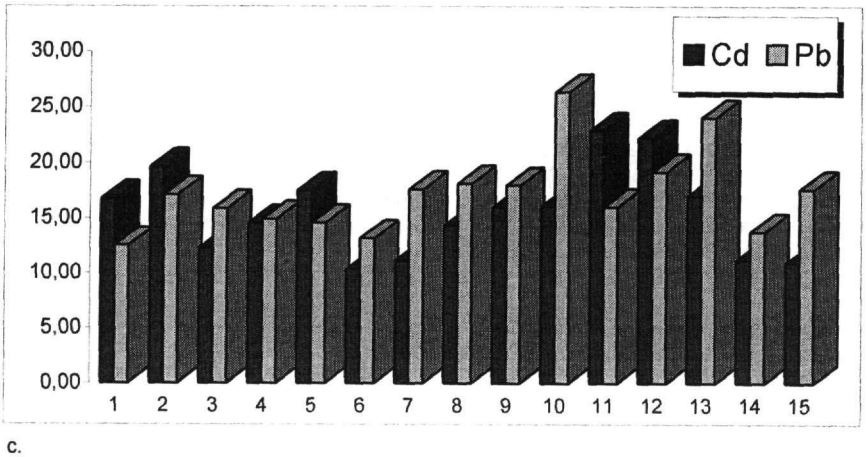
Στοιχείο	Μέσος όρος	Ελάχιστο	Μέγιστο
Mn	10,3	2,8	25,8
Fe	3,5	1,9	6,0
Ni	3,6	1,9	10,6
Co	7,6	2,7	17,7
Cd	15,5	10,4	22,9
Pb	17,2	12,5	26,3



a.



b.



c.

Σχήμα 2. Κατανομή του βαθμού συσσώρευσης a. μαγγανίου – σιδήρου b. νικελίου – κοβαλτίου c. καδμίου – μολύβδου στα συγκρίματα Fe-Mn.

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας δίνουν ισχυρές ενδείξεις ότι η δυναμική των βαρέων μετάλλων σε εδαφικά συστήματα με ατελή στράγγιση ελέγχεται πρωταρχικά από την παρουσία των συγκριμάτων Fe-Mn. Οι φορτισμένες επιφάνειες τόσο των οξειδίων του μαγγανίου (μη κρυσταλλικά) όσο και των οξειδίων του σιδήρου (γκαιτίτης χαμηλής κρυσταλλικότητας, ferrihydrite), κυρίαρχων συστατικών των συγκριμάτων, λόγω της υψηλής ενεργότητας και της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας, προσροφούν από το εδαφικό διάλυμα και κατακρημνίζουν κατιόντα όπως τα Pb, Cd, Co και Ni με την μορφή αδιάλυτων ενώσεων. Η γεωχημική αυτή διαδικασία οδηγεί σε ένα σταδιακό εμπλουτισμό των συγκριμάτων σε βαρέα μέταλλα, με αποτέλεσμα να μειώνονται δραστικά οι συγκεντρώσεις αυτών των τοξικών μετάλλων στην υπόλοιπη εδαφική μάζα και περιβάλλον.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν το Ι.Κ.Υ. για την οικονομική του υποστήριξη στον υποψήφιο διδάκτορα Δ. Γασπαράτο.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Γασπαράτος Δ., Κ. Χαϊντούτη και Ι. Μάσσας. 2000. Ποσοτικός προσδιορισμός των συγκριμάτων σιδήρου και μαγγανίου και κατανομή τους σε ένα έδαφος Alfisol. Πρακτικά 8ου Πανελλήνιου Εδαφολογικού Συνεδρίου. Καβάλα, 20 - 23 Σεπτεμβρίου. Σελ. 318-327.

Γασπαράτος Δ., Χαϊντούτη Κ., Τσαγκαλίδης Α., και Ταρενίδης Δ., 2002. Ορυκτολογική σύσταση των συγκριμάτων σιδήρου-μαγγανίου σε ένα ατελώς αποστραγγιζόμενο Alfisol. Πρακτικά 9ου Πανελλήνιου Εδαφολογικού Συνεδρίου. Αθήνα, 23 - 24 Σεπτεμβρίου. Σελ. 527-535.

Childs, C.W., and Leslie, D.M., 1977. Interelement relationships in iron-manganese concretions from a catenary sequence of yellow-grey earth soils in loess, Soil Science, 123, 369-376.

Dawson, B.S.W., Ferguson, J.E., Campbell, A.S., and Cutler, E.J.B., 1985. Distribution of elements in some Fe-Mn nodules and an iron-pan in some gley soils of New Zealand, Geoderma, 35, 127-143.

Gasparatos, D., and Haidouti, C., 2001. A comparison of wet oxidation methods for determination of total phosphorus in soils, Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 164, 435-439.

Gasparatos D., D.Tarenidis, C. Haidouti and G. Oikonomou. 2004a. Microscopic structure of Fe-Mn nodules from Greek soils and its environmental implications. Environmental Chemistry Letters, (in press).

Gasparatos, D., C. Haidouti, D. Tarenidis., 2004b. Characterization of iron oxides in Fe-rich concretions from an imperfectly-drained Greek soil: A study by selective-dissolution techniques and X-ray diffraction. Archives of Agronomy and Soil Science, 50, 485-493.

Kanev, V.V., and Kazakov V.G., 1999. Nodules as a reservoir of mobile elements in podzolic soils, Eurasian Soil Science, 32, 308-317..

Liu, F., C. Colombo, P. Adamo, J.Z. He, and A. Violante Trace elements in manganese – iron nodules from a Chinese Alfisol. Soil Science Society America Journal, 66, 661-670.

Manceau A, Tamura N., Celestre R.S. Macdowell A.A. Geoffroy N., Sposito G., Padmore H.A., 2003. Molecular-scale speciation of Zn and Ni in soil ferromanganese nodules from loess soils of the Mississippi basin. Environmental Science and Technology, 37, 75-80.

McKenzie, R.M., 1980. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron.. Australian Journal of Soil Research, 18, 61-73.

McKenzie, R.M., 1989. Manganese oxides and hydroxides. In: Minerals in soil environments, Dixon, J.B., Weed, S.B. eds, SSSA Book Ser. 1, 2nd edition, SSSA, Madison, WI, 439-465.

Nimfopoulos, M.K., Pattrick, R.A.D., Michailidis, K.M., Polya, D.A., and, Esson J., 1997. Geology, geochemistry and origin of the continental karst-hosted supergane manganese deposits in the western Rhodope massif, Macedonia, northern Greece. Exploration and Mining Geology, 6, 171-184.

Palumbo, B., Bellanca, A., Neri, R., and Roe, M.J., 2001. Trace metal partitioning in Fe-Mn nodules from Sicilian soils, Italy. Chemical Geology, 173, 257-269.

Schwertmann, U. and Taylor, R.M., 1989. Iron oxides. In: Minerals in soil environments, Dixon, J.B., Weed, S.B. eds, SSSA Book Ser. 1, 2nd edition, SSSA, Madison, WI, 380-438.

Tokashiki, Y., Dixon, J.B., Golden, D.C., 1986. Manganese oxide analysis in soils by combined X-ray diffraction and selective dissolution methods. Soil Science Society America Journal, 50, 1079-1084.

Zhang, M., and Karathanasis, A.D., 1997. Characterization of iron-manganese concretions in Kentucky Alfisols with perched water tables. Clays Clay Minerals, 45, 428-439.

ABSTRACT

ENRICHMENT FACTORS OF HEAVY METALS IN IRON - MANGANESE CONCRETIONS FROM IMPERFECTLY DRAINED SOILS

Gasparatos D.[1], Haidouti C.[1], Tarenidis D.[2], and Tsagalidis A.[3]

[1] *Laboratory of Soils and Agricultural Chemistry, Agricultural University of Athens, Iera Odos 75, Athens 11855 haidouti@aua.gr*

[2] *I.G.M.E., Mesogion Str. 70, 115 27, Athens*

[3] *Laboratory of Mineralogy and Geology, Agricultural University of Athens, Iera Odos 75, Athens 11855*

The Fe-Mn concretions are morphological features of soils under alternating oxidizing and reducing conditions. They have a high adsorption capacity for many inorganic pollutants, like heavy metals. This study determines the enrichment factors of Fe, Mn, Ni, Co, Pb and Cd in Fe-Mn concretions collected from imperfectly –drained soils in Central Greece. The data show that the concretions absorbed significant amounts of heavy metals and especially of lead and cadmium from the soil system. According to the enrichment factors, the affinity of heavy metals for the concretions due to the charged surfaces of iron and manganese oxides, follow the order Pb>Cd>Mn>Co>Ni>Fe. McKenzie (1980) also found adsorption of cobalt, manganese, nickel and lead at the same order on nine synthetic manganese oxides while Nimfopoulos et al. (1997) showed that the mobility of the metals at karst cavities enriched with Mn oxides followed the order Na>K>Mg>Sr>Mn>As>Zn>Ba>Al>Fe>Cu>Cd>Pb.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΚΟΛΠΟΥ ΤΗΣ ΕΛΕΥΣΙΝΑΣ-ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΟΥΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ

Κανελλοπούλου Γ., Περδικάτσης Β., Φώσκολος Α.
Εργαστήριο Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 73100, Κρήτη, gkanel@mred.tuc.gr, vperdik@mred.tuc.gr, foscolos@mred.tuc.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η γεωχημική και ορυκτολογική μελέτη των ιζημάτων στον κόλπο της Ελευσίνας σε τρεις σταθμούς δειγματοληψίας πραγματοποιήθηκε με στόχο την χωροχρονική αξιολόγηση του βαθμού επιβάρυνσής του από τις διακριτές πηγές ρύπανσης που προέρχονται από την ανθρωπογενή δραστηριότητα. Πρόκειται για έναν αβαθή κόλπο, ο οποίος συνδέεται με τον υπόλοιπο Σαρωνικό με δύο στενούς διαύλους. Η δυσμενής φυσιογραφία του υποβοηθά την εκτεταμένη απόθεση ρυπαντών, που προέρχονται τόσο από τα αστικά όσο και από τα βιομηχανικά απόβλητα.

Τα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου της Ελευσίνας από ανατολικά προς δυτικά χαρακτηρίζονται ιλυοαμμώδη και ιλυοαμμώδη με χονδρόκοκκη άμμο αντίστοιχα. Το κύριο ωστόσο χαρακτηριστικό της περιοχής είναι η εξάπλωση ενός μαύρου στρώματος ιλύος, πλούσιου σε οργανικό υλικό με πάχος μέχρι και 12 εκατοστά, το οποίο είναι άμεσα συσχετιζόμενο με την διαρκή εναλλαγή οξειδωτικών και ανοξικών συνθηκών στην επιφάνεια του ιζήματος. Κατά την θερινή περίοδο οι επικρατούσες ανοξικές συνθήκες έχουν ως αποτέλεσμα την απόθεση αυξημένου οργανικού υλικού προσδίδοντας σε όλη την έκταση της επιφάνειας του βυθού μαύρο χρώμα. Επιπλέον το χρώμα αυτό προέρχεται από την ανθρωπογενή δραστηριότητα. Τη χειμερινή περίοδο, κατά την οποία πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία, η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου προσδίδει στην επιφάνεια των ιζημάτων ένα καφέ στρώμα του οποίου το πάχος δεν υπερβαίνει τα 0,5 χιλιοστά.

Το pH των ιζημάτων κυμαίνεται από 7.9 έως 8.5 και αυξάνεται με το βάθος. Οι μετρήσεις της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας δείχνουν τα αυξημένα ποσοστά αργιλικού υλικού στην δυτική πλευρά του κόλπου. Επίσης η ποσότητα οργανικού άνθρακα εμφανίζεται υψηλότερη στο ανατολικό τμήμα με μέση τιμή 4% και μειώνεται προς τα δυτικά με μέση τιμή 2,5%.

Η ορυκτολογική ανάλυση των ιζημάτων του κόλπου είναι: χαλαζίας, ασβεστίτης, δολομίτης, χλωρίτης, ιλλίτης, αλβίτης και αλουνίτης. Χαρακτηριστικές είναι οι διαχρονικές διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των στοιχείων : Pb, Ni, Zn, Cu, Mn, Cr, Hg και Cd, τα οποία καθορίζουν την περιβαλλοντική κατάσταση του κόλπου. Συγκεκριμένα οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που προσδιορίστηκαν κυμαίνονται μεταξύ των τιμών: Pb:64-203ppm, Ni:37-245ppm, Zn:141-555ppm, Cu:0,6-237ppm, Mn:59-462ppm, Cr:90-257ppm, Hg:95-466ppb και Cd:<1-6463ppb.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κάθε στερεό, κοκκώδες υλικό που καταλήγει ή αναπτύσσεται στο θαλάσσιο περιβάλλον αποτελεί συστατικό των θαλασσίων ιζημάτων, εφόσον οδηγείται σε απόθεση μέσω της διεργασίας της ιζηματογένεσης. Ο ευρύτερος κύκλος της ιζηματογένεσης περιλαμβάνει τον εξωγενή γεωλογικό κύκλο, την αποσάθρωση και διάβρωση των μητρικών πετρωμάτων, τη μεταφορά των προϊόντων διάβρωσης, την απόθεση και λιθοποίηση τους (Αναγνώστου κ.ά. 1999).

Η οξειδωτική κατάσταση ενός ιζήματος σχετίζεται άμεσα με το χρώμα του, την οξειδωτική δηλαδή βαθμίδα των ενώσεων του σιδήρου, και από το είδος και την μορφή των περιεχόμενων οργανικών ενώσεων. Ένας καφέ-κόκκινος χρωματισμός αποτελεί ένδειξη της παρουσίας υδροξειδίου του σιδήρου, ένας γκρίζος χρωματισμός επιβεβαιώνει την παρουσία θειούχου σιδήρου και οργανικής ύλης σε λεπτό διαμερισμό, ένας σκούρος γκρίζος ή μαύρος χρωματισμός εμφανίζεται σε ιζήματα

πλούσια σε οργανικό υλικό (Yen, 1977). Στις παράκτιες περιοχές το ποσοστό του περιεχόμενου οργανικού υλικού των ιζημάτων είναι αυξημένο σε αντίθεση με τα ιζήματα σε μεγαλύτερα βάθη, όπου υπόκειται σε οξειδωτικές διεργασίες προτού ολοκληρωθεί η καταβύθιση του (Αναγνώστου κ.ά. 1999).

Η χημική σύσταση των θαλασσίων ιζημάτων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως τη σχετική αναλογία κάποιων ορυκτών στα θαλάσσια ιζήματα, τους μηχανισμούς με τους οποίους τα στοιχεία αυτά εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον καθώς και τον συνολικό μηχανισμό ιζηματογένεσης σε μια συγκεκριμένη θαλάσσια περιοχή (Yen, 1977). Όλα τα στοιχεία που περιέχονται στα πετρώματα του γήινου φλοιού περιέχονται και στα θαλάσσια ιζήματα σε ανάλογα επίπεδα συγκεντρώσεων, εφόσον οι φυσικές διεργασίες οδηγούν σε μια ισορροπία. Κάθε αυξητική τάση στην συγκέντρωση τους πιθανότατα οφείλεται σε ανθρωπογενή δραστηριότητα (Jeftic, 1991). (Υπήρχε μια παρατήρηση για τη βιβλιογραφία εδώ. Επισημαίνω ότι και οι τέσσερις παραπάνω γραμμές προέρχονται από την ίδια πηγή, Jeftic, 1991)

Η πλήρης εκτίμηση της θαλάσσιας ρύπανσης συνίσταται στον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των ρυπαντικών φορτίων και τοξικών ουσιών τόσο στο θαλασσινό νερό και στα ιζήματα όσο και στους υδρόβιους οργανισμούς. Η ανεύρεση της συγκέντρωσης ενός ρύπου στο θαλασσινό νερό αποτελεί μια ένδειξη της παρουσίας της συγκεκριμένης ουσίας την συγκεκριμένη χρονική στιγμή, παρέχοντας ελάχιστες πληροφορίες όσον αφορά την χωροχρονική του κατανομή. Η μελέτη των ιζημάτων οδηγεί σε χρήσιμες πληροφορίες κατά την πραγματοποίηση γεωχημικών μελετών που αφορούν την θαλάσσια ρύπανση. Κατακόρυφες τομές ιζημάτων διατηρούν την ένταση εισροής ρυπαντών στο θαλάσσιο περιβάλλον (Κελεπερτζής, 1993). Αστικές και βιομηχανικές δραστηριότητες συνεισφέρουν στην εισαγωγή σημαντικών ποσοτήτων ρυπαντών. Βαρέα μέταλλα, φυτοφάρμακα και άλλες τοξικές ουσίες περνούν από την υδάτινη στήλη στις επιφάνειες σωματιδίων και μέσω του μηχανισμού της προσρόφησης παραμένουν στα ιζήματα (UNEP, 1996). Τα οξείδια του Fe και του Mn αποτελούν συχνούς προσροφητές μετάλλων, ο οργανικός άνθρακας προσροφά μέταλλα σε οξικές και ανοξικές συνθήκες, ενώ σε ανοξικές μόνο συνθήκες τα σουλφίδια αποτελούν τους κύριους προσροφητές (Hagopian-Schlekat et al., 2001).

Η παρούσα εργασία αποτελεί συνέχεια παλαιότερων γεωχημικών και ορυκτολογικών μελετών που πραγματοποιήθηκαν στα ιζήματα του Σαρωνικού κόλπου με έμφαση σε αυτά του κόλπου της Ελευσίνας (Grimanis et al., 1977, Griggs et al., 1978, MEDPOL/UNEP monitoring program 1983-1993, Scoullos, 1986, Grimanis et al., 1987, Angelidis and Grimanis, 1987, Angelidis and Grimannis, 1989, Kalogeropoulos et al, 1993, Αναγνώστου κ.ά., 1993). Η συγκεκριμένη γεωχημική και ορυκτολογική μελέτη των ιζημάτων του κόλπου έγινε με στόχο την χωροχρονική αξιολόγηση του βαθμού επιβάρυνσής του από τις διακριτές πηγές ρύπανσης που προέρχονται από την ανθρωπογενή δραστηριότητα. Αποτελεί τέλος ένα κομμάτι της γενικότερης μελέτης που αφορά στην επιβάρυνση του κόλπου από ανόργανους αλλά και οργανικούς ρυπαντές (Ρόρη, 2002), που προέρχονται από την ανεξέλεγκτη βιομηχανική δραστηριότητα στη γύρω περιοχή.

1.1 Η περιοχή μελέτης

Ο κόλπος της Ελευσίνας είναι μια αβαθής λεκάνη που επικοινωνεί με τον Σαρωνικό κόλπο δια μέσου δύο στενών διαύλων: τον δίαυλο του Κερατσινίου (βάθος 12m, πλάτος επιφάνειας 1200m, πλάτος βυθού 250 m) και τον δίαυλο των Μεγάρων (βάθος 8m, πλάτος επιφάνειας 600m, πλάτος βυθού 170m). Η ασθενής επίδραση από τα νερά του Σαρωνικού επιδεινώνει την δυσμενή περιβαλλοντική κατάσταση του κόλπου (Μαυράκης κ.ά., 2000).

Οι πηγές ρύπανσης του κόλπου είναι οι εξής:1) Ο κεντρικός αποχετευτικός αγωγός της Αθήνας (περίπου 800.000m^3/ημέρα). Το 20% των λυμάτων εισέρχονται από το δίαυλο Κερατσινίου στον κόλπο της Ελευσίνας (Φρίλιγκος, 1978). Η διάχυση των λυμάτων μειώνει το οξυγόνο και αυξάνει τα θρεπτικά και την θολερότητα (Παυλίδου κ.ά., 2000) 2) Τα βιομηχανικά απόβλητα (εταιρείες λιπασμάτων, διυλιστήρια, χαλυβουργική, οινοπνευματοποιεία, βαφεία επίπλων κ.ά.) 3) Η διακίνηση, επισκευή και ναυπήγηση πλοίων, τα διαλυτήρια πλοίων και τα παροπλισμένα πλοία 4) Τα ατμοσφαιρικά αιωρούμενα σωματίδια (Χρηστίδης, 1995) 5) Το ρέμα του Αγίου Γεωργίου, το οποίο μεταφέρει τα υγρά απόβλητα των βυρσοδεψιών, της Βιοχαρτικής, της Βιασφάλτ και τα στραγγίσματα του χώρου ταφής Απορριμμάτων των Άνω Λιοσίων στη θάλασσα. Αξίζει να σημειωθεί ότι από το

1967 έως σήμερα έχουν επιχωματωθεί 1000στρ. θάλασσας, με αποτέλεσμα να αλλάξει η μορφολογία των ακτών.

Όσον αφορά τη μορφολογία του πυθμένα του κόλπου, στο δυτικό του τμήμα διακρίνεται ένα βύθισμα με απότομα πρανή (μέγιστο βάθος 35 μέτρα) ενώ το ανατολικό του τμήμα χαρακτηρίζεται από ομαλότερο και ρηχότερο ανάγλυφο (μέσο βάθος 20 μέτρα). Η γεωλογία της γύρω περιοχής περιλαμβάνει ασβεστόλιθους, δολομιτικούς ασβεστόλιθους και δολομίτες, αλλουβιακές προσχώσεις, ριπίδια χειμάρρων, προσχωσιγενή υλικά κοιλάδων και τα σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα Αιγαλέου (ΙΓΜΕ, Φύλλο Αθήναι-Ελευσίς).

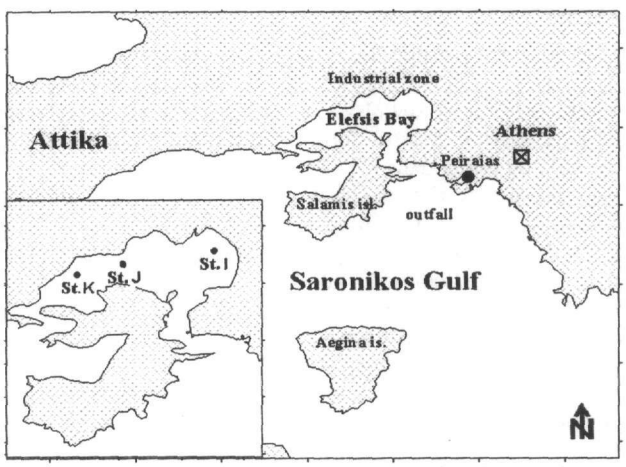
Η μελέτη του αιωρούμενου σωματιδιακού υλικού (SPM) αποτελεί μια βασική ωκεανογραφική παράμετρο, η οποία παρέχει πληροφορίες σχετικές με τις χημικές, γεωλογικές και βιολογικές διαδικασίες που συμβαίνουν στην παράκτια ζώνη αλλά και στην βαθιά θάλασσα. Το αιωρούμενο σωματιδιακό υλικό εισέρχεται στον κόλπο της Ελευσίνας από τη χέρσο μέσω του γενικά φτωχού υδρογραφικού δικτύου και από τον αγωγό του βιολογικού καθαρισμού (Ψυττάλεια). Η εποχιακή διακύμανση της επιφανειακής νεφελοειδούς στρώσης (SNL) και της αντίστοιχης κοντά στον πυθμένα (BNL) μελετήθηκαν σε 5 ωκεανογραφικά ταξίδια. Στον κόλπο της Ελευσίνας οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύτηκαν ήταν αυξημένες (SNL=1.84mg/l, BNL=2mg/l) σε σχέση με αυτές του υπόλοιπου Σαρωνικού (Καραγεώργης και Αναγνώστου, 2000).

Η διαφάνεια στο κέντρο του κόλπου κυμαίνεται από 2 έως 9m. Η ελάχιστη τιμή παρουσιάζεται το καλοκαίρι ενώ οι μέγιστες τιμές εντοπίστηκαν στο ανατολικό τμήμα του κόλπου την περίοδο της μετάβασης από τη στρωμάτωση στην αναστροφή των νερών (Οκτώβριος-Νοέμβριος). Γενικά, οι τιμές της διαφάνειας είναι οι χαμηλότερες που έχουν μετρηθεί στο Σαρωνικό κόλπο (5-26m). Παρόμοιες τιμές έχουν παρατηρηθεί σε περιοχές ρυπασμένες και εύτροφες (Μπαρμπετσέας και Παπαγεωργίου, 1997).

Οι τιμές των συγκεντρώσεων του διαλυμένου οξυγόνου (D.O.) κυμαίνονται ανάλογα με την εποχή από 0 ως 6,9ml/l και αφορούν την κατακόρυφη κατανομή του οξυγόνου στην υδάτινη στήλη. Με το σχηματισμό του θερμοκλινούς τον Απρίλιο, αρχίζει η σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου κάτω από τα 10m και το Μάιο που το φαινόμενο γίνεται εντονότερο, η συγκέντρωση του κάτω από τα 20m μηδενίζεται (περίοδος ανοξικών συνθηκών) (Αμπατζόγλου, 1988).

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε με το Ω/Κ σκάφος «Αιγαίο» με δειγματολήπτη τύπου box corer. Οι τρεις σταθμοί δειγματοληψίας (ανατολικός σταθμός I, κεντρικός σταθμός J και δυτικός σταθμός K) παρουσιάζονται στο σχήμα 1. Το μήκος των πυρήνων ήταν 40 εκατοστά και χαρακτηριστικό ήταν το μαύρο στρώμα ιλύος των 10-12 πρώτων εκατοστών, το οποίο ήταν πλούσιο σε οργανικό υλικό. Η συλλογή των κλασμάτων των ιζημάτων από τους πυρήνες πραγματοποιήθηκε με γνώμονα το χρώμα τους (Πιν. 1).



Σχήμα 1. Η υπό μελέτη περιοχή και οι τρεις σταθμοί δειγματοληψίας

Πίνακας 1. Τα κλάσματα των ιζημάτων που συλλέχθηκαν

Σταθμός K	Σταθμός I	Σταθμός J
0-3cm	0-3cm	0-4cm
3-9cm	3-12cm	4-8cm
9-16cm	12-19cm	8-13cm
16-40cm	19-28cm	13-18cm
	28-40cm	18-26cm
		26-36cm

Ο κοκκομετρικός χαρακτηρισμός των ιζημάτων έγινε με υγρή κοσκίνιση για το κλάσμα >63μm και με χρήση της μεθόδου καθίζησης Atteberg για το κλάσμα της ιλύος και της αργίλου (Müller, 1964). Πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές εκπλύσεις των ιζημάτων με απιονισμένο νερό και φυγοκέντριση για την απομάκρυνση του θαλασσινού άλατος. Στη συνέχεια το pH των ιζημάτων μετρήθηκε με πεχάμετρο τύπου Inolab, WTW, Level L. Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα (CEC) υπολογίστηκε με κορεσμό με οξικό αμμώνιο στη συσκευή Kjeldahl και ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) με καύση του δείγματος σε φούρνο της Leco συνδεδεμένο με αναλυτή άνθρακα. Η χημική ανάλυση των ιζημάτων για τον προσδιορισμό των κύριων στοιχείων πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (XRF) με τη συσκευή Siemens, SRS 303. Για να επιτευχθεί η εκατοστιαία χημική σύσταση προσδιορίστηκε επιπλέον η απώλεια πύρωσης των δειγμάτων στους 1050°C. Η ορυκτολογική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) με τη συσκευή Rigaku, D-max B. Με βάση τις περισσότερες γεωχημικές μελέτες ομοίως και στην συγκεκριμένη η ολική συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στα ιζήματα προσδιορίστηκε με διαλυτοποίησή τους με χρήση οξέων όπως HNO_3, HCl, HF και θέρμανση (Clark and Vlets, 1981) και φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS) με τη συσκευή Analyst 100, Perkin Elmer. Για τη μέτρηση του Hg συνδέθηκε η γεννήτρια υδριδίων MHS-10 και για τη μέτρηση Cd χρησιμοποιήθηκε φούρνος γραφίτη.

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου χαρακτηρίζονται ιλυοαμμώδη και ιλυοαμμώδη με χονδρόκοκκη άμμο από τον ανατολικό προς τον δυτικό σταθμό. Οι τιμές pH, TOC και CEC των ιζημάτων παρουσιάζονται στον πίνακα 2 που ακολουθεί.

Πίνακας 2. Μετρήσεις pH, TOC και CEC των ιζημάτων του κόλπου της Ελευσίνας

Σταθμός K	pH	TOC (%)	CEC (meq/100g)
0-3cm	7.7	2.8	8.0
3-9cm	7.7	3.4	5.5
9-16cm	7.9	2.7	9.5
16-40cm	8.1	1.6	7.1

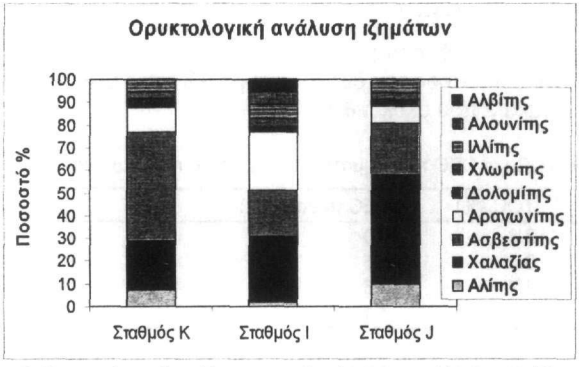
Σταθμός I	pH	TOC (%)	CEC (meq/100g)
0-3cm	8.1	4.2	3.2
3-12cm	8.1	4.7	2.1
12-19cm	8.1	1.7	2.4
19-28cm	8.2	1.1	3.2
28-40cm	8.4	1.1	1.7

Σταθμός J	pH	TOC (%)	CEC (meq/100g)
0-4cm	8.0	3.6	5.4
4-8cm	8.1	2.7	3.9
8-13cm	8.1	2.1	4.7
13-18cm	8.2	1.5	4.9
18-26cm	8.3	1.7	4.4
26-36cm	8.4	1.3	4.8

Το pH παρουσιάζει μια αύξηση και για τους τρεις σταθμούς με το βάθος. Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να κινητοποιηθούν από το αιωρούμενο υλικό και τα ιζήματα αν μειωθεί το pH λόγω της παρουσίας φυσικών χηλικών αντιδραστηρίων όπως τα διαλυτά χουμικά συστατικά (Banat et al., 1974). Οι υψηλές τιμές pH που καταγράφονται δεν υποβοηθούν την κινητοποίηση των υπαρχόντων βαρέων μετάλλων κάνοντας τα λιγότερο βιοδιαθέσιμα.

Το ποσοστό του ολικού οργανικού άνθρακα παρουσιάζεται αυξημένο στα πρώτα 12-16 εκατοστά και στους τρεις σταθμούς δειγματοληψίας. Το μαύρο στρώμα που παρατηρήθηκε μακροσκοπικά κατά την δειγματοληψία αντιστοιχεί στα ίδια εκατοστά. Οι υψηλότερες τιμές συναντώνται στον ανατολικό σταθμό πιθανότατα λόγω του ότι στην γύρω περιοχή υπάρχουν πηγές οργανικού άνθρακα. Σε παλαιότερη μελέτη οι τιμές του ολικού οργανικού άνθρακα στο εσωτερικό του κόλπου ήταν μεταξύ των τιμών 1,6% και 3,5% ενώ εκτός αυτού ήταν 7 φορές μικρότερες (Μαρουλάκου κ.ά., 1997).

Η ορυκτολογική ταυτοποίηση ενός ανόργανου υλικού, ο προσδιορισμός του μεγέθους των κόκκων του και της ιοντοεναλλακτικής του ικανότητας καθορίζουν την διαθέσιμη επιφάνεια για προσρόφηση (Pravdic et al., 1990). Οι χαμηλές τιμές της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας και τα χαμηλά ποσοστά λεπτόκκοκου υλικού προσδίδουν χαμηλή ικανότητα επιφανειακής προσρόφησης βαρέων μετάλλων στα ιζήματα. Επιπλέον η χαμηλή περιεκτικότητα σε αργιλικά ορυκτά παρουσιάζεται στην ορυκτολογική σύσταση που ακολουθεί στο σχήμα 2. Τα ποσοστά του ιλλίτη είναι μεταξύ των τιμών 4% έως 9% και του χλωρίτη μεταξύ των τιμών 2% έως 5%. Τα ορυκτά χερσογενούς προέλευσης (χαλαζίας, πλαγιόκλαστα, ιλλίτης, χλωρίτης) υπάρχουν σε χαμηλή περιεκτικότητα στο δυτικό και ανατολικό σταθμό και σε μεγαλύτερη στον κεντρικό σταθμό. Τα ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτης, δολομίτης, αραγωνίτης) υπάρχουν σε υψηλή περιεκτικότητα στο δυτικό και ανατολικό σταθμό και σε χαμηλότερη στον κεντρικό. Χαρακτηριστική είναι η ύπαρξη αλουνίτη ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ στον ανατολικό σταθμό. Το περιβάλλον ύπαρξης του ορυκτού αυτού σχετίζεται με πλούσια σε θείο νερά. Η ύπαρξη του πιθανότατα οφείλεται στην βιομηχανική δραστηριότητα και συγκεκριμένα στα διυλιστήρια (μονάδες αποθείωσης πετρελαϊκών προϊόντων) που υπάρχουν στην περιοχή γύρω από τον σταθμό αυτό.



Σχήμα 2. Ορυκτολογική ανάλυση των ιζημάτων του κόλπου της Ελευσίνας

Η απώλεια πύρωσης σε συνδυασμό με τη χημική ανάλυση XRF (Πιν. 3) συμφωνεί ως προς τα ποσοστά σε ανθρακικά ορυκτά. Τα ποσοστά των Na_2O, TiO_2, MnO βρέθηκαν μικρότερα του 1% στα ιζήματα και των τριών σταθμών και για το λόγο αυτό δεν παρουσιάζονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 3. Η % χημική σύσταση των ιζημάτων και η % απώλεια βάρους στους 1050°C

Σταθμός Ι	1050°C	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	K_2O
0-3cm	26.0	28.0	27.0	5.0	11.0	2.0	2.0
3-12cm	26.0	27.0	28.0	5.0	11.0	2.0	2.0
12-19cm	27.5	28.0	27.0	4.5	10.0	2.0	1.5
19-28cm	26.0	28.0	28.0	5.0	11.0	2.0	2.0
28-40cm	27.0	27.0	29.0	4.0	10.0	2.0	1.0

Σταθμός J	1050°C	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	K_2O
0-4cm	24.0	22.0	31.0	6.0	12.0	3.0	2.0
4-8cm	22.5	24.0	33.0	5.0	12.0	2.5	2.0
8-13cm	23.0	21.0	34.0	5.0	12.0	3.0	2.0
13-18cm	22.5	22.5	32.0	6.0	12.0	3.0	2.0
18-26cm	22.0	22.0	34.0	5.0	12.0	3.0	2.0
26-36cm	21.0	21.0	35.0	5.0	12.5	3.0	2.0

Σταθμός K	1050°C	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	K_2O
0-3cm	29.0	27.0	22.0	5.0	11.0	2.0	2.0
3-9cm	32.0	34.0	15.5	5.0	10.0	2.0	1.0
9-16cm	27.0	27.0	25.5	5.0	11.0	3.0	2.0
16-40cm	32.0	25.0	28.0	4.0	10.0	3.0	1.5

Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων: Pb, Ni, Zn, Cu, Mn, Cr, Hg και Cd (Πιν. 4) παρουσιάζουν αυξημένες τιμές σε ορισμένα κλάσματα ιζημάτων σε σχέση με τις τιμές υποβάθρου και είναι στα ίδια επίπεδα με τα οποία έχουν μέχρι τώρα προσδιοριστεί από τις προαναφερθείσες μελέτες.

Πίνακας 4. Μέτρηση της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στα ιζήματα σε ppm (mg/Kg)

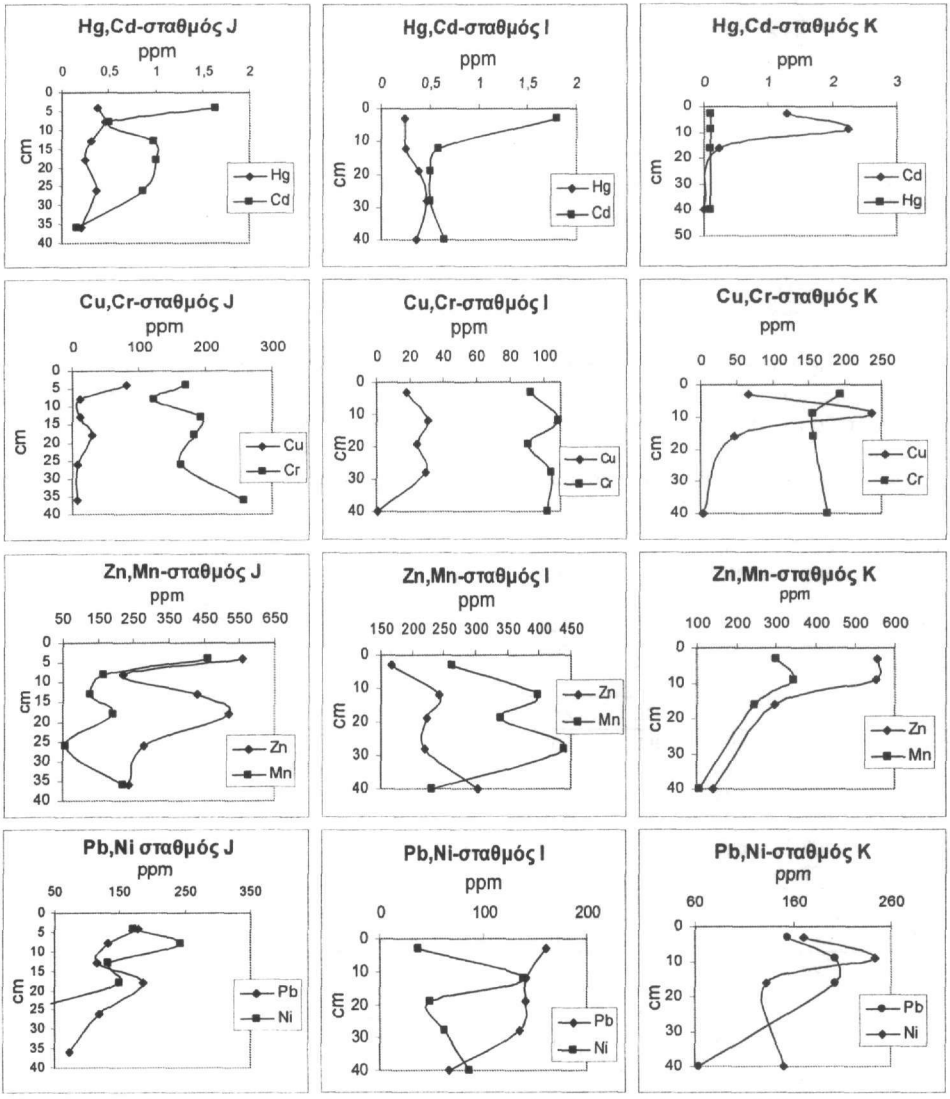
Σταθμός I	Cr	Mn	Cu	Zn	Ni	Pb	Hg	Cd
0-3cm	92	262	18	167	37	161	0.2	6.5
3-12cm	109	398	30	242	139	141	0.2	0.6
12-19cm	90	340	24	224	48	141	0.4	0.5
19-28cm	104	438	29	220	63	135	0.5	0.5
28-40cm	102	231	1	304	87	67	0.4	0.6

Σταθμός J	Cr	Mn	Cu	Zn	Ni	Pb	Hg	Cd
0-4cm	169	462	81	560	157	178	0.4	1.6
4-8cm	122	164	11	221	85	132	0.5	1.0
8-13cm	192	128	11	431	143	115	0.3	1.0
13-18cm	184	194	29	522	137	185	0.2	1.0
18-26cm	162	59	6	279	107	119	0.4	0.9
26-36cm	257	219	8	237	155	73	0.2	0.2

Σταθμός K	Cr	Mn	Cu	Zn	Ni	Pb	Hg	Cd
0-3cm	193	299	66	555	171	155	0,1	1.3
3-9cm	155	344	237	551	243	203	0,1	2.2
9-16cm	157	245	47	296	133	202	0,1	0.2
16-40cm	176	105	<O.A.*	141	150	64	0,1	0.5

*<O.A.: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας

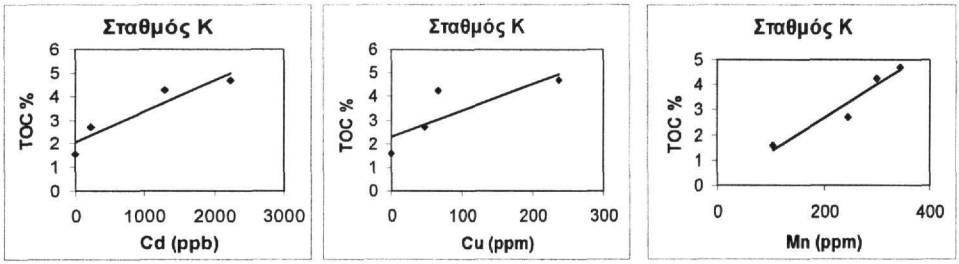
Στο σχήμα 3 απεικονίζονται οι κατακόρυφες κατανομές των συγκεντρώσεων και για τους τρεις σταθμούς από τις οποίες αναδεικνύονται οι διαφορετικές εντάσεις με τις οποίες εισήλθε ο κάθε ρυπαντής στο θαλάσσιο περιβάλλον και η τιμή συγκέντρωσης υποβάθρου για τον καθένα από αυτούς. Οι αυξημένες τιμές υποβάθρου των Ni και Cr πιθανότατα οφείλονται κυρίως στη γεωλογία της γύρω περιοχής εφόσον στα πετρώματα συναντώνται χρωμονικελιούχος λειμωνίτης και σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα (ΙΓΜΕ, Φύλλο Αθήναι-Ελευσίς). Η εκτίμηση του επιπέδου της ρύπανσης απαιτεί τον καθορισμό των τιμών της συγκέντρωσης υποβάθρου σύμφωνα με τους Fukue et al, 1999 οι οποίοι στη μελέτη τους χρησιμοποίησαν πυρήνες ιζημάτων μήκους 500cm. Στην συγκεκριμένη μελέτη εφόσον το μήκος πυρήνων ιζημάτων δεν ξεπερνά τα 40cm οι τιμές υποβάθρου που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση του επιπέδου της ρύπανσης είναι με βάση τις συγκεντρώσεις που έχουν τα βαρέα μέταλλα στα τελευταία εκατοστά των πυρήνων. Επίσης δεν γίνεται υπολογισμός του δείκτη γεωσυσσώρευσης, ο οποίος χαρακτηρίζει μια περιοχή ανάλογα με το βαθμό επιβάρυνσης σε ένα μέταλλο, εφόσον οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων δεν προσδιορίστηκαν στο κλάσμα <2μm όπως απαιτείται για τον υπολογισμό του παραπάνω δείκτη (Müller, 1979).



Σχήμα 3. Η κατανομή των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων με το βάθος

Οι υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης συναντώνται στο στρώμα των πρώτων 15cm, το οποίο παρουσίαζε επίσης αυξημένα ποσοστά οργανικού άνθρακα. Η θετική συσχέτιση των συγκεντρώσεων των διαφόρων βαρέων μετάλλων με το ποσοστό του οργανικού άνθρακα όπως ενδεικτικά παρουσιάζεται στο σχήμα 4 συμβαίνει στα ιζήματα και των τριών σταθμών δειγματοληψίας. Η τάση αυτή δεν παρατηρείται στα ιζήματα των σταθμών I και J για τις συγκεντρώσεις των μετάλλων Zn και Mn, στα οποία οι συγκεντρώσεις κάτω από τα 15cm είναι υψηλότερες από αυτές των πρώτων 15cm. Η διαφορετική αυτή τάση πιθανόν να οφείλεται στη διαφορετική ηλικία των ιζημάτων των τριών σταθμών δειγματοληψίας γεγονός το οποίο δεν είναι άμεσα ερμηνεύσιμο εφόσον υπάρχουν στοιχεία μόνο για την ηλικία των ιζημάτων του σταθμού K. Οι υψηλές τιμές συγκέντρωσης Zn στον κεντρικό και δυτικό σταθμό πιθανότατα οφείλονται στον αυξημένο αριθμό παροπλισμένων πλοίων που βρίσκονται στην περιοχή. Επιπλέον οι υψηλές τιμές συγκέντρωσης Ni, Cu και Pb στον ανατολικό σταθμό πιθανότατα οφείλονται στα λύματα του αποχετευτικού αγωγού Κερατσινίου. Σε σύγκριση με τις μέσες τιμές συγκέντρωσης που συναντώνται στα ιζηματογενή πετρώματα (Rosler and Lange, 1976) ο

Zn και ο Pb παρουσιάζουν υψηλές τιμές και στους τρεις σταθμούς, το Cd στο επιφανειακό κλάσμα του σταθμού Ι και ο Hg στο κλάσμα 4-8cm του σταθμού J. Η τάση μείωσης στη συγκέντρωση ορισμένων μετάλλων στα ιζήματα των πρώτων εκατοστών εκδηλώνεται, είτε λόγω της διαλυτοποίησής τους, είτε λόγω της εισαγωγής νέων τεχνολογιών επεξεργασίας αποβλήτων στην βιομηχανία.



Σχήμα 4. Συσχέτιση της συγκέντρωσης διαφόρων βαρέων μετάλλων με το ποσοστό οργανικού άνθρακα

Με χρήση του μαθηματικού μοντέλου Constant Rate of Supply και της κατακόρυφης κατανομής της ολικής ενεργότητας του ^{210}Pb ο ρυθμός ιζηματογένεσης του δυτικού σταθμού είναι 0,29cm/year (Ρόρη, 2002). Λαμβάνοντας υπόψη αυτό το ρυθμό και με την προϋπόθεση ότι επικρατούν συνθήκες σταθερού ρυθμού τροφοδοσίας πραγματοποιήθηκε αναγωγή του μήκους των πυρήνων σε ηλικίες στρωμάτων. Επιπλέον με χρήση της συσσώρευσης μάζας στη μονάδα του χρόνου ανά επιφάνεια ιζήματος 0,18g/cm2/year (Ρόρη, 2002) αναδεικνύονται οι περίοδοι έντονης ανθρωπογενούς δραστηριότητας (Πιν. 5). Η ανάδειξη των περιόδων έντονης ανθρωπογενούς δραστηριότητας αποτελεί τον βασικό παράγοντα για την κατανόηση των τάσεων κατανομής των μετάλλων στα ιζήματα. Την περίοδο 1974-1992 πραγματοποιούνται οι επιχωματώσεις για την αύξηση των εκτάσεων των παραλιακών μονάδων, η λειτουργία των βιομηχανικών μονάδων γίνεται χωρίς τη λήψη μέτρων προστασίας του περιβάλλοντος, αυξάνεται η λιμενική δραστηριότητα, η διακίνηση πετρελαιοειδών και ο αριθμός των παροπλισμένων πλοίων.

Πίνακας 5. Ηλικία και ρυθμοί συσσώρευσης μετάλλων σε μg/cm^2/year για τα ιζήματα του δυτικού σταθμού

Σταθμός Κ	Περίοδοι	Ηλικία (χρόνια)	Pb	Zn	Cu	Hg	Cd	Mn	Ni	Cr
0-3cm	2001-1992	9	28	100	12	17	232	54	31	35
3-9cm	1992-1974	18	37	99	43	18	402	62	44	28
9-16cm	1974-1953	21	36	53	8	17	41	44	24	28
16-40cm	1953-1911	42	11	25	0	17	0	19	27	32

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο κόλπος της Ελευσίνας αποτελεί ίσως την πιο υποβαθμισμένη θαλάσσια περιοχή της Ελλάδας. Η επιδείνωση της επικρατούσας επιβαρημένης περιβαλλοντικής κατάστασης υποβοηθάται από τη δυσμενή μορφολογία του (αβαθής, ημίκλειστος κόλπος, με ασθενή επίδραση από τα νερά του υπόλοιπου Σαρωνικού) ευνοώντας την αθροιστική συγκέντρωση των ρυπαντών. Το μαύρο στρώμα ιλύος των 15 πρώτων εκατοστών σχετίζεται με αυξημένο οργανικό υλικό αλλά και με αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Οι χαμηλές τιμές ιοντοεναλλακτικής ικανότητας δεν ευνοούν την επιφανειακή προσρόφηση των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα, παράλληλα όμως το αλκαλικό περιβάλλον δεν ευνοεί την κινητοποίηση τους. Η αυξημένη συσσώρευση μετάλλων κατά την περίοδο 1974-1992 υποδεικνύει την ανεξέλεγκτη βιομηχανική ανάπτυξη στην περιοχή γύρω από τον κόλπο και τη χρήση του ως αποδέκτη λυμάτων. Τέλος ενθαρρυντική είναι η μειωμένη συσσώρευση μετάλλων κατά την τελευταία δεκαετία .

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν το Εθνικό Κέντρο Θαλασσίων Ερευνών για την υποστήριξη της δειγματοληψίας και ιδιαίτερα τον διευθυντή Ερευνών κ. Αναγνώστου Χρήστο για τη συνεχή παρακολούθηση της συγκεκριμένης μελέτης.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Αμπατζόγλου, Γ., 1988, , Συμβολή στη μελέτη της εξέλιξης των ρυπαντικών φορτίων και του βαθμού ρύπανσης του κόλπου της Ελευσίνας, *διδακτορική διατριβή*, Βιβλιοθήκη ΕΜΠ, Αθήνα

Αναγνώστου, Χ, Mann U., Mueller D., 1993, Το οργανικό υλικό των σύγχρονων ιζημάτων του κόλπου της Ελευσίνας. Κατανομή –Ανθρωπογενής επίδραση, *Πρακτικά 3ου Συνεδρίου Περιβαλλοντικής και Τεχνολογίας*, Μόλυβος Λέσβου, 643-652

Αναγνώστου, Χ. Λ. Χρόνη, Γ. Θ., Σιούλας, Α. Ι., 1999, Δυναμική, λειτουργία και διαχείριση του θαλάσσιου συστήματος, Ινστιτούτο Ωκεανογραφίας, *Ναυτική και θαλάσσια τεχνολογία και επιστήμη*, ΕΜΠ, τμήμα Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών, Αθήνα

ΙΓΜΕ, Γεωλογικός Χάρτης Ελλάδος, Φύλλο Αθήναι-Ελευσίς

Καραγεώργης, Α. Π., Αναγνώστου, Χ.Λ., 2000, Εποχιακή διακύμανση αιωρούμενου σωματιδιακού υλικού στο Σαρωνικό κόλπο, *Πρακτικά 3ου Πανελλήνιου Συμποσίου Ωκεανογραφίας και Αλιείας*, υπό την αιγίδα του ΕΚΘΕ, τόμος Ι, 36-41

Κελεπερτζής, Α., 1993, Εφαρμοσμένη Γεωχημεία, Αθήνα

Μαρουλάκου, Μ., Σακελλαριάδου, Φ., Τσελέντης, Β.Σ., 1997, Προκαταρκτικά αποτελέσματα της συγκέντρωσης οργανοκασσιτερικών ενώσεων σε επιφανειακά ιζήματα από μαρίνες του Σαρωνικού κόλπου, *Πρακτικά 5ου Πανελλήνιου Συμποσίου Ωκεανογραφίας και Αλιείας*, Καβάλα, τόμος Ι, 35-38

Μπαρμπετσέας Σ., Παπαγεωργίου Ε., 1997, Εποχιακές μεταβολές των φυσικών χαρακτηριστικών του Σαρωνικού κόλπου κατά το 1995, *Πρακτικά 5ου Πανελλήνιου Συμπόσιου Ωκεανογραφίας και Αλιείας*, Καβάλα, τόμος Ι,15-17

Παυλίδου Α., Ρ. Ψυλλίδου-Γκουράνοβιτς & Σιώκου-Φράγκου, 2000, Διερεύνηση του τρόπου διάχυσης των λυμάτων από τον αγωγό της Ψυττάλειας, *Πρακτικά 6ου πανελλήνιου συμπόσιου ωκεανογραφίας και αλιείας*, Χίος, τόμος Ι

Ρόρη, Ν., 2002, Οργανική γεωχημεία των ιζημάτων του κόλπου της Ελευσίνας, *Μεταπτυχιακή διατριβή*, Βιβλιοθήκη ΕΜΠ, Αθήνα

Φρίλιγκος Ν., 1978, Θαλάσσια ρύπανση και ειδικά του κόλπου της Ελευσίνας, *Χημικά χρονικά*, τόμος 43

Χρηστίδης Α., 1995, Μελέτη κατανομής αερομεταφερόμενων ρύπων στο Θριάσιο πεδίο, περιοχή Ελευσίνας, *Διδακτορική διατριβή*, Αθήνα, ΕΜΠ

Angelidis, M., Grimanis, A.P, Geochemical partitioning of Co, Cr, Fe, Sc and Zn in polluted and non-polluted marine sediments, *Environmental pollution*, 62, 31-46

Banat, K., Fostner, U., Muller, G., 1974, Experimental mobilization of metals from aquatic sediments by NTA, *Chem. Geol.* ,14, 199-207

Clark, J.R., Vlets, J.G., 1981, Multielement extraction system for the determination of 18 trace elements in geochemical samples, *Analytical Chemistry*,53, 61-65

Fukue, M., Nakamura, T., Yamasaki, S., 1999, Degree of pollution for marine sediments, Engineering Geology, 53, 131-137

Griggs, G.B., Grimanis, A.P, Grimani, M.V, 1978, Bottom sediments in a polluted marine environment, Upper Saronikos gulf, Greece, *Environmental geology*, 2, 97-106

Grimanis, A.P, Vassilaki-Grimani, M., Griggs, G.B, 1977, Pollution studies of trace elements in sediments from the upper Saronikos gulf, Greece, *Journal of Radioanalytical Chemistry*,37, 761-773

Grimanis, A.P, Kalogeropoulos, N., Vassilaki_Grimani, M., Angelidis, M., Zafiropoulos, D., 1987, Determination of rare-earth elements in sediment cores from Northern Saronikos gulf, Greece, by instrumental neutron-activation analysis, *Journal of Radioanalytical and Nuclear chemistry articles*,114, 45-55

Hagopian-Schlekat, T., Chandler, G.T., Shaw, T.J., 2001, Acute toxicity of five sediment–associated metals, individually and in a mixture, to the estuarine meiobenthic harpactoid coperpod *Amphiascus tenuiremis*, Marine Environmental research, 51, 241-264

Jeftic, L., 1991, Long-term programme for pollution monitoring and research in the Mediterranean (MED-POL), *Second International Symposium on Intergrated Global Ocean Monitoring (IGOM-II)*, Leningrad, 18

Kalogeropoulos, N., Kilikoglou. V., Vassilaki_Grimani, M., Grimanis, A.P., 1993, Application of 2 INAA methods to pollution studies of sediments from Saronikos gulf, Greece, *Journal of Radioanalytical and Nuclear chemistry articles*, 167, 369-381

Maurakis, A., Theocharatos, G., Christidis, A. 2000, Study of the parameters of marine pollution in the gulf of Elefsina, Proceedings 3[d]*Panellenic Symposium of Oceanography and Fishery,* organized by National Center of Marine Resources (NCMR), *Chios May* 23-26, Greece,1, 19-24

Müller, G., 1964, Methoden der Sedimentuntersuchung. E. Schweizer bartsche, Verlagsbuchandlung, Stuttgart.

Müller, G., 1979, Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins. Veränderungen seit 1971, Umschau 79, 778-783

Pravdic, V., Jednacak-Biscan, J., Juracic, M., The physico-chemical parameters characterizing sediments and particulate matter as carriers of contaminants, *UNEP/IAEA, Transport of pollutants by sedimentation, MAP Technical Reports*, Series No. 45, 51-70

Rosler, H., J., Lange, H, 1976, Geochemische Tabellen, *Ferdinand Enke Verlag*, Stuttgart

Scoullos, M., 1986, Lead in coastal sediments: the case of Elefsis gulf, Greece, *Science total environment*, 49, 199-219

United Nations Environment Programme (UNEP), 1996, *State of the marine and coastal environment in the Mediterranean region*, MAP Technical Reports Series, No.100, Athens

Yen, T.F., 1977, Chemistry of Marine sediments, *University of Southern California*, Los Angeles

ABSTRACT

GEOCHEMICAL AND MINERALOGICAL ANALYSIS OF SEDIMENTS FROM THE GULF OF ELEFSINA –STUDY OF THE ANTHROPOGENIC IMPACT

Kanellopoulou, G., Perdikatsis, V., Foscolos, A.

Laboratory of Inorganic and Organic Geochemistry and Organic Petrology, Dept. of Mineral Resources Engineering, Technical Univ. of Crete, Chania, Crete, Greece, gkanel@mred.tuc.gr, vperdik@mred.tuc.gr, foscolos@mred.tuc.gr

Mineralogical and geochemical data on sediment of three sampling locations in the gulf of Elefsina, have been studied in order to access the impact of inorganic pollutants. The gulf is relatively shallow in depth and is connected to Saronicos bay with two shallow channels. This bottom physiography, worses the depositional environment since it receives pollutants of both the city and the industry without having wide towards the open sea.

Grain size analysis of the surface sediments indicates that they are classified as sandy loam. However the main characteristic is the widespread appearance of a silty black layer, rich in organic matter. The thickness of the layer is 12 cm and is related to the oxic-anoxic conditions of the surface of the sediments. During the summer period the anoxic conditions promote an increase of the concentration of the organic matter in the bottom sediments which results in the widespread black coloring. The existence of a black layer in the first 10 to 12 cm of the cored sample is attributed to human activity. During the winter period, in which sampling took place, the increase in soluble O_2 was responsible for the appearance of a thin brownish color top of the black layer. The thickness of this coloration is 0.5 mm.

The pH of the sediments fluctuated between 7.4 and 8.5. The lower pH values are obtained in the top of the sediments while the higher ones in the bottom of the sediments. Data from the cation exchange capacity measurements have asserted the predominant of clays in the west side of the gulf. The distribution of total organic values yields higher values in the eastern side of the gulf (average value 4%) from the western side (average value 2.5%). Mineralogical composition of the sediments yielded the following minerals; quartz, calcite, dolomite, chlorite, illite, albite and alunite. A characteristic fluctuation of the soluble metals Pb, Ni, Zn, Cu, Mn, Cr, Hg and Cd, was observed, which characterize the environmental condition and pollution of the gulf of Elefsina.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ Fe, Al, Cu, Co, Cr, Ni, Zn ΣΕ ΕΔΑΦΗ ALFISOLS ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΚΙΛΚΙΣ ΠΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΣΘΗΚΑΝ ΣΕ ΓΑΒΒΡΟ

Τσαουσίδου Π.[1], Τσαγκαλίδης Α.[1], Γκάρτζος Ε.[1], Χαϊντούτη Κ.[2], Γασπαράτος Δ.[2], και Ταρενίδης Δ.[3]

[1] *Εργαστήριο Ορυκτολογίας και Γεωλογίας, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Ιερά Οδός 75, Αθήνα 11855 gtsaousidou@yahoo.gr, egartz@aua.gr*

[2] *Εργαστήριο Εδαφολογίας και Γεωργικής Χημείας, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Ιερά Οδός 75, Αθήνα 11855 haidouti@aua.gr*

[3] *Διεύθυνση Ορυκτολογίας-Πετρολογίας, Ι.Γ.Μ.Ε., Μεσογείων 70, 115 27 Αθήνα*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της κατανομής των συγκεντρώσεων των Fe, Al, Cu, Co, Cr, Ni, Zn σε δυο καλλιεργούμενα εδάφη της τάξης των Alfisols (εδαφοτομές P1 και P2) του Νομού Κιλκίς που σχηματίσθηκαν σε γάββρο. Τα κύρια χαρακτηριστικά των μελετηθέντων εδαφών είναι η συσσώρευση της αργίλου στους αργιλικούς ορίζοντες, οι χαμηλές τιμές pH και οργανικής ουσίας, η απουσία $CaCO_3$ και τα υψηλά ποσοστά άμμου, ενώ παρουσιάζουν διαφορές ως προς το καθεστώς υδρομορφίας (P1: Υδρομορφία C, P2: Υδρομορφία B) και το βαθμό εξέλιξής τους. Η μικρομορφολογική μελέτη των εδαφικών οριζόντων έδειξε την παρουσία υπολειμματικών κρυστάλλων πυροξένων, εξαλλοιωμένων πλαγιοκλάστων και μοσχοβίτη. Από την ορυκτολογική ανάλυση της αργίλου, με την εφαρμογή της περίθλασης των ακτίνων Χ προκύπτει ότι οι δυο εδαφοτομές εμφανίζουν την ίδια περίπου ορυκτολογική σύνθεση της αργίλου με την παρουσία καολινίτη, ιλλίτη, βερμικουλίτη και αλληλοστρωσιγενών ορυκτών μοντμοριλλονίτη-βερμικουλίτη.

Και στις δυο εδαφοτομές η κατανομή των στοιχείων δείχνει να επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από τις πεδογενετικές διεργασίες. Η ιλλουβιακή μετακίνηση της αργίλου (αργιλικά ορυκτά-οξείδια) στον αργιλικό ορίζοντα (Bt) φαίνεται να παίζει πρωταρχικό ρόλο, γεγονός το οποίο ενισχύεται από τη στατιστική ανάλυση, η οποία δείχνει συσχέτιση των μελετηθέντων στοιχείων με το κλάσμα της αργίλου (και την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων) και τα οξείδια Fe_2O_3 και Al_2O_3. Ο λόγος επίσης των συγκεντρώσεων των στοιχείων στους επιφανειακούς ορίζοντες προς τις συγκεντρώσεις τους στο μητρικό υλικό, ο οποίος χρησιμοποιείται ως δείκτης για την εκτίμηση της σχετικής κινητικότητας των στοιχείων στην εδαφική κατατομή, έχει τιμές μικρότερες από 0.90, επιβεβαιώνοντας την παραπάνω διαπίστωση. Οι χαμηλές τιμές του pH, η κοκκομετρική σύσταση και το καθεστώς υδρομορφίας των εδαφών επηρεάζουν επίσης τη συμπεριφορά των στοιχείων στα εδάφη, σε αντίθεση με το ποσοστό της οργανικής ουσίας.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

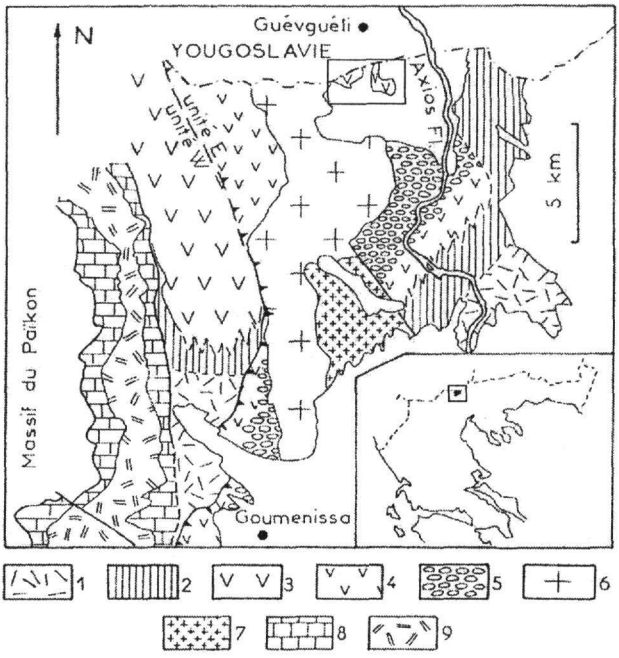
Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων στα εδάφη, οι οποίες είναι σημαντικές για τη διατήρηση της ποιότητας του περιβάλλοντος και του ισοζυγίου των θρεπτικών στοιχείων στο έδαφος, εξαρτώνται από τη γεωχημική φύση του μητρικού πετρώματος, στο οποίο τα εδάφη σχηματίσθηκαν, τις πεδογενετικές διεργασίες και τις ατμοσφαιρικές αποθέσεις. Ο βαθμός επίδρασης αυτών των παραγόντων εξαρτάται από το βαθμό εξέλιξης του εδάφους, την κινητικότητα του στοιχείου στο εδαφικό σύστημα καθώς επίσης και από εξωγενείς παράγοντες (χρήσεις γης, βλάστηση, απόσταση από πηγές ρύπανσης) (Zhang et al. 2002, Martinez Cortizas et al. 2003). Ο ρόλος των εδαφογενετικών διεργασιών στη συσσώρευση ή κινητικότητα των στοιχείων είναι πρωταρχικός στις περιβαλλοντικές επιστήμες, εξαιτίας της κεντρικής σημασίας του εδάφους στον υδρολογικό κύκλο και τα οικοσυστήματα (Huang 1998). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους όπως η κοκκομετρική σύσταση, η οργανική ουσία, οι συνθήκες στράγγισης (οξειδοαναγωγικά φαινόμενα) και το pH

επηρεάζουν την ποσότητα και κατανομή των στοιχείων στην εδαφική κατατομή (Kabata-Pendias and Pendias 1992, Wolt 1994).

Έλλειψη ή υπερεπάρκεια των στοιχείων μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα στην ανάπτυξη των φυτών και στην υγεία του ανθρώπου και των ζώων (Tiller 1989, Fergusson 1990). Τις τελευταίες δεκαετίες παρατηρείται σε παγκόσμια κλίμακα, αύξηση των συγκεντρώσεων ορισμένων στοιχείων στο περιβάλλον και επειδή αρκετά από αυτά είναι τοξικά για γήινα και θαλάσσια οικοσυστήματα, η μελέτη τους παρουσιάζει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον (Kabala & Szerszen 2002).

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ - ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Για την πραγματοποίηση της μελέτης επιλέχθηκαν δυο εδάφη της τάξης των Alfisols που σχηματίσθηκαν σε γάββρο από την περιοχή Χαμηλό του Νομού Κιλκίς (Σχ.1).



Σχήμα 1. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής μελέτης (Bebien and Gagny 1979)
1.Ηφαιστειακά πετρώματα
2.Υποηφαιστειακά πετρώματα
3.Πλουτώνια πετρώματα της Δυτικής Ενότητας
4.Γάββρος Ανατολικής Ενότητας
5.Μαγματικά Λατυποπαγή και συναφή πετρώματα (Γάββρος ΙΙ και Διορίτες)
6.Γρανίτης του Φανού
7.Μιγματίτες
8.Ιουρασικοί Ασβεστόλιθοι
9.Ηφαιστειοιζηματογενείς σχηματισμοί του Ιουρασικού

Η περιγραφή των εδαφοτομών και η δειγματοληψία έγιναν σύμφωνα με το Soil Survey Staff (1996). Η ταξινόμηση των εδαφών ως Alfisols (Haploxeralf) έγινε με βάση το Soil Taxonomy (1999) και ο προσδιορισμός των βασικών ιδιοτήτων τους (κοκκομετρική σύσταση, οργανική ουσία, $CaCO_3$, pH, Ι.Α.Κ.) στο κλάσμα της λεπτής γης (<2mm) έγινε σύμφωνα με γενικά αποδεκτές μεθόδους (Gee & Bauder 1986, Sparks 1996). Ο προσδιορισμός του χρώματος κάθε εδαφικού ορίζοντα έγινε με το

σύστημα μέτρησης χρωμάτων Munsell (1954). Το κλίμα της περιοχής χαρακτηρίζεται ως εύκρατο μεσογειακό και το καθεστώς εδαφικής υγρασίας ως xeric.

Για την παραλαβή των ολικών μορφών των στοιχείων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της υγρής καύσης με aqua regia (Berrow & Stein 1983). Οι μετρήσεις έγιναν σε φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης Varian SpectrAA-300 στο Εργαστήριο Εδαφολογίας (Γ.Π.Α.) και η στατιστική επεξεργασία των δεδομένων έγινε σύμφωνα με το στατιστικό πακέτο STATISTICA.

Παρασκευάσθηκαν 9 λεπτές τομές σε αδιατάρακτα εδαφικά δείγματα όλων των οριζόντων κάθε εδαφοτομής και η περιγραφή τους έγινε σε πολωτικό μικροσκόπιο (Brewer 1964) στο Εργαστήριο Ορυκτολογίας και Γεωλογίας (Γ.Π.Α.). Για την ποιοτική ανάλυση της αργίλου (<2μm), με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων Χ, έγινε κορεσμός 9 δειγμάτων με K^+ και θέρμανσή τους για 2 ώρες στους 350°C και 550°C και κορεσμός με Mg^{2+} και μίγμα αιθυλογλυκόλης-νερού (3ml αιθυλογλυκόλης:20ml νερού) (Whitting & Allardice 1986). Χρησιμοποιήθηκε αυτόματο περιθλασίμετρο τύπου Siemens D500 με λυχνία χαλκού και μονοχρωμάτορα γραφίτη και ο προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων έγινε με τη χρήση της βάσης δεδομένων JCPDS (Join Committee Powder Diffraction Standars) στη Διεύθυνση Ορυκτολογίας-Πετρολογίας (Ι.Γ.Μ.Ε.).

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Αναλυτικά δεδομένα για τις δυο εδαφοτομές παρουσιάζονται στους πίνακες 1 και 2. Οι εδαφοτομές P1 και P2 χαρακτηρίζονται από αμμοπηλώδη και αμμοαργιλοπηλώδη κοκκομετρική σύσταση και εμφανίζουν αυξημένο ποσοστό της αργίλου στους αργιλικούς ορίζοντες. Η εδαφοτομή P1 παρουσιάζει ατελή στράγγιση (υδρομορφία C), ενώ η εδαφοτομή P2 εμφανίζει μέτρια στράγγιση (υδρομορφία B). Οι τιμές του pH και στις δυο εδαφοτομές εμφανίζονται ιδιαίτερα χαμηλές στην επιφάνεια και αυξάνονται με το βάθος. Και οι δυο εδαφοτομές αφορούν σε καλλιεργούμενα εδάφη και χαρακτηρίζονται από χαμηλά ποσοστά οργανικής ουσίας.

Από την παρατήρηση των λεπτών τομών στο πολωτικό μικροσκόπιο και στις δυο εδαφοτομές διαπιστώθηκε η παρουσία υπολειμματικών κρυστάλλων πυροξένων ενδεικτικών του μητρικού πετρώματος, εξαλλοιωμένων πλαγιοκλάστων και φυλλαρίων κρυστάλλων μοσχοβίτη. Από την ορυκτολογική ανάλυση της αργίλου με την εφαρμογή ακτίνων Χ προέκυψε ότι οι εδαφοτομές P1 και P2 εμφανίζουν την ίδια περίπου ορυκτολογική σύνθεση. Συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε η παρουσία βερμικουλίτη, ιλλίτη και καολινίτη σε όλους τους ορίζοντες και των δυο εδαφοτομών και η παρουσία αλληλοστρωσιγενών ορυκτών μοντμοριλλονίτη-βερμικουλίτη στο BC ορίζοντα της εδαφοτομής P1 και στους ορίζοντες Bt και C της εδαφοτομής P2. Τα ορυκτά που παρατηρήθηκαν στις εδαφοτομές αυτές αναφέρονται ως προϊόντα αποσάθρωσης του γάββρου σε πολλές ερευνητικές μελέτες (Wilson 1967, Basham 1974, Okumura 1982, Abreu & Vairinho 1990).

Πίνακας 1. Αναλυτικά δεδομένα της εδαφοτομής Ρ1.

Ορίζοντας	Βάθος (cm)	Χρώμα ύφυγρο	Άμμος (%)	Ιλύς (%)	Άργιλος (%)	Υφή	Οργανική ουσία (%)	$CaCO_3$ (%)	pH	Ι.Α.Κ. (meq/100gr)	Ορυκτολογική σύσταση αργίλου
Ap	0-28	10YR 3/3	68.95	21.95	9.10	Sandy Loam	1.03	-	4.09	8.79	V, I, K
AB	28-60	7.5YR 4/4	66.23	22.47	11.30	Sandy Loam	0.82	-	4.56	8.92	V, I, K
Bt	60-84	7.5YR 4/6	63.43	22.37	14.20	Sandy Loam	0.42	-	6.15	9.68	V, I, K
BC	84-100	10YR 3/4	76.68	13.52	9.80	Sandy Loam	0.32	-	6.29	8.50	Mt/V, V, I, K
C	100-130	10YR 3/3	62.75	24.65	12.60	Sandy Loam	0.32	-	6.52	9.46	V, I, K

Πίνακας 2. Αναλυτικά δεδομένα της εδαφοτομής Ρ2.

Ορίζοντας	Βάθος (cm)	Χρώμα ύφυγρο	Άμμος (%)	Ιλύς (%)	Άργιλος (%)	Υφή	Οργανική ουσία (%)	$CaCO_3$ (%)	pH	Ι.Α.Κ. (meq/100gr)	Ορυκτολογική σύσταση αργίλου
Ap	0-24	7.5YR 4/4	70.98	20.62	8.40	Sandy Loam	0.54	-	4.33	8.45	V, I, K
AB	24-40	7.5YR 4/4	59.70	26.60	13.70	Sandy Loam	0.50	-	4.54	8.92	V, I, K
Bt	40-56	7.5YR 4/4	47.48	32.92	19.60	Sandy Clay Loam	0.52	-	5.16	10.18	Mt/V, V, I, K
C	56-75	10YR 3/4	59.60	23.90	16.50	Sandy Clay Loam	0.57	-	5.63	9.46	Mt/V, V, I, K

V=βερμικουλίτης

I=ιλλίτης

K=καολινίτης

Mt/V=αλληλοστρωσιγενή ορυκτά μοντμοριλλονίτη-βερμικουλίτη

Ι.Α.Κ. = Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων

Οι ολικές συγκεντρώσεις των αναλυθέντων στοιχείων παρουσιάζονται στους πίνακες 3 και 4.

Πίνακας 3. Ολικές συγκεντρώσεις των στοιχείων στην εδαφοτομή P1.

Ορίζοντας	Βάθος (cm)	Fe_2O_3[a]	Al_2O_3[a]	Cu[b]	Co[b]	Cr[b]	Ni[b]	Zn[b]
Ap	0-28	2,62	4,49	22,6	22,1	42,3	21,7	53,2
AB	28-60	3,40	5,08	25,0	24,8	50,6	28,1	54,4
Bt	60-84	4,13	6,10	28,0	29,9	63,9	32,9	60,8
BC	84-100	2,56	4,68	23,5	24,0	49,8	24,9	49,5
C	100-130	4,00	5,84	30,2	30,1	65,2	34,3	68,3

Πίνακας 4. Ολικές συγκεντρώσεις των στοιχείων στην εδαφοτομή P2.

Ορίζοντας	Βάθος (cm)	Fe_2O_3[a]	Al_2O_3[a]	Cu[b]	Co[b]	Cr[b]	Ni[b]	Zn[b]
Ap	0-24	2,64	4,78	16,3	16,3	29,6	19,3	47,3
AB	24-40	3,44	5,78	21,0	21,9	39,6	24,9	52,9
Bt	40-56	4,04	6,71	64,2	31,1	54,1	39,6	127,1
C	56-75	2,98	5,83	22,4	22,5	47,7	28,0	55,1

[a] οι συγκεντρώσεις εκφράζονται επί τοις εκατό %

[b] οι συγκεντρώσεις εκφράζονται σε ppm

Και στις δυο εδαφοτομές η κατανομή των στοιχείων δείχνει να επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από τις πεδογενετικές διεργασίες. Παρατηρούμε μετακίνηση των στοιχείων με το βάθος και συγκέντρωσή τους στον αργιλικό ορίζοντα, γεγονός το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην παράλληλη μετακίνησή τους με την άργιλο. Η αυξημένη συγκέντρωση της αργίλου (αργιλικά ορυκτά-οξείδια) στον αργιλικό ορίζοντα (Bt) σε συνδυασμό με το είδος των αργιλικών ορυκτών που παρατηρήθηκαν, φαίνεται να παίζουν πρωταρχικό ρόλο στην κατανομή των στοιχείων. Αρκετοί ερευνητές έχουν παρατηρήσει υψηλή συσχέτιση μεταξύ της αργίλου και αρκετών στοιχείων (Dunn & Irvine 1993, Mermut et al. 1996). Ο Adriano (1986) και οι Wang & Chen (1994) αποδίδουν αυτή τη συσχέτιση στους ισχυρούς δεσμούς των στοιχείων με τα αργιλικά ορυκτά. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάζουν ο McBride (1994), ο Alloway (1995) και οι Wilcke et al. (2000). Οι χαμηλότερες τιμές των στοιχείων παρουσιάζονται στους επιφανειακούς ορίζοντες πιθανόν λόγω των χαμηλών τιμών pH στην επιφάνεια, της κοκκομετρικής σύστασης και του καθεστώτος υδρομορφίας των εδαφών. Οι όξινες συνθήκες, τα υψηλά ποσοστά άμμου και οι συνθήκες στράγγισης που επικρατούν, ευνοούν την απομάκρυνση των στοιχείων από την επιφάνεια προς τα βαθύτερα στρώματα (Kabata-Pendias & Pendias 1992).

Η συσχέτιση των μελετηθέντων στοιχείων με το κλάσμα της αργίλου, την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και τα οξείδια Fe_2O_3 και Al_2O_3 (Πιν. 5) ενισχύουν την άποψη ότι η ιλλουβιακή μετακίνηση της αργίλου στον αργιλικό ορίζοντα (Bt) παίζει πρωταρχικό ρόλο στην κατανομή των στοιχείων. Η οργανική ουσία, η οποία συχνά σχηματίζει οργανομεταλλικά σύμπλοκα με τα ιχνοστοιχεία και επηρεάζει την κινητικότητά τους (Aoyama 1982) δεν παρουσιάζει συσχέτιση με τα μελετηθέντα στοιχεία και δε φαίνεται να επηρεάζει τη συμπεριφορά τους γεγονός που ίσως οφείλεται στη μικρή περιεκτικότητα των εδαφών σε οργανική ουσία.

Πίνακας 5. Πίνακας συσχετίσεων μεταξύ των μελετηθέντων στοιχείων και εδαφικών ιδιοτήτων (Ι.Α.Κ.= Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων).

	Al	Cu	Co	Cr	Ni	Zn	Άμμος	Ιλύς	Άργιλος	Οργ. ουσία	Ι.Α.Κ.
Fe	0.85**	0.60	0.84**	0.75*	0.87**	0.60	-0.70*	0.66	0.66	-0.36	0.82**
Al		0.70*	0.70*	0.54	0.86**	0.73*	-0.90***	0.79*	0.93***	-0.43	0.92***
Cu			0.72*	0.43	0.83**	0.99***	-0.77*	0.71*	0.75*	-0.14	0.79*
Co				0.93***	0.94***	0.67*	-0.54	0.44	0.62	-0.33	0.82**
Cr					0.81**	0.37	-0.29	0.17	0.43	-0.39	0.67*
Ni						0.79*	-0.74*	0.62	0.81**	-0.35	0.92***
Zn							-0.81**	0.77*	0.76*	-0.13	0.79*

*** επίπεδο σημαντικότητας p<0.001
** επίπεδο σημαντικότητας p<0.01
* επίπεδο σημαντικότητας p<0.05

Και στις δυο εδαφοτομές η κατανομή όλων των στοιχείων δείχνει ότι έχουμε απομάκρυνση από την επιφάνεια και συγκέντρωση στους αργιλικούς ορίζοντες. Η μετακίνηση αυτή επιβεβαιώνεται από τις τιμές του λόγου των συγκεντρώσεων των στοιχείων στους επιφανειακούς ορίζοντες προς τις συγκεντρώσεις τους στο μητρικό υλικό, ο οποίος χρησιμοποιείται ως δείκτης για την εκτίμηση της σχετικής κινητικότητας των στοιχείων στην εδαφική κατατομή. Σύμφωνα με τους Zhang et al. (2002), τιμές του δείκτη <0.90 δείχνουν έκπλυση των στοιχείων από την επιφάνεια, ενώ τιμές >1.10 συσσώρευση των στοιχείων στους επιφανειακούς ορίζοντες. Οι διαφορές στις συγκεντρώσεις των στοιχείων ανάμεσα στους επιφανειακούς και τους κατώτερους ορίζοντες φαίνεται να οφείλονται στην επίδραση των πεδογενετικών διεργασιών στα εδάφη (Zhang et al. 2002).

Στην εδαφοτομή P1, οι τιμές αυτού του δείκτη για τα μελετηθέντα στοιχεία εμφανίζονται μικρότερες από 0.90 (Πιν. 6). Το ίδιο ισχύει και στην εδαφοτομή P2 για όλα τα στοιχεία εκτός από το Fe, ο οποίος παρουσιάζει λόγο σταθερό κοντά στη μονάδα δείχνοντας τη μικρή κινητικότητά του στην εδαφοτομή (Πιν. 7).

Πίνακας 6. Συγκεντρώσεις των στοιχείων στους επιφανειακούς (Ap και AB) ορίζοντες και στον C ορίζοντα της εδαφοτομής P1.

	Fe_2O_3[a]	Al_2O_3[a]	Cu[b]	Co[b]	Cr[b]	Ni[b]	Zn[b]
Επιφανειακοί ορίζοντες (Ap και AB)	3,01	4,79	23,8	23,5	46,5	24,9	53,8
Μητρικό υλικό (Ορίζοντας C)	4,00	5,84	30,2	30,1	65,2	34,3	68,3
Λόγος	0,75	0,82	0,79	0,78	0,71	0,73	0,79

Πίνακας 7. Συγκεντρώσεις των στοιχείων στους επιφανειακούς (Ap και AB) ορίζοντες και στον C ορίζοντα της εδαφοτομής P2.

	Fe_2O_3[a]	Al_2O_3[a]	Cu[b]	Co[b]	Cr[b]	Ni[b]	Zn[b]
Επιφανειακοί ορίζοντες (Ap και AB)	3,04	5,28	18,6	19,1	34,6	22,1	50,1
Μητρικό υλικό (Ορίζοντας C)	2,98	5,83	22,4	22,5	47,7	28,0	59,1
Λόγος	1,02	0,91	0,83	0,85	0,73	0,79	0,85

[a] οι συγκεντρώσεις εκφράζονται επί τοις εκατό %
[b] οι συγκεντρώσεις εκφράζονται σε ppm

Η υψηλότερη συγκέντρωση των μελετηθέντων στοιχείων στον αργιλικό ορίζοντα (Bt) της εδαφοτομής P2 σε σχέση με τον αντίστοιχο ορίζοντα της εδαφοτομής P1 μπορεί να αποδοθεί στην εντονότερη επίδραση των εδαφογενετικών διεργασιών στη συγκεκριμένη εδαφοτομή, η οποία είναι πιο εξελιγμένη όπως διαπιστώθηκε σε προηγούμενη ερευνητική μελέτη (Τσαουσίδου 2002).

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας προκύπτει ότι και στις δυο εδαφοτομές η κατανομή των στοιχείων επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από τις πεδογενετικές διεργασίες. Παρατηρείται έκπλυσή τους από την επιφάνεια πιθανόν λόγω των χαμηλών τιμών pH στους επιφανειακούς ορίζοντες, της κοκκομετρικής σύστασης και του καθεστώτος υδρομορφίας των εδαφών και συγκέντρωσή τους στον αργιλικό ορίζοντα, όπου παρατηρούνται τα υψηλότερα ποσοστά της αργίλου και της Ι.Α.Κ.. Η στατιστική ανάλυση, η οποία δείχνει συσχέτιση των μελετηθέντων στοιχείων με το κλάσμα της αργίλου, την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και τα οξείδια Fe_2O_3 και Al_2O_3 και οι τιμές του λόγου των συγκεντρώσεων των στοιχείων στους επιφανειακούς ορίζοντες προς τις συγκεντρώσεις τους στο μητρικό υλικό, οι οποίες είναι μικρότερες από 0.90, ενισχύουν την άποψη ότι η ιλλουβιακή μετακίνηση της αργίλου (αργιλικά ορυκτά-οξείδια) στον αργιλικό ορίζοντα (Bt) φαίνεται να παίζει πρωταρχικό ρόλο στην κατανομή των στοιχείων.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Τσαουσίδου Π. 2002. Πεδογενετική κατανομή ορυκτών και μορφών Fe, Mn και Al σε εδάφη Alfisols. Μεταπτυχιακή μελέτη, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Abreu M.M. & Vairinho M.1990. Amphibole alteration to vermiculite in a weathering profile of gabbro-diorite. In: Proceedings of the International Meeting on Soil Micromorphology. Soil Micromorphol.8, 493-500.

Adriano D.C. 1986. Heavy metals in Terrestrial Environment, Springer, Berlin.

Alloway B.J. 1995. Heavy metals in soils. Blackie, Academic and Professional, London-Glasgow-Weinhein-New York-Tokyo-Melbourne, 2nd ed., 21p.

Aoyama I. 1982. Local redistribution and partial extraction of heavy metals in sediments of an estuary. Environ Pollut. B4, 27-34.

Basham I.R. 1974. Mineralogical changes associated with deep weathering of gabbro in Aberdeenshire. Clay Miner.10, 189-202.

Bebien J. and Gagny Cl. 1979. Differenciation des magmas ophiolitiques:L' exemple du cortege de Guevgueli, Ophiolites, Proceedings International Ophiolite Symposium, Cyprus, pp :351-359

Berrow M.L. & Stein W.M. 1983. Extraction of metals from soils and sewage sludges by refluxing with aqua regia. Analyst.108, 277-285.

Brewer R. 1964. In John Wiley and Sons (ed.). Fabric and Mineral Analysis of Soils. Inc.. New York.

Dunn C.E. & Irvine D.G. 1993. Relevance of a lithogeochemical database to epidemiological studies in central Saskatchewan. Canada. Appl. Geochem. Suppl. Issue, 2, 215-222.

Fergusson J.E. 1990. The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact, and Health Effects, Pergamon Press, New York.

Gee G.W. & Bauder J.W. 1986. Particle-size analysis.9:383-411.In: A. Klute (ed.) Methods of Soil Analysis. Part 1.2nd ed. Agronomy. ASA and SSSA. Madison. WI. USA.

Huang P.M. 1998. Soil Chemistry and Ecosystem Health, SSSA Special Publication Number 52. Soil Society of America, Madison, WI, USA, 386p.

Kabala C. & Szerszen L. 2002. Profile distributions of lead, zinc, and copper in Dystric Cambisols developed from granite and gneiss of the Sudetes Mountains. Poland. Water Air Soil Pollut. 138, 307-317.

Kabata-Pendias A. & Pendias H. 1992. Trace Elements in Soils and Plants. 2nd edn. CRC Press, Boca Raton, FL.

Martinez Cortizas A., Garcia-Rodeja Gayoso E., Novoa Munoz J.C., Pontevedra X., Buurman P. & Terribile F. 2003. Distribution of some selected major and trace elements in four Italian soils developed from the deposits of the Gauro and Vico volcanoes. Geoderma. 117, 215-224.

McBride M.B. 1994. Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, New York, Oxford.

Mermut A.R., Jain J.C., Song L., Kerrich R., Kozak L. & Jana S. 1996. Trace element concentrations of selected soils and fertilizers in Saskatchewan. J. Environ. Qual. 25, 845-853.

Munsell 1954. Munsell soil color charts. Munsell Color Company, Inc. Baltimore.

Okumura S. 1982. Weathering process of Nabari gabbro body (1), Zoning of weathering crust., J. Jpn. Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol., 77, 191-202.

Soil Survey Staff 1996. Keys to Soil Taxonomy. 7th edn. U.S. Government Printing Office. Washington. DC.

Soil Taxonomy 1999. A basic system of soil classification for making and interpreting Soil Surveys, USDA, SCS Agric. Hand, U.S.Government Printing Office Washington D.C., p:436

Sparks D.L. 1996. Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods. ASA and SSSA. Madison. Wisconsin. USA.

Tiller K.G. 1989. Heavy metals in soils and their environmental significance. In: Stewart, B.A., (Ed.), Advances in Soils Science, vol.9. Springer, New York, 113-142.
Wang X.J. & Chen J.S. 1994. Heavy metal associations and their content prediction of soils from eastern China plains. Geochim. Suppl., 124-133.
Wilcke W., Kretzschmar S., Bundt M., Saborio G. & Zech W. 2000. Depth distribution of aluminum and heavy metals in soils of Costa Rican coffee cultivation areas. Journal Plant Nutr. Soil Sci.163, 499-502
Wilson M.J. 1967. The mineralogy of soils derived from a biotite-rich quartz-gabbro in the Strathdon area, Aberdeenshire. Clay Miner., 7, 91-100.
Whitting L.D. & Allardice W.R. 1986. X-ray diffraction techniques. In: A.Klute (ed.), Methods of soil analysis, Part 1., Physical and Mineralogical methods. 2nd ed. Agronomy. 9, 331-362.
Wolt J. 1994. Soil solution chemistry: application to environmental science and Agriculture. Wiley, New York.
Zhang X.P., Deng W. & Yang X.M. 2002. The background concentrations of 13 soil trace elements and their relationships to parent materials and vegetation in Xizang (Tibet), China. Journal of Asian Earth Sciences, 21, 167-174.

ABSTRACT

THE DISTRIBUTION OF Fe, Al, Cu, Co, Cr, Ni, Zn IN ALFISOLS DEVELOPED ON GABBROS FROM KILKIS AREA

Tsaousidou P.[1], Tsagalides A.[1], Gartzos E.[1], Haidouti K.[2], Gasparatos D.[2], and Tarenides D.[3]

[1] *Laboratory of Mineralogy and Geology, Agricultural University of Athens, Iera Odos 75, Athens 11855 gtsaousidou@yahoo.gr, egartz@aua.gr*

[2] *Laboratory of Soils and Agricultural Chemistry, Agricultural University of Athens, Iera Odos 75, Athens 11855 haidouti@aua.gr*

[3] *Management of Mineralogy-Petrology, Institute of Geology and Mineral Exploration, Messoghion 70, Athens 11527*

The distribution of Fe, Al, Cu, Co, Cr, Ni, Zn was examined in two soil profiles of cultivated Alfisols developed from gabbro in the area of Chamilo in Kilkis. The main features of the studied soils were the accumulation of clay in the argilic horizons, the low pH and organic matter content, the absence of CaCO3, and the high sand content, with differences in the drainage class and the degree of development. The optical microscope observations have demonstrated the presence of residual pyroxenes, altered plagioclases and muscovite. X-ray diffraction data of the clay fraction show the same clay minerals for the two soil profiles with the presence of kaolinite, illite, vermiculite and interstratified minerals of montmorillonite-vermiculite.

The distribution of elements for both soil profiles depends primary from the pedogenetic processes. The illuvial translocation of clay in the argilic horizon seems to play an important role in the behavior of these elements in the studied soils. The significant correlations between the clay fraction, the Fe - Al oxides and the studied elements support the previous hypothesis. The use of ratio of elements concentration between the A and C horizons (index to assess the relative mobility of elements in the soil profile) which have values < 0.90 confirms the influence of the clay fraction at the distribution of elements. The low pH, the particle size distribution, and the drainage class of the soils influence also the dynamics of the studied elements in the soil profiles while the organic matter content seems to have no effect.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

REMOVAL OF LEAD (Pb^{2+}) AND ZINC (Zn^{2+}) FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ADSORPTION ON VERMICULITE FROM ASKOS AREA IN MACEDONIA (NORTHERN GREECE).

Bourliva A.[1], Michailidis K.[1], Sikalidis C.[2], and Trontsios G.[1]

[1] *Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, annab@geo.auth.gr, trontzo@geo.auth.gr*

[2] *Department of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, sikalidi@eng.auth.gr*

ABSTRACT

The lead and zinc removal from their aqueous solutions by vermiculite samples from Askos area, Northern Greece, was studied using a batch type method. Askos vermiculite is mainly consisted of mixed-layer phyllosilicates. A standard vermiculite sample from Kent, Connecticut was also used for comparison reasons. The concentration of the solutions used varied between 100 and 2000mg/L. The maximum uptake capacity of the Askos vermiculite for lead and zinc was found to reach 95% and 96% from solutions containing 100mg/L, respectively. Much lower uptake capacities: 37% for lead and 76% for zinc were found for the Kent vermiculite. The experimental results showed that the Askos vermiculite exhibited an acceptable high capacity for removing metal ions from aqueous solutions. Thus, this untreated and low-cost mineral can find use in purifying heavy metal wastewaters. The uptake distribution coefficient (Kd) showed that the relative lead and zinc removal is higher for initial concentrations below 1000mg/L. Batch adsorption experiments conducted at room temperature (22 ± 1^{o}C) showed that the adsorption patterns followed the Freundlich isotherm model. The heavy metal (Pb^{2+}, Zn^{2+}) removal is a rather complicated phenomenon related both to the aqueous chemistry of the elements and the interaction of their cationic species with the used materials. The removal procedure can be attributed to different processes such as ion exchange, adsorption, and precipitation.

1 INTRODUCTION

Nowadays, the development of industrial units very close to big cities has caused several environmental problems.

Heavy metals are a notable source of pollution both in the aquatic and soil environments. Heavy metals are defined as those metals and metalloids generally considered being of sufficient distribution and abundance as to be in some way environmentally or biologically significant as a toxic substance (Lester, 1987). Such are lead (Pb), chromium (Cr), cadmium (Cd), nickel (Ni), and zinc (Zn). High concentrations of them in the environment may constitute long-term health risks to ecosystems and humans.

The presence of heavy metals in an aquatic environment has been known to cause several health problems to animals and human beings (Irving Sax, 1951). The heavy metal levels in waste water, drinking water and water used for agriculture must be decreased at least to the maximum permissible concentration (Mitrakas, 1996). Precipitation, ion exchange, solvent extraction, and sorption on activated carbon and other sorbents are conventional methods for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions (Gonzales-Davilla et al., 1990, Huang et al., 1984, Kahashi et al., 1983, Naylor et al., 1975) but due to high maintenance cost, these methods cannot be applied in the developing countries (Viraraghavan et al., 1991). The sorption process is used especially in the water treatment field and investigation has been made to determine the retention capacity of natural materials, which are inexpensive and good sorbents.

Such natural materials are clay rocks and minerals and several investigations have been made to assess their ability to adsorb toxic elements such as radionuclides, rare earth elements and heavy metals or to improve their effectiveness. Besides different mechanisms of sorption on clays (natural or modified) have been proposed (Scheidegger et al., 1996, O' Day et al., 1994). Rozic et al. (2000) investigated the removal of ammoniacal nitrogen from water by treatment with clays and zeolites. Mellah et al. (1997) studied the adsorption of zinc (Zn) by natural bentonite, while Stanton et al. (1997) used montmorillonite and illite samples to adsorb cesium (Cs). Auboiroux et al. (1996) studied the fixation of Zn^{2+} and Pb^{2+} by a Ca-montmorillonite. Chegrouche et al. (1996) studied the ability of bentonite to adsorb lanthanum (La) while Brigatti et al. (1995) used montmorillonite to remove lead (Pb^{2+}) and zinc (Zn^{2+}) cations. Helios-Rybicka et al. (1995) studied the competing sorption of Cd, Cu, Pb, Zn, and Ni cations on clay minerals. Furthermore, Khan et al. (1995) used bentonite samples in order to remove chromium (Cr) and Viraraghavan et al. (1994) study the ability of the same clay rock to remove heavy metals from aqueous solutions. Finally, Griffin et al. (1977) used montmorillonite and kaolinite samples to adsorb mercury (Hg).

Among the clay minerals, expanded vermiculite has the highest CEC (Cation Exchange Capacity) 160meq of cations per 100g. Vermiculite is chemically similar to the trioctahedral micas and smectites and is a hydrous magnesium silicate mineral with various amounts of iron (Fe) and aluminum (Al). Vermiculite presents a positive charge deficiency, which is caused mainly by tetrahedral substitution of Al and Fe(III) for Si, and is generally compensated by the presence of some interlayer cations. The high charge deficiency is responsible for the ability of the vermiculite samples to adsorb elements or organic liquids between their layers. It is formed by hydrothermal activity and/or supergene alteration on precursor micas (Basset, 1963). Expanded vermiculite has several industrial applications. Additionally commercial vermiculite is actually supplied by a few countries worldwide.

Few studies have been made for the ability of vermiculite to adsorb elements. Sikalidis et al. (1991, 1989, and 1988) investigated the mineral in the adsorption of radionuclides such as uranium (U), thorium (Th), and cesium (Cs).

Recently, extensive zones of vermiculite have been found in Askos area at the contacts of serpentinized ultramafic bodies and surrounding two-mica gneisses constituting a significant source of this industrial mineral in Greece (Tsirambides and Michailidis, 1999, Dabitzias and Kougoulis, 1994, Dabitzias and Perdikatsis, 1991).

Serious problems arise due to leaching of lead (Pb) and zinc (Zn) from foundries filter dust which is deposited in many cases in open fields. This dust has high content of Pb and Zn. Leaching experiments of such dust showed concentration of 100 and even above 1000mg/L in the leachates. In the present work Askos vermiculite was investigated as a possible material to be used in the removal of lead and zinc from aqueous leachates.

2 MATERIALS AND METHODS

The material used as an adsorbent for the experimental work was natural vermiculite from the Askos area, Thessaloniki County, Greece. The Askos vermiculite sample was ground in a water suspension with a rotary high-speed stirrer for several hours (Jackson, 1974). The material that passed through a 300-mesh sieve was collected, centrifuged, air dried and used for the removal experiments. Additionally, a vermiculite sample from Kent, Connecticut, U.S.A. supplied by Ward's Natural Science Establishment, Rochester, N.Y., U.S.A. treated in the same way, was used for comparison in the experiments.

Mineral phases were imaged with backscattered electrons and quantitatively analyzed by a JEOL JSM-840 scanning electron microscope equipped with a LINK AN system energy dispersion analyzer (SEM-EDS). Operating conditions were: accelerating voltage at 15kV, beam current <3nA (low enough to permit a reasonable analysis without damaging the minerals), surface electron beam of 1μm in diameter, and counting time of 100sec. Corrections were made using the ZAF-4/FLS software provided by LINK. Natural minerals or synthetic equivalents and pure metals were used as standards.

Vermiculite samples were also analyzed for particle size distribution by wet sieving for the sand fraction, and by sedimentation and centrifugation for the silt and clay fractions.

Mineralogical composition of the vermiculite samples was determined by the analysis of the X-ray diffraction (XRD) spectra, which involved the identification and semiquantification of the characteristic peaks of the minerals present. A Philips diffractometer PW1710 with Ni-filtered CuKα radiation was used. Vermiculite samples both randomly and with preferred orientation were scanned over the interval 3-63° 2θ at scanning speeds of 1.2°/sec. The recognition of the mixed layer phases of vermiculite samples was based on the XRD patterns of Moore and Reynolds (1997).

The cation exchange capacity (CEC) was determined by the Alexiades and Jackson (Alexiades et al., 1966) method.

The metal ions studied were lead (Pb^{2+}) and zinc (Zn^{2+}) since they are common heavy metals in the effluents and/or leachates from factories, foundries or mining activities. Aqueous solutions were prepared by dissolving an appropriate amount of $Pb(NO_3)_2$ or $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ (Merck, analytical grade) in deionized water. Initial stock solutions of 100, 500, 1000, and 2000mg/L of each element were prepared and their pH-value was measured. The pH-value was measured by means of a Metrohm Herisau pH-meter model E510.

The quantitative determination of Pb^{2+}, Zn^{2+}, K^{+}, Na^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} and Al^{3+} in the solutions was performed by means of Atomic Absorption Spectroscory (A.A.S.) using a Perkin Elmer, model 901A.

Monoionic forms of vermiculite were prepared by saturation with different cations according to the following procedure: 0.5gr of vermiculite in a 50ml centrifuge tube were washed three times with 0.5N nitrate solutions of the used ions following the procedure of addition, centrifugation and decantation (Alexiades et al., 1966). The samples were then washed three times with deionized water and two times with acetone.

For the removal experiments the following procedure (Sikalidis et al., 1988) was applied: 0.1gr vermiculite sample was placed in a 70ml centrifuge tube. After the addition of 50ml of the appropriate Pb^{2+} or Zn^{2+} solutions the sample was shaken for 45min at room temperature. The 45min contact time was found to be sufficient for the establishment of equilibrium. After equilibrium establishment the mixtures were centrifuged for 5min at 2500prm and the metal ions lead and zinc were determined in the supernatant solution by means of A.A.S. The solution to solid ratio in the batch experiments was ~500:1. The pH-value of the solutions after the removal experiments was also measured.

The amount of lead and zinc removal was calculated (Eq.1) from the difference between the initial (C_I) and determined final (equilibrium) concentration (C_{EQ}) in the solution respectively.

$$C_{REMOVAL} = C_I - C_{EQ} \qquad \text{(Eq.1)}$$

The removal of the studied metal ions by vermiculite was estimated in terms of uptake distribution coefficients K_d and removal percentages (%).

The uptake distribution coefficient K_d (Eq.2) is defined as the concentration of a species adsorbed per gram of the adsorbent divided by its concentration per ml in the liquid phase (Helfferich, 1962)

$$K_d = (C_I - C_{EQ}) \cdot V / C_{EQ} \cdot m \quad (ml/g) \qquad \text{(Eq.2)}$$

where C_I and C_{EQ} are the initial and final (equilibrium) concentration of studied metal ions in their aqueous solutions at the beginning and at the end of removal experiments respectively, V is the volume of the solution in ml and m is the mass of adsorbent in gr.

The removal percentage (Eq.3) was calculated by using the following equation:

$$\text{Removal (\%)} = (C_I - C_{EQ}) \cdot 100 / C_i \qquad \text{(Eq.3)}$$

where C_I and C_{EQ} are the initial and final (equilibrium) concentration of studied metal ions in their aqueous solutions at the beginning and at the end of removal experiments respectively.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Vermiculite characterization

Grain size distribution, mineralogical composition and chemical analysis of the vermiculite samples used are presented in Table 1.

Table 1. Fractional, mineralogical and chemical composition of vermiculites from Askos, Thessaloniki County, Greece and Kent, Connecticut, U.S.A.

	ASKOS		KENT
Grain Size Distribution (%)			
Sand (>63μm)	70		31.8
Silt (2-63μm)	22		67.4
Clay (<2μm)	2		0.8
Carbonates+Organics+Iron Oxides (%)			
	6		0
Mineralogical Compostiton (%)			
Biotite/Vermiculite	>40	Vermiculite	54
Chlorite/Vermiculite	20-40	Chlorite	20
Biotite/Smectite	<20	Mica	17
Vermiculite/Smectite	<20	Montmorillonite	5
Biotite	<5	Quartz	3
Electron Microprobe Analysis (%)			
	N*=10		
SiO_2	36.72-40.26		46.48
TiO_2	0.65-0.91		0
Al_2O_3	12.39-14.79		11.4
Cr_2O_3	0.09-0.25		0
Fe_2O_3	8.16-10.50		4.95
MnO	0.02-0.14		0
MgO	21.19-22.27		28.1
NiO	0-0.18		0
CaO	0.17-0.36		0
Na_2O	0		0.07
K_2O	0-5.30		1.9
TOTAL	83.59-91.09		92.9

*N: number of analyses

Askos vermiculite is mainly consisted of mixed-layer phases of phyllosilicates (Fig. 1) such as biotite/vermiculite (with the biotite percentage to dominate in the mixed layer), biotite/smectite, chlorite/vermiculite and traces of discrete biotite and vermiculite. The presence of these mixed layer phases indicate that the reason of the vermiculite formation is the alteration of the meta-ultramafic rocks by both hydrothermal and weathering processes (Tsirambides and Michailidis, 1999). Kent vermiculite is mainly consisted of discrete vermiculite (54%), chlorite, mica, montmorillonite and traces of quartz (Fig. 1).

The cation exchange capacity of vermiculite samples determined was 148meq/100gr for Askos sample and 94meq/100gr for the Kent vermiculite.

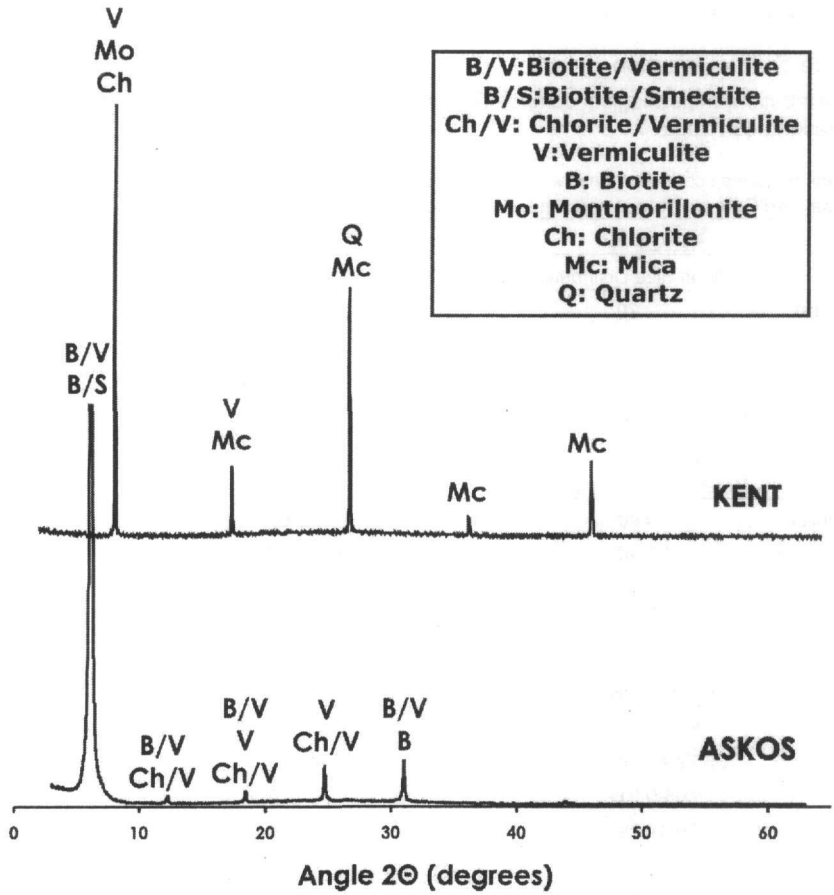


Figure 1. XRD diagrams of oriented vermiculite samples: a) Askos area, Thessaloniki County, Greece, and b) Kent, Connecticut, U.S.A.

3.2 Batch Adsorption Experiments

The removal of metal ions from aqueous solutions with concentration ranging from 100 to 2000mg/L by the vermiculite from Askos, Greece were found to range between 48% and 95% for lead and between 80% and 96% for zinc, respectively (Tab. 2). The removal results for the Kent vermiculite were found 23-37% and 72-76% respectively of the total concentration of the metal ions. According to the experimental results, it seems that vermiculite samples from Askos area are capable to remove higher amounts of the studied metal ions than the Kent vermiculite. Furthermore, taking into account the mineralogy of the vermiculite samples (Tab. 1), it is easy to understand that the Askos vermiculite consisting mainly of mixed layer phases, displays a higher effectiveness for removing heavy metals than the Kent vermiculite in which discrete vermiculite is the major mineral phase.

Additionally, the uptake distribution coefficients (K_d) indicated that the lead and zinc removal was much higher from solutions with initial concentrations below 1000mg/L (Tab. 2, Fig. 2a, 2b). The maximum removal of the studied metal ions (Pb^{2+}, Zn^{2+}) were from solutions with initial concentration 100mg/L which is the closest value of metal concentration to the cation exchange capacity of vermiculite samples. We must, however, denote that the drastic increase in Pb and Zn removal above final pH 6 was probably due to precipitation of metal ions as insoluble hydroxide precipitates and not only due to adsorption (Lehman et al. 1999, Bradl 2004).

Table 2. Removal of (a) lead and (b) zinc from aqueous solutions by the Askos vermiculite samples and comparison to Kent vermiculite.

(a)

	ASKOS					KENT			
C_I (mg/L)	pH_I	C_{EQ} (mg/L)	Removal (%)	K_D(ml/g)	pH_{EQ}	C_{EQ} (mg/L)	Removal (%)	K_D(ml/g)	pH_{EQ}
100	5.45	5.30	94.70	8933.96	7.55	63	37	293.66	5.50
500	5.10	167	66.60	997.01	5.10	376	24.60	164.90	5.15
1000	4.70	564	43.60	386.52	4.60	766	23.40	152.74	4.80
2000	4.70	1039	48.05	462.46	4.50	1387	30.65	220.98	4.75

(b)

	ASKOS					KENT			
C_I (mg/L)	pH_I	C_{EQ} (mg/L)	Removal (%)	K_D(ml/g)	pH_{EQ}	C_{EQ} (mg/L)	Removal (%)	K_D(ml/g)	pH_{EQ}
100	6.45	4	96.00	12000.00	7.50	24	76	293.60	6.70
500	6.10	70	86.00	3071.43	6.40	130	74.00	164.90	6.20
1000	6.00	160	84.00	2625.00	6.20	260	74.00	152.70	6.10
2000	5.90	400	80.00	2000.00	6.10	560	72.00	220.90	6.10

C_I: Initial metal ion concentration (mg/L)
C_{EQ}: Final (Equilibrium) metal ion concentration (mg/L)

pH_I: Initial pH value

pH_{EQ}: Final (Equilibrium) pH value

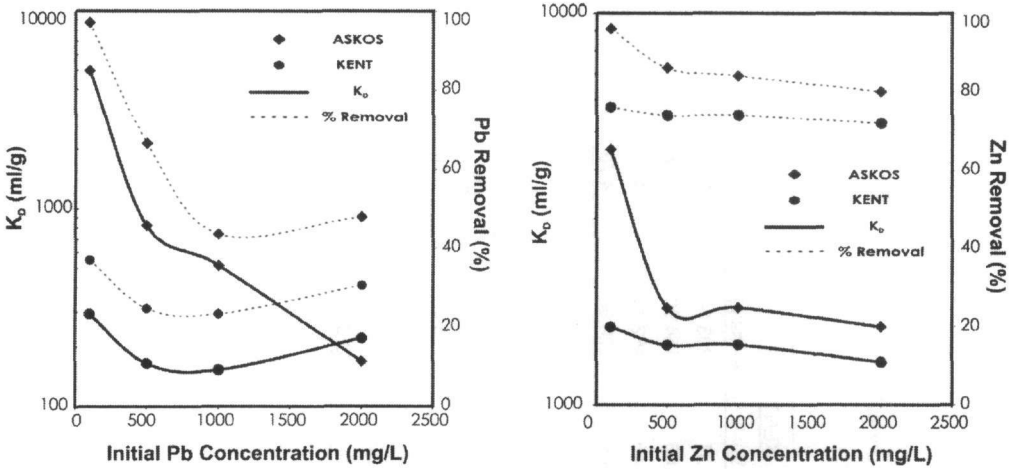


Figure 2. Uptake distribution coefficient (K_D) and removal percentage (%) versus initial metal concentration (a) for lead and (b) for zinc removal.

The initial pH-values of the solutions were significantly increased during the experiments due to the simultaneous hydrogen ion uptake by the vermiculite materials. However, it seems to be conceivably impossible to calculate the absolute hydrogen ion uptake by the materials, based on the pH increase, because hydrogen ions are also involved in hydrolytic reactions of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions (Baes et al., 1976).

Table 3. Concentration of K, Mg, and Ca in the equilibrium solutions after the (a) lead and (b) zinc adsorption by the studied vermiculite samples.

(a)	ASKOS			KENT		
C_I (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)
100	0.69	8.00	0.79	0.35	0.14	0.38
500	0.72	23.00	1.11	0.37	0.14	0.15
1000	0.84	31.00	1.18	0.40	0.12	0.28
2000	0.85	31.00	1.34	0.44	0.14	0.34
(b)	ASKOS			KENT		
C_I (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)
100	0.63	9.00	0.91	0.37	0.14	0.26
500	0.71	19.50	2.14	0.53	0.16	0.30
1000	0.72	30.00	1.91	0.43	0.18	0.20
2000	0.80	31.50	2.77	0.63	0.17	0.38

C_I: Initial metal ion concentration (mg/L)

The results of the A.A.S. measurements of K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} and Al^{3+} ions in the supernatant solution indicated that the investigated metal ions are exchanged with ions, which are present in the vermiculite structure as exchangeable ions (Tab. 3). In the Askos vermiculite the Pb^{2+} and Zn^{2+} ions are exchanged mainly with Mg^{2+}, which is present in the mineral structure as exchangeable ion.

The up today investigation showed that lead and zinc removal from their aqueous solutions by the Askos vermiculite samples is a rather complicated phenomenon related both to the aqueous chemistry of the elements and the nature of the applied materials. The uptake procedure can be attributed to different removal processes such as absorption by ion exchange, adsorption and surface precipitation (Stumm, 1992, Davis et al., 1990).

3.3 Equilibrium Adsorption Isotherms

The equilibrium adsorption isotherms for lead (Pb^{2+}) and zinc (Zn^{2+}) uptake by vermiculite samples were obtained at various initial concentrations from 100 to 2000mg/L and are presented in Figure 3. The initial slope of the isotherms shows that the affinity of the adsorbent for all the studied ions is extremely high.

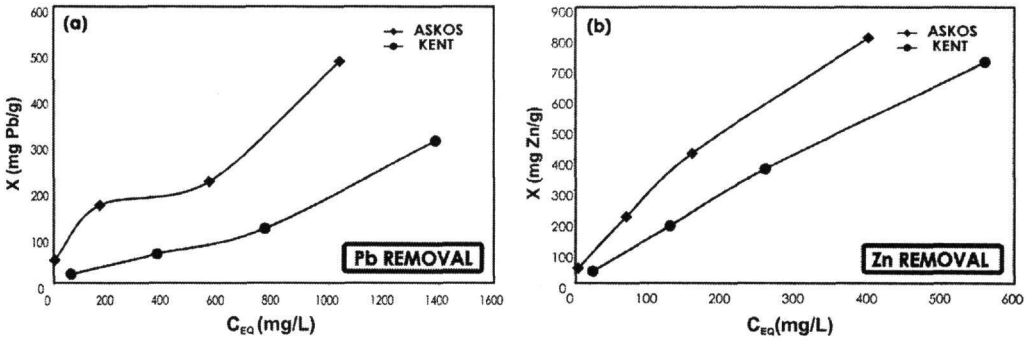


Figure 3. Equilibrium adsorption isotherms of lead (a) and zinc (b) on vermiculite.

The adsorption results were fitted to the Frieundlich (Eq.4) and Lanqmuir (Eq.5) models.

The linearized form of Frieundlich equation is:

$$\log X = \log K_f + \log C_{EQ}/n \qquad \text{(Eq.4)}$$

where X is the amount of metal ion adsorbed (adsorbate) per unit weight of adsorbent (mg/g), K_f the equilibrium constant indicative of adsorption capacity, 1/n the constant for the system and C_{EQ} the equilibrium metal concentration (mg/L).

The experimental data obtained for the uptake of metal ions in the concentration range from 100 to 2000mg/L fit extremely well to Freundlich isotherm, as seen from Figure 4. A plot of log X against log C_{EQ} gives a straight line the slope and intercept of which correspond to 1/n and log K respectively. Linear regression gives a slope of <1 indicating a concentration dependent removal of lead and zinc on vermiculite in the concentration range used.

The linearized form of Langmuir equation is:

$$C_{EQ}/X = 1/K_L.X_m + C_{EQ}/X_m \qquad \text{(Eq.5)}$$

where X is the amount of metal ion adsorbed (adsorbate) per unit weight of adsorbent (mg/g), C_{EQ} the equilibrium metal concentration (mg/L) and K_L and X_m are constants.

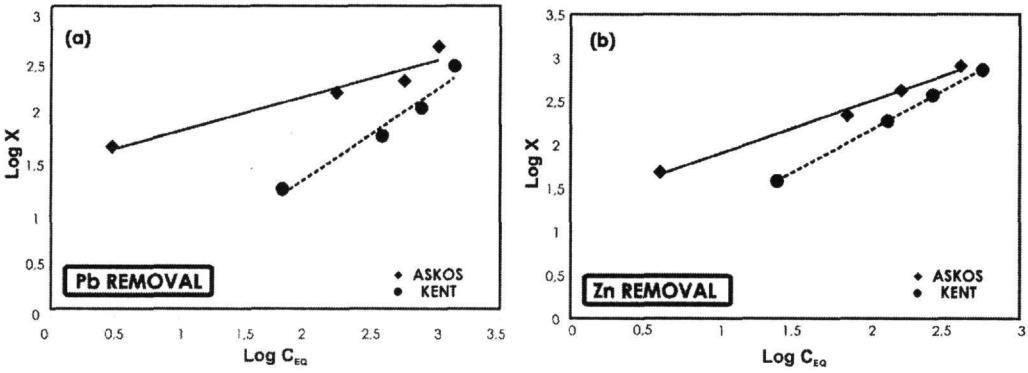


Figure 4. Freundlich plot for (a) lead and (b) zinc removal by vermiculite samples.

The experimental data of the adsorption of lead and zinc did not fit to the Langmuir isotherm.

4 CONCLUSIONS

Vermiculite from Askos area, Northern Greece, shows a considerable ability to remove the heavy metal ions of lead (Pb^{2+}) and zinc (Zn^{2+}) from their aqueous solutions. The absolute lead removal reached the value of 95% and the zinc removal was 96%. Thus, Askos vermiculite, consisting of mixed layer phases of phyllosilicates, can find an application in the detoxification of wastewaters in its natural form. Such a quality of this clay mineral enables its classification into the specialties of industrial minerals. According to the uptake distribution coefficients (K_d), the relative metal uptake for the lead and zinc ions is much higher for solutions with initial concentrations below 1000mg/L. The drastic increase in Pb and Zn removal above final pH 6 was probably due to precipitation of metal ions as insoluble hydroxides and not only due to adsorption. Batch adsorption experiments conducted at room temperature ($22\pm1^{o}C$) showed that adsorption pattern followed the Freundlich isotherm model. The lead (Pb^{2+}) and zinc (Zn^{2+}) removal by the studied materials is considered as a complicated phenomenon which is attributed to different processes such as absorption by ion exchange, adsorption and surface precipitation.

5 ACKNOWLEDGEMENTS

The senior author is thankful to the Greek State Scholarship Foundation (I.K.Y.) for financial support during her postgraduate studies. The constructive comments of two unknown referees are gratefully acknowledged.

REFERENCES

Alexiades C.A., Jackson M.L., 1966. Quantitative clay mineralogical analysis of soils and sediments. Clays and Clay Minerals 14, 35-52.

Auboiroux M., Baillif P., Touray J.C., Bergaya F., 1996. Fixation of Zn^{2+} and Pb^{2+} by a Ca-montmorillonite in brines and dilute solutions: Preliminary results. Applied Clay Science 11, 117-126.

Baes C.F., Mesmer R.E., 1976. The hydrolysis of cations. In:J. and S. Wiley (Editors).

Basset W.A., 1963. The geology of vermiculite occurrences. Clays Clay Miner. 10, 61-69.

Bradl H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. Journal of Colloid and Interface Science, In Press.

Brigatti M.F., Corradini F., Franchini G.C., Mazzoni, S., Medici, Poppi, L., 1995. Interaction between montmorillonite and pollutants from industrial waste-water: exchange of Zn^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solutions. Applied Clay Science 9, 383-395.

Chegrouche S., Mellah M., Telbourne S., 1996. Removal of lanthanum from aqueous solutions by natural bentonite. Wat.Res. 31, 1733-1737.

Dabitzias S., Kougoulis E., 1994. The talc-vermiculite deposit in the T6 serpentinite body of the Askos area, Thessaloniki County. Bull. Geol. Soc. Greece 30(1), 567-580 (in Greek with English abstract).

Dabitzias S., Perdikatsis V., 1991. Occurences of vermiculite with economic interest in the area of Askos, Thessaloniki County. Bull. Geol. Soc. Greece 25(2), 355-367 (in Greek with English abstract).

Davis J.A., Kent D.B., 1990. Surface complexation modelling in aqueous geochemistry, in M.F.Hochella Jr. and A.F.White (Eds), Mineral Water Interface Geochemistry, MSA Reviews in Mineralogy, 23, 177.

Gonzales-Davilla M., Santana-Casino J.M., and Millero F.J., 1990. J. Colloid Sci., 137, 1.

Griffin R.A., Frost R.R., Au A.K., Robinson G.D., Shrimp N.F., 1977. Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals: heavy metals adsorption. Environ. Geol. 79, 1-47.

Harben P., 1992. The Industrial Minerals Handybook. Int. Miner. Dir. Metal Bull. London.

Helfferich F., 1962. Ion Exchange, McGraw Hill, N.Y., San Francisco, Toronto, London.

Helios-Rybicka E., Calmano W., Breeger A., 1995. Heavy metal sorption-desorption on competing clay minerals: an experimental study. Applied Clay Science 9, 369-381.

Huang C.D., and Blankenship D.W., 1984. Water Res., 18, 37-46.

Irwing Sax N., 1951. Handbook of dangerous materials, Reinhold, New York, 218-222, 236 pp.

Jackson M.L., 1974. Soil chemical analysis-Advanced Course, 2nd Edition, Dept. Soil Science, Univ. of Wisconsin, Madison.

Kahashi Y.Y., and Imai H., 1983. Soil Sci. Plant Nutr., 29, 2, 111-122.

Khan S.A., Rehman R., Khan M.A., 1995. Adsorption of cromium(III), chromium(VI) and silver(I) on bentonite. Waste Management 15, 271-282.
Lehman M., Zouboulis A.I., Matis K.A., 1999. Removal of metal ions from dilute aqueous solutions: a comparative study of inorganic sorbent materials. Chemosphere, 39, 6, 881-892.
Lester I.N., 1987. Heavy Metals in Wastewater and Sludge Treatment Processes, C. RC Press, Boca Raton, FL, U.S.A.
Mellah A., Chegrouche S., 1997. The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite. Wat.Res. 31, 621-629.
Mitrakas M., 1996. Quality characteristiscs and water treatment. Megatype, Thessaloniki (in greek).
Moore D.M., Reynolds R.C., 1997. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, 2nd Edition, Oxford University Press, New York.
Naylor L.M., and Daugue R.R., 1975. J. Am.Water Works Assoc., 67, 560-564.
O' Day P.A., Parks G.A., Brown G.E., 1994. Molecular structure and binding sites of Co(II) surface complex on kaolinite from X-ray Adsorption Spectroscopy. Clays Clay Miner. 42, 337-355.
Rozic M. Cerjan-Stefanovic S. Vancina V. Hodzic E., 2000. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. Wat.Res. 34, 3675-3681.
Scheidegger A.M., Lamble G.M., Sparks D.L., 1996. Investigation of Ni sorption on pyrophyllite: An XAFS study. Environ. Sci. Technol. 30, 548-554.
Sikalidis C.A., 1991. Ouranium (U), thorium (Th), barium (Ba) and ceasium (Cs) uptake by clay and synthetic minerals – selectivity and fixation of cesium (Cs). PhD Thesis, Aristotle University, Thessaloniki.
Sikalidis C.A., Misaelides P., Alexiades C.A., 1988. Cesium selectivity and fixation by vermiculite in the presence of various competing cations. Environmental Pollution 52, 67-79.
Sikalidis C.A., Alexiades C.A., Misaelides P., 1989. Adsorption of uranium and thorium from aqueous solutions by the clay minerals montmorillonite and vermiculite. Toxicological and Environmental Chemistry 20-21, 175-180.
Standon S., Rouband M., 1997. Adsorption of 137Cs on montmorillonite and illite: effect of charge compesating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. Clays and Clay Miner. 45, 251-260.
Stumm W., 1992. Chemistry of the Solid-Water Interface, Wiley, New York.
Tsirambides A., Michailidis K., 1999. An X-ray, EPMA, and oxygen isotope study of vermiculitized micas in the ultramafic rocks at Askos, Macedonia, Greece. Applied Clay Science 14, 121-140.
Viraraghavan T., Kapoor A., 1994. Adsorption of mercury from wastewater by bentonite. Applied Clay Science 9, 31-49.
Viraraghavan T., Rao A.K., 1991. J. Environ. Sci. Health, A26, 721.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

HYDROGEOCHEMICAL CONDITION OF THE PIKROLIMNI LAKE (KILKIS GREECE)

Dotsika E.[1], Maniatis Y.[1], Tzavidopoulos E.[1], Poutoukis D.[2] and Albanakis K.[3].

[1] *Inst.of Material science, N.C.S.R. «Demokritos», Aghia Paraskevi, Attiki*

[2] *General secretary Research and Technology, Mesogion 12-14, Athens*

[3] *School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki*

ABSTRACT

In order to understand the hydrogeochemical conditions of the basin of Pikrolimni we collected water samples from the borehole in the thermal spa of Pikrolimni and samples of brine and sediments from the lake. We also sampled fresh water of the region. The depth of the borehole in the thermal spa is approximately 250 meters. This water is naturally sparkling, with a metallic aftertaste and a slight organic smell.

The samples were taken twice during the year: in summer (8/2002) and in winter (2003). The analytical scheme includes field measurements of temperature, conductivity and pH.

Major ions (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, Br^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, HCO_3^-, NO_3^-), F^- and Br^- were determined, in laboratory, according to standard analytical methods. Samples were also subjected to isotopic analysis of $\delta^{18}O$ and δ^2H.

The results from the chemical analyses of the samples, show that the waters taken from the borehole, are of the type Mg- (Na-Ca)-HCO_3 and the salts of the lake are of the type Na-Cl- (CO_3-SO_4).

The salts of the lake result from mixing and condensation of the waters which are accumulated in the basin of the lake, and come not only from sources that feed the lake, e.g. waters from borehole, but also from rain water. The waters of these sources are mainly of meteoritic origin and circulate deeply, mixing probably with salt water of deeper and probably of warmer horizons. The latter comes in agreement with the hydrothermal field, which exists in the area. From hydrochemical data, the brines of summer clearly correspond to waters, which have been submitted under high degree of evaporation: they are residual mother solutions before the step of the precipitation of halite.

During winter, dilution of brines and dissolution of depositing minerals by fresh water are observed. On the other hand, evaporating conditions are created in the lake during summer.

INTRODUCTION

Located in the north part of Greece, Pikrolimni is one of the Greek lakes where, during summer, the evaporation of the body of its water, produces lacustre evaporate. A study undertaken in 2002 investigated the origin of these waters and the conditions, which are responsible for the formation of salt (Ignatiadou *et al.*, 2003) using environmental tracers.

SAMPLING AND ANALYSIS

Samples were taken from the borehole in the thermal spa of Pikrolimni and samples of brine and sediment from the lake itself. We also sampled fresh water of the region. The depth of the borehole in the thermal spa is approximately 250 meters. This water is naturally sparkling, with a metallic aftertaste and a slight organic smell.

The samples were taken twice during the year: in summer and in winter (2003). The analytical scheme includes field measurements of temperature, conductivity and pH.

Major ions (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, Br^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, HCO_3^-, NO_3^-), F^- and Br^- were determined, in laboratory, according to standard analytical methods. Samples were also subjected to isotopic analysis of $\delta^{18}O$ and δ^2H.

The chemical analyses of the mud of the lake gave results, which were slightly modified from the results of previous analyses (Aggelidis, 1990). The dissolved components in the water (in g/Kg), are: Na^+ (56,4), K^+(0,32), Ca^{2+}(0,09), Mg^{2+} (0,09), Cl^- (60,3), SO_4^{2-} (26,9), CO_3^{2-} (4,1), HCO_3^- (4,1), F^- (0,32). The dissolved salts in HCl are: $CaCO_3$ (8,9%) , $MgCO_3$ (3,2%) και Fe_2O_3 (1,9%). The chemical analyses of the argillaceous clay of the mud (%κ.β.) gave: Na_2O (2,4%), K_2O (2,5%), MgO (1,6%), CaO (0,3%), Al_2O_3 (16,5%), Fe_2O_3 (4,3%), και SiO_2 (36,5%). The argillaceous clay is

The trace elements (in mg/Kg) of the clay (consisted of montmorillonite, mica, albite, kaolinite, feldspars and quartz), are: As (140 B (650), Br (210), Ba (930), Sd (2), U (6), Cr (92), Zn (79), Co (18), Cs (4).

CHEMICAL AND ISOTOPIC RESULTS

In Fig. 1 is presented the relationship between oxygen-18 and the deuterium contents of the samples. At the same diagram, the global meteoric water line (GMWL) (Graig, 1961,a,b), the domain of seawater (Standard Mean Ocean Water) and the seawater evaporation line are also marked.

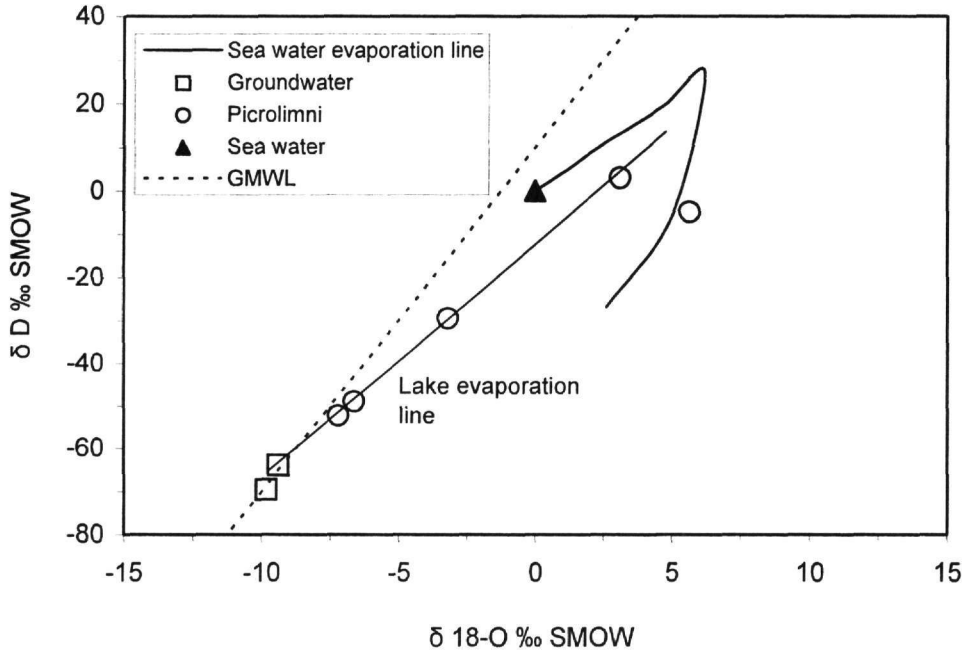


Fig.1: δ^2H and $\delta^{18}O$ contents of the water (groundwater and brine) of Pikrolimni area.

The position of samples from borehole is very close to that of mean meteoric water, confirming its purely meteoric water composition.

The δ^2H and $\delta^{18}O$ contents of the water of Pikrolimni Lake lie to the right of the meteoric line.

This isotopic data, indicate the evolution of the evaporation of the water of the lake during time, leading to the isotopic enrichment from winter [$\delta^{18}O$ (2/2003) =-7,22‰) to summer [$\delta^{18}O$ (8/2003)= 3,1‰ and $\delta^{18}O$ (8/2002)=5,6‰. This means that during summer the evaporating conditions are such that conduce to the total evaporation of the water of the lake, producing thus

brine with notable $\delta^{18}O$ and $\delta^{2}H$ enrichment, and salts. During winter, the meteoric water, which fills the lake, dilutes completely the brines and recycles the earlier salts, reflecting most probably a past climatic event. Therefore, the line of the water of Pikrolimni lake, that is depicted in the $\delta^{2}H$ and $\delta^{18}O$ diagram, is a line of evaporation having a slope of 5.35, value that depends on the local environmental conditions.

This purely meteoric character of the water Lake does not appear using chemical tracers.

The results from the chemical analyses of the samples, show that the waters taken from the borehole, are of the type Mg- (Na-Ca)-HCO_3 and the salts of the lake are of the type Na-Cl- (CO_3-SO_4). The Cl^- and Br^- are considered to be conservative ions and very appropriate even in 'very salt' environments. Their behavior is thus particularly interesting in studies of the origin of salinity. In the diagram of figure 2, the Cl versus Br^- contents of the borehole in the thermal spa of Pikrolimni, the domain of seawater (dilution and evaporation of sea water), the domain of the salts (Pierre, 1982) precipitated from the seawater and the domain of brine from the lake of Pikrolimni are illustrated.

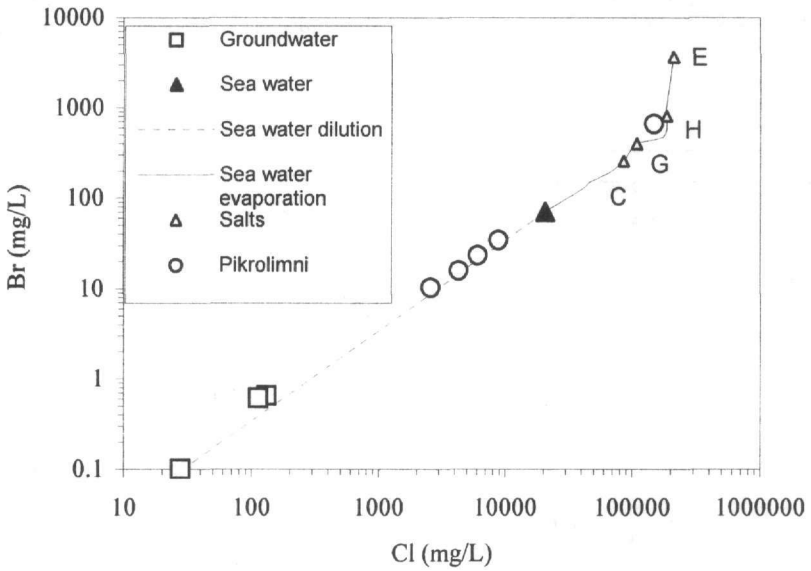


Fig. 2: Cl versus Br^- contents of the water (groundwater and brine) of Pikrolimni area. Open triangle the domain of the salts (C: calcite, G: gypsum, H: halite, E: epsomite).

In that diagram the homogeneity of Cl/Br ratio suggests a 'source' unique of salinity. In particular, the Cl^-/Br^- ratio of the samples is similar to the seawater Cl^-/Br^- ratio suggesting that Cl^-, Br^- derive from seawater (marine aerosol or actual seawater intrusion in the system?). In particularly the borehole groundwater contains a small marine component, which is of rather small significance but becomes important because of its accumulation during time. This means that every year for thousands of years, total evaporation of the water of the lake and total dilution of precipitated salts from fresh waters, ground- or surface-, which supply the lake, occurred. These facts conduce to the continuous enrichment of conservative ions, which can be regarded as marine tracers. This marine component is one of the alimentation components of the lake. However, the main component however, is fresh water (meteoric and ground water enriched in Na^+, Ca^{2+}, carbonates and bicarbonates with basic pH), which circulates deeply and is probably mixed with water of deeper and warmer horizons. The latter comes in agreement with the hydrothermal field, which exists in the area. The evaporation of the water of the lake leads to the formation of alkaline brines. The gradual concentration of this water reinforces the progressive elevation of the ions and this continental

water sources produce mainly sodium carbonate and minor amounts of calcium carbonate. Because of the high amount of chlorine ions in the Pikrolimni lacustrine environment, a further concentration of the waters of the lake produces halite.

SIMULATION EXPERIMENTS

The evaporation of salt of Pikrolimni lake water in the laboratory gave the following sequential of the salts: Burkeite (Na_2CO_3*2 Na_2SO_4), Trona (Na_2CO_3*$NaHCO_3$*$2H_2O$) and Halite (NaCl) (Dotsika *et al.*, 2003).

This result confirms that the evaporating conditions, which dominated sometime in the past, converted the Lake water into alkaline brine. Besides, the progressive concentration of brines in alkaline Lakes leads to a preferential precipitation of sodium carbonate followed by sulfates and chlorides (Sonnenfeld, 1984).

CONCLUSIONS

The salts of the lake result from mixing and condensation of the waters which are accumulated in the basin of the lake, and come not only from sources that feed the lake, e.g. waters from borehole, but also from rain water. The waters of these sources are mainly of meteoritic origin and circulate deeply, mixing probably with salt water of deeper and probably of warmer horizons. The latter comes in agreement with the hydrothermal field, which exists in the area. From hydro-chemical data, the brines of summer clearly correspond to waters, which have been submitted under high degree of evaporation: they are residual mother solutions before the step of the precipitation of halite.

During winter, dilution of brines and dissolution of depositing minerals by meteoric water are observed. On the other hand, evaporating conditions are created in the lake during summer.

The work is still under progress but from the preliminary results, it is hydro-chemically possible for this lake to have been the source of the "nitrum chalestricum".

REFERENCES

Aggelidis Z. 1990, Emergence of clay deposits in Grecce and possibilities of exploitation in therapeutic tourism. 2nd congress of thermo-metallic waters. Thessaloniki,7-9 October 1988. pages 74-88. (in Greek).

Graig H., 1961a – Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen 18 in natural waters. Science, 133, 1833 - 1934

Graig H., 1961b – Isotopic variations in meteoric waters. Science, 133, 1702-1703.

Pierre C. 1982 – Teneurs en isotopes stables (^{18}O, ^{2}H, ^{13}C, ^{34}S) et conditions de genese de evaorites marines: application a quelques milieux actuels et au Messinien de la Mediterranee. These Doct. Sci. Nat., Univ. Paris-Sud, 266p.

Sonnenfeld P. (1984), Brines and Evaporites, Academic Press, INC, p. 613.

Ignatiadoy Despina, Dotsika El. and Maniatis Y., 2003 – Nitrum Chelestricum. The natron of Macedonia. Association Internationale pour l'Histoire du Verre 16th Congress, London September 7th-13 th 2003.

Dotsika E., Maniatis Y. and Ignatiadoy D., 2003 – A natron source for glass making in Greece ; : Preliminary results. 4° Συνέδριο της Αρχαιομετρικής Εταιρείας. 28-31/6/2003, Αθήνα, 2003.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

COMPARATIVE STABLE ISOTOPES STUDY OF THE MAGNESITE DEPOSITS OF GREECE

Gartzos E.
Agricultural University of Athens, Department of Sciences, Division of Geological Sciences and Atmospheric Environment, Iera Odos 75, 11855 Athens, Greece, egartz@aua.gr,

ABSTRACT

The magnesite deposits of North Evia, Lesvos and Chalkidiki, which are hosted by Alpine type ultramafic rocks, have been studied from an isotopic point of view and are compared with similar magnesite deposits occurring in other countries of central-southeastern Europe and Turkey.

Magnesites from N. Evia, Lesvos and Chalkidiki have similar isotopic compositions. They have $\delta^{13}C_{PDB}$ values ranging from -8.6 ‰ to -14.8 ‰ and $\delta^{18}O_{SMOW}$ values ranging from 24.0 ‰ to 30.1 ‰, which indicate a rather similar formation process for all three areas.

The studied Greek magnesite deposits have similar isotopic compositions with vein and stockwork type magnesite deposits from: Turkey (Koyakci Tepe, vein and stockwork types; Helvacibaba, stockwork type), Poland (vein type), and Former Yugoslavia (vein type).

There is strong isotopic evidence that meteoric water is involved in the formation of the stockwork and vein type magnesite deposits of all four countries, including Greece. There is also isotopic evidence for the organic origin of carbon participating in the carbonates (magnesites) of these deposits.

1 INTRODUCTION

North Evia and Chalkidiki are the major magnesite producing areas of Greece. There have been numerous studies on the magnesite deposits of Evia, Lesvos, Chalkidiki and similar magnesite deposits all over the world hosted by ultramafic rocks (Petraschech 1964, Capedri & Rossi 1973, Dabitzias 1980). Two independent studies on the magnesite deposits of Chalkidiki (Vavdos), the first by Dabitzias (1981) and the second by Burgath et al. (1981), suggested different origin for the same magnesite deposits, as hydrothermal or as weathering products, respectively. These studies reveal a general controversy on the origin of magnesite, persisting even today, in which weathering versus hydrothermal origin is debated. The magnesite problem becomes more complicated as Illic (1968) suggested that medium- to large-sized veins of magnesite, which occur at deeper level, are hydrothermal while isolated near-surface nodules and subspherical bodies of magnesite are products of weathering. Suggested temperatures for the precipitation of magnesite range from 10 to 400°C. Pohl (1990) discussed and summarized models and trends concerning the genesis of magnesite deposits.

Gartzos (1986, 1990) on the basis of geochemical - isotopic data and vein petrography studies suggested that the magnesite deposits of N. Evia were formed from mixing of descending meteoric water with ascending CO_2 at temperatures <60°C. Barnes et al. (1986) presented interesting stable isotopes data concerning the origin of thermal and cold meteoric waters and dissolved bicarbonates occurring in the Peri - Aegean region (Fig. 1 & 2, Tab. 1). These data have been used in the present study in order to investigate the nature of the aqueous solutions, which were involved in the genesis of the studied magnesite deposits.

The last decade a lot of magnesite stable isotopes data have been accumulated, which could support a comparative study for a better understanding of the origin of carbon and involved water.

In the present study, the magnesite deposits of N. Evia, Lesvos, and Chalkidiki (Fig.1) are studied and compared from a stable isotopes point of view. They are also compared with similar

magnesite deposits from other countries. The origin of carbon and the type of the waters (aqueous fluids) involved are inferred from stable isotopes data.

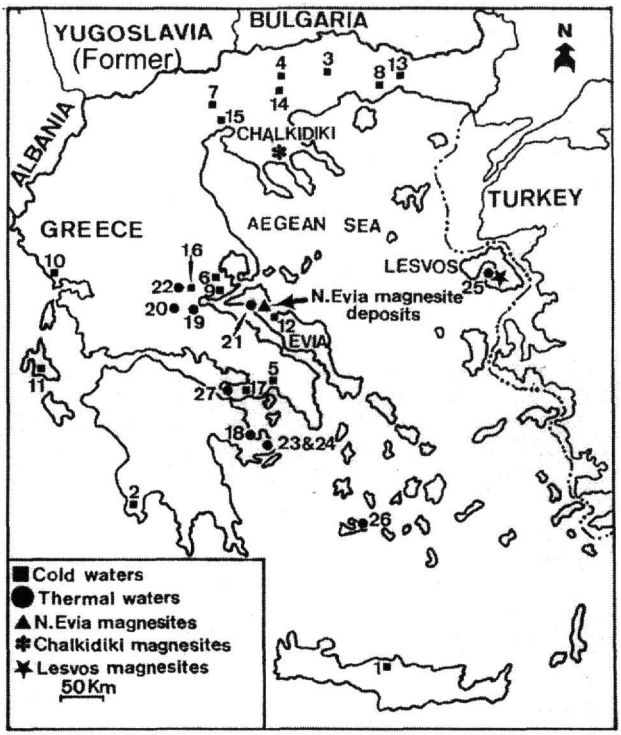


Figure 1. Map of Greece showing the magnesite deposits of Evia, Lesvos and Chalkidiki plus sampling locations of the reported cold meteoric waters and thermal waters.

2 GEOLOGICAL SETTING

The areas of N. Evia, Lesvos and Chalkidiki are highly faulted due to extentional tectonics prevailing in the Aegean and peri-Aegean region during the last 13 million years (Le Pichon & Angelier 1979). The magnesite deposits occur in ultramafic rocks and are closely associated with these faults. The most important deposits are hosted by non or partly serpentinized peridotites, which usually have been altered to brown serpentinite (a rock composed mainly of carbonates, quartz, limonite and serpentine) at the sites of intense mineralization or towards the contacts of some veins. The known deposits are restricted to shallow depths (maximum depth is about 250 m). In all three areas there is a considerable amount of ophiolites, which have been overthrusted on Mesozoic platform carbonates. They are dismembered ophiolites with missing upper units. Sheeted dyke complexes, pillow lavas, and sediments have been either sheared off or weathered out (Guernet 1971, Caperdi 1974, Dabitzias 1980, Gartzos 1986, Gartzos et al. 1994, Serelis & Gartzos 1994).

3 TYPE OF MINERALIZATION

Magnesite is cryptocrystalline with crystals 1-5 μm large. It is usually snow white, shows conchoidal fracture and resembles unglazed porcelain. On the basis of the type of mineralization three main types of magnesite deposits were distinguished:

a. Nodular aggregates of magnesite replacing the host rock. Very often, coalesced nodules form irregular to roughly subspherical bodies of magnesite varying from a few cm to a few meters in diameter. They usually occur at higher horizons (nearsurface).

b. Fracture - filling magnesite, which occurs as veins along faults, joints and other fractures. The veins, which occur at the upper parts of the deposits (near-surface) are thin and usually form dense networks (stockwork - type deposits). Medium sized veins (5-25 cm) and larger ones (25-100 cm) occur at deeper levels. The majority of the veins have nodular structure.

c. Lens - like bodies of magnesite (1 to 4 m wide and 5 to 12 m long) formed by coalescence of nodules in dilatation zones of pinch - and - swell structures. They are located at deeper horizons.

4 MATERIALS AND METHODS

Magnesites and dolomites associated with the peridotites and serpentinites of North Evia, Lesvos and Chalkidiki were sampled and analyzed for their $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ isotopic compositions. The samples of dolomite are from Evia where dolomite has been formed by replacement of magnesite and serpentine.

All samples were reacted with phosphoric acid at 50^0C. The isotope ratios were determined on a VG Micromass 903 triple collector mass spectrometer at the stable isotopes laboratory of the ETH in Zurich. The samples were measured against the Carrara Marble laboratory standard. Carbon isotopes ratios of the carbonates are reported in permil deviations relative to the Chicago PDB standard, whereas oxygen isotopes ratios are given relative to SMOW.

The oxygen and carbon isotope compositions of the analyzed carbonates are presented in table 1 and are shown in figure 2. Identical results were obtained from samples SOT.1* and SOT.1** which represent two independent analyses of powder prepared from hand specimen SOT.1 and reacted separately.

5 ISOTOPIC RESULTS

The δ-values (vs SMOW) of the oxygen isotopes of the magnesites from N. Evia, Lesvos and Chalkidiki range from 24.0 to 30.1 ‰, and carbon isotopes δ-values (vs PDB) vary from -8.6 to -14.8 ‰ (Tab. 1). These δ-values correspond to magnesite values, which O'Neil & Barnes (1971) consider to represent isotopic equilibrium with their formation waters as they plot in the equilibrium field defined by them (Fig. 2B). The field has been defined on the basis of isotopic data from carbonates associated with ultramafic rocks occurring along the central and northern Coast Ranges of California (Barnes & O`Neil 1971, Barnes et al. 1973).

Table 1. $\delta^{18}O_{SMOW}$ and $\delta^{13}C_{PDB}$ values of magnesites and dolomites from N. Evia, Lesvos and Chalkidiki.

Nr	Sample	Phase	$\delta^{18}O$ SMOW	$\delta^{13}C$ PDB	Nr	Sample	Phase	$\delta^{18}O$ SMOW	$\delta^{13}C$ PDB
N.Evia					15	MG*	magn.	28.6	-10.9
1	Sot.1*	magn.	27.7	-10.6	16	MG**	magn.	27.1	-9.3
2	Sot.1**	magn.	27.7	-10.6	17	Limni	magn.	27.4	-8.6
3	Sot. 1B	magn.	29.1	-10.4	18	Kak.53/11x	dolom.	25.6	-12.2
4	Kak.4	magn.	26.4	-10.6	19	Tr.6/4x	magn.	26.7	-11.9
5	Kak.53	magn.	28.2	-11.1	20	Tr.7/3x	dolom.	26.4	-10.6
6	Kak.2A	magn.	25.4	-10.8	**Lesvos**				
7	Pars.20	magn.	28.5	-10.0	21	Lv.1	magn.	26.0	-13.3
8	Pars.23	magn.	29.8	-9.9	22	Lv.2	magn.	27.7	-12.9
9	Pars.22C	magn.	30.1	-9.9	23	Lv.3	magn.	27.2	-12.5
10	Pars.21	magn.	29.8	-9.7	24	Lv.4	magn.	24.0	-13.9
11	Ger.11	magn.	27.7	-11.5	**Chalkidiki**				
12	Pap.6	magn.	28.8	-12.3	25	Ch.1	magn.	28.6	-14.5
13	Pink	magn.	28.7	-13.3	26	Ch.2	magn.	27.4	-14.8
14	MG	magn.	27.2	-9.9	27	Ch.4	magn.	28.0	-14.3

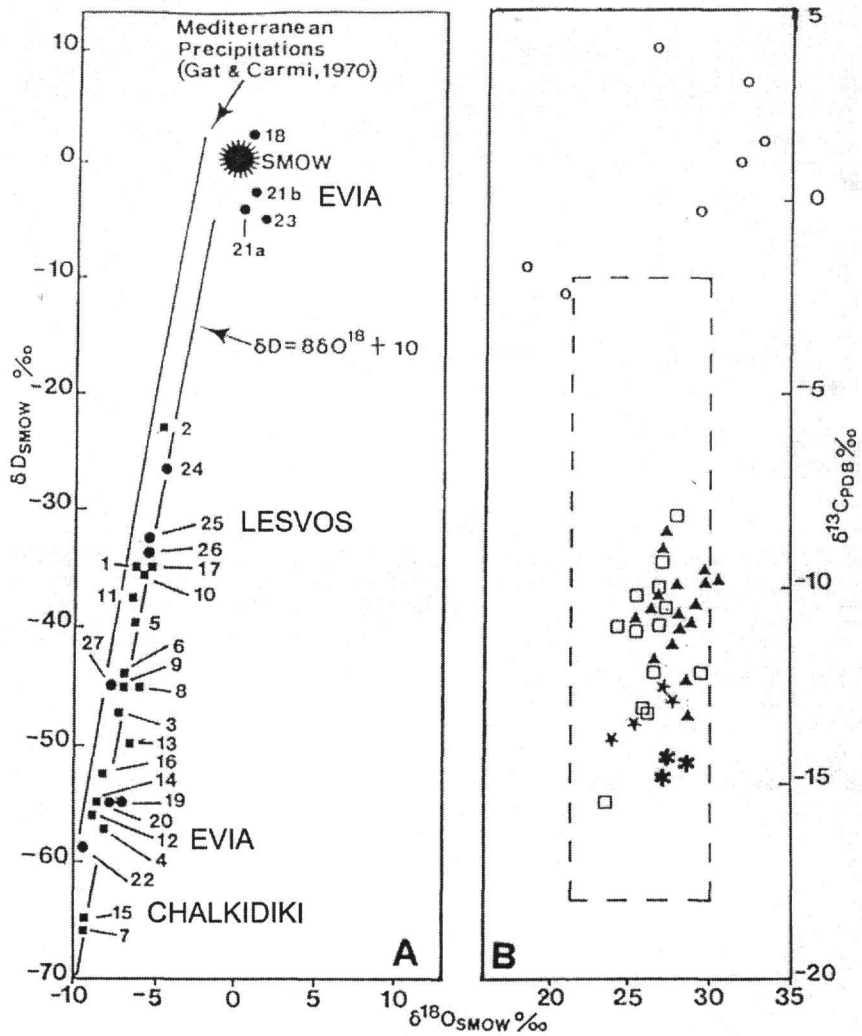


Figure 2. **A:** Plot of the peri-Aegean thermal waters (•) and cold meteoric waters (■) in the δD vs $\delta^{18}O$ diagram. **B:** Correlation plot between carbon and oxygen isotopes contained in the HCO_3^- of thermal (o) and cold (□) waters and in the magnesites of N. Evia (▲), Lesvos (★) and Chalkidiki (✱). Symbols as in figure 1.

6 ORIGIN OF WATER AND CARBON

6.1 Thermal and cold waters of the Aegean and Peri-Aegean area

It was mentioned earlier that magnesite is a common fracture filling phase in the ultramafic rocks of N. Evia, Lesvos and Chalkidiki. These host rocks show a typical "brown alteration". These observations make clear that magnesite has been formed by waters circulating through the ultramafic rocks.

Waters occurring in mineralized and nonmineralized ultramafic rocks of Evia, Lesvos and Chalkidiki, and other localities of the peri-Aegean area have been studied by Papastamataki & Leonis (1982), Barnes et al. (1986), Gartzos (1986), Gartzos & Stamatis (1996). These waters have been plotted on the δD vs $\delta^{18}O$ diagram shown in figure 2A. The cold meteoric waters are samples from: (a) meteorological stations and (b) cold springs and rivers which are supposed to represent

homogenized local meteoric waters. The thermal waters include samples from: (a) thermal springs and (b) exploration boreholes in hydrothermal fields.

The cold meteoric waters plot along the meteoric water line $\delta D=8\delta O^{18}+10$ (Craig 1963). Their $\delta^{18}O_{SMOW}$ permil values range from -9.5 to -4.3 (mean value = -7.2). The magnesites from Evia, Lesvos and Chalkidiki, which are shown in figure 2B have $\delta^{18}O_{SMOW}$ permil values ranging from 24.0 to 30.1 (mean value = 27.7).

Assuming equilibrium fractionation between magnesite and meteoric water, a fractionation of about 35 is estimated from figure 2. Similar fractionation of about 34 at 12° C (mean temperature of cold meteoric waters) has been obtained from the equation of O`Neil & Barnes (1971). Unfortunately experimental isotopic data for the system $MgCO_3$ - $H_2O$ are lacking. However, the compiled 1000. ln.α vs T curves (Friedman & O`Neil, 1977) for the fractionation of O^{18} between alkaline earth carbonates and water can serve as a crude guide for the magnesite - water system. This is justified by the fact that the O^{18} fractionation curves (1000.ln.α vs T) of all the experimentally determined carbonate - water systems ($BaCO_3$ -, $SrCO_3$ -, $CaCO_3$ - and $CaMg(CO_3)_2$ - H_2O) show parallel trend and plot close to each other. Thus, in analogy, the fractionation curve of magnesite is expected to plot very close to the curve of dolomite in a parallel trend. Assuming that the above approximation is correct a fractionation in the range from 33 to 36 is predicted for the magnesite - water system at 12°C. This range is of the same order of magnitude with the magnesite - cold water fractionation estimated from both, figure 2 and the equation of O`Neil & Barnes (1971).

The thermal waters (mean temperature = 50°C) have been also plotted in figure 2. On the basis of hydrochemical analyses and isotopic data the following were suggested concerning the origin of the thermal waters (Barnes et al. 1986; Gartzos & Stamatis 1996). Sample 22 is a low TDS (<1000 ppm) thermal water, which contains 20 ppm Cl^-. It is heated local meteoric water. Samples 19, 20, and 24-27 are high TDS (>1000 ppm) thermal waters with Cl^- ranging from 970 ppm to 4700 ppm. They were generated by mixing of ascending hot sea water with descending local meteoric water. The contribution of seawater ranges from 10% to 25%. Samples 18, 21a, 21b and 23 are also high TDS thermal waters but with Cl^- ranging from 18970 ppm to 21985 ppm. The contribution o seawater ranges from 92% to 100%. These waters plot very close to SMOW (Fig. 2A).

Thermal water $\delta^{18}O_{SMOW}$ permil values range from -9.5 to 1.0 (mean value = -4.0). Figure 2A shows that the thermal waters with low $\delta^{18}O_{SMOW}$ values plot in the cold meteoric water field. However, considering the mentioned curves showing the fractionation of O^{18} between alkaline earth carbonates and water at various temperatures (Friedman & O`Neil, 1977), as well as the above mentioned equation of O`Neil & Barnes (1971), a drastic fractionation decrease with increasing temperature is expected. At 50°C (mean temperature of thermal waters at the site of discharge - earth surface) a fractionation of about 26 is expected. However, depth temperatures >100°C have been reported by Papastamataki & Leonis (1982) for the high $\delta^{18}O$ thermal waters. At 100°C fractionation is expected even smaller, about 22. Magnesites formed from these thermal waters are expected to have different $\delta^{18}O_{SMOW}$ values from those observed in the magnesites of N. Evia, Lesvos and Chalkidiki. They are expected to range from 16.5 to 23.0 permil, assuming stronger fractionation between magnesite and low $\delta^{18}O$ water (-9.5 + 26.0 = 16,5 $\delta^{18}O_{SMOW}$ permil) and weaker fractionation between magnesite and high $\delta^{18}O$ water of higher temperature (1.0 + 22.0 = 23.0 $\delta^{18}O_{SMOW}$ permil).

All the above relations and indications suggest that a meteoric origin for the water involved in the genesis of magnesite should be considered seriously.

6.2 HCO_3^- in thermal and cold waters of the peri-Aegean region.

Cold waters occurring in the peri-Aegean area contain bicarbonates with $\delta^{13}C_{PDB}$ values from -8.0 to -15.5 ‰ and $\delta^{18}O_{SMOW}$ from 24.5 to about 30.0 ‰, which are in the same range with $\delta^{13}C_{PDB}$ and $\delta^{18}O_{SMOW}$ values observed in magnesites from N. Evia, Lesvos and Chalkidiki (Fig. 2B). Thermal water bicarbonates have similar $\delta^{18}O_{SMOW}$ values, but they can be distinguished by the different $\delta^{13}C_{PDB}$ values.

Barnes et al. (1986) suggest that $\delta^{18}O$ of HCO_3^- is controlled by $\delta^{18}O$ of H_2O in both thermal and cold waters. This is expected because the oxygen reservoir of the water is very large and controls the small oxygen reservoir of the dissolved HCO_3^-. On the contrary, H_2O itself has no carbon and the aqueous species of carbon form a small carbon reservoir in the aqueous solutions. Varia-

tions in the carbon sources themselves or in their relative contribution will affect the C^{13}/C^{12} ratios of both, the aqueous species of carbon and the formed magnesites. Such seems to be the case in our study area. Consequently, the carbon isotopes only can serve as indicators of sources.

Fractionation of C^{13} between alkaline earth carbonates and HCO_3^- is expected to be very low at cold-water temperatures. Reported relevant experimental data by Emrich et al. (1970) indicate the following fractionation factors for the system calcite - HCO_3^-: 1.001 at 12 °C, 1.003 at 50°C and 1.0042 at 100°C. Consequently, cold meteoric waters are expected to precipitate magnesite with $\delta^{13}C_{PDB}$ values similar or very close to those observed in the dissolved bicarbonates.

On the contrary, thermal water bicarbonates have much higher $\delta^{13}C_{PDB}$ values (Fig. 2B). In addition, the magnesite - HCO_3^- fractionation is expected to be higher due to the higher temperatures of the thermal waters. Consequently, magnesites formed from these waters are expected to have relatively high $\delta^{13}C_{PDB}$ values, about 5 ‰.

Concerning the negative $\delta^{13}C_{PDB}$ values of the bicarbonates Barnes et al. (1986) suggest that it is due to contribution of organic CO_2 from the soil, where micro organisms and the roots of plants produce CO_2.

7 COMPARISON WITH MAGNESITE DEPOSITS FROM OTHER COUNTRIES

Our stable isotope data plus data from former Yugoslavia (Fallick et al. 1991), Turkey (Zedef et al. 2000) and Poland (Jedrysek & Halas 1990) are shown and correlated in figure 3.

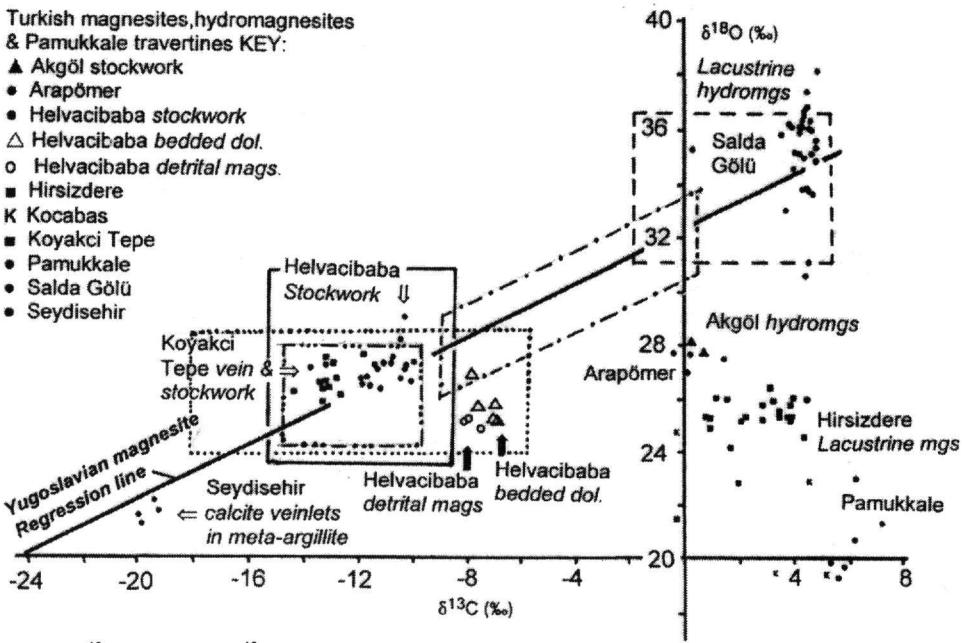


Figure 3. $\delta^{18}O_{SMOW}$ versus $\delta^{13}C_{PDB}$ diagram with data from Greece, Former Yugoslavia, Poland and Turkey,
Greek vein magnesites: field is defined by solid line (square).
Polish vein magnesites: field is defined by dotted line.
Former Yugoslavia vein magnesites: field is defined by dashed line with three dots between.
Former Yugoslavia Lacustrine magnesite (Bella Stena): field is defined by dashed line.
Former Yugoslavia intermediate type: field is defined by dashed line with one dot inbetween.
Turkish magnesites are plotted in the diagram (see KEY for localities-symbols).

The Greek vein magnesites overlap and correlate very well with vein-type magnesites from all three other countries. The field of vein type magnesites is located between the lacustrine magnesite field, shown in the upper right part of the diagram, and the Seydisehir carbonates occurring in meta argillites (rich in organic carbon). According to Zedef et al. (2000) the Seydisehir carbonates and

the lacustrine magnesites form the two end members of a fluid mixing line, which connects them. In the middle of this mixing line is the field of the vein type magnesite. Zedef et al. (2000) suggest that the negative carbon values are due to the contribution of organic CO_2 from the decarboxylation of organic material occurring in the sediments. According to Irwin et al. (1977) this decarboxylation reaction starts at about 70°C.

8 CONCLUSIONS

The oxygen isotope compositions of the magnesites from N.Evia, Lesvos and Chalkidiki range from 24.0 to 30.1 ‰, and carbon isotope compositions vary from -8.63 to -14.85 ‰. Similar isotopic compositions have been reported for similar vein and stockwork type magnesite deposits from: Turkey (Koyakci Tepe, vein and stockwork types; Helvacibaba, stockwork type), Poland (vein type), and Former Yugoslavia (vein type).

These compositions correspond to magnesite values, which are considered to represent isotopic equilibrium with their formation waters.

The fractionation between magnesite and cold meteoric water, estimated from the observed $\delta^{18}O_{SMOW}$ values, is about 35. A similar fractionation of about 34 at 12° C (mean temperature of cold meteoric waters occurring in the peri-Aegean area) was obtained using the equation of O`Neil & Barnes (1971). A fractionation of the same order of magnitude (at 12°C) is suggested from consideration of the compiled 1000.ln.α vs T curves (Friedman & O`Neil 1977) for the fractionation of O^{18} between alkaline earth carbonates and water. This is strong evidence that meteoric water is involved in the formation of the magnesite.

Cold waters occurring in the peri-Aegean area contain bicarbonates with $\delta^{13}C_{PDB}$ values from -8.0 to -15.5 ‰ and $\delta^{18}O_{SMOW}$ from 24.5 to about 30.0 ‰, which are in the same range with $\delta^{13}C_{PDB}$ and $\delta^{18}O_{SMOW}$ values observed in magnesites from N. Evia, Lesvos and Chalkidiki. Thermal water bicarbonates have similar $\delta^{18}O_{SMOW}$ values with magnesite, but different $\delta^{13}C_{PDB}$ values. The close isotopic relationship between magnesites and cold-water bicarbonates could indicate that these bicarbonates could be the source of carbon, in such a case carbon is organic from the activities of bacteria and other organisms in the soil. The suggestion of Zedef et al. (2000) for the origin of carbon from decarboxylation reaction at depth is a strong one as well. However, in both cases the interpretation is definitely organic carbon, which is the only carbon source that can give the strongly negative $\delta^{13}C_{PDB}$ values.

ACKNOWLEDGEMENTS

I thank Prof. V. Trommsdorff and V. Dietrich for the availability of the facilities, which made this work possible and for their hospitality during my stay at the Institute of Mineralogy and Petrography of ETH, Zurich. I also thank Dr Gretchen L. Fruch - Green for the valuable discussions and suggestions.

REFERENCES

Barnes I. & O'Neil J.R. 1971. Calcium magnesium carbonate solid solution from holocene conglomerate cements and travertines in the Coast Ranges of California. G.C.A., 35, 699-718.

Barnes I., O'Neil J.R., Rapp J. & White D. 1973. Silica carbonate alteration of serpentine: wall rock alteration in mercury deposits of the Coast Ranges of California. Econ. Geol., 68, 388-398.

Barnes I., Leonis C. & Papastamataki A. 1986. Stable isotope tracing of the origin of carbon dioxide discharges in Greece. Proc. Int. Symp. Underground water tracing, Athens, 1, 29-43.

Burgath K., Grissemann C., Johannes W., Jung D., Knolke H., Cockel F., Makris J., Mohr M., Mussalam K. & Raschka H. 1981. On the genesis of magnesite deposits in Northern Greece. Proc. Int. Symp. of Unesco, Project N° 169 (Metallogeny of mafic and ultramafic complexes), 3, 226-239.

Capedri S. & Rossi A. 1973. Conditions governing the formation of ophicalcites and listwanites (Central Evia, Greece). Bull. Geol. Soc. of Greece, 10/2, 278-297.

Capedri S. 1974. Genesis and evolution of a typical Alpine-type peridotite mass under deep-seated conditions (Central Evia, Greece). Boll. Soc. Geol. It., 93, 81-114.

Craig H. 1963. The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. In: Tongiorgi E. (ed.), Nuclear geology in geothermal areas. Consiglio Nazionale delle Ricerche, Laboratorio de Geologia Nucleare, Pisa, Italy, 17-53.

Dabitzias S. 1980. Petrology and genesis of the Vavdos cryptocrystalline magnesite deposits, Chalkidiki peninsula, Northern Greece. Econ. Geol., 75, 1138-1151.

Dabitzias S. 1981. Additional evidence and a synopsis on the origin of the magnesite deposits in the Vavdos district, Northern Greece. Proc. Int. Symp. of Unesco, project N° 169 (Metallogeny of mafic and ultramafic complexes), 3, 269-283.

Emrich K., Ehhalt D.H., & Vogel J.C. 1970. Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. Earth Planet. Sci. Letters, 8, 363-371.

Fallick A., Ilich M. & Russell M. 1991. A stable Isotope Study of the magnesite Deposits associated with the Alpine-Type Ultramafic rocks of Yugoslavia. Econ. Geology, 86, 847-861.

Friedman I. & O'Neil J.R. 1977. Data of geochemistry, 6th ed. Chapter KK: Compilation of stable isotope Fractionation factors of Geochemical interest. Geol. Surv. Prof. Paper, 440-KK.

Gartzos E. 1986. On the genesis of cryptocrystalline magnesite deposits in the ultramafic rocks of N. Evia. Ph.D. thesis, ETH Zurich, 195 p.

Gartzos E. 1990. Carbon and oxygen isotope constraints on the origin of magnesite deposits, N. Evia (Greece). S.M.P.M., 70, 67-72.

Gartzos E. & Stamatis G. 1996. Genesis of the thermal springs of Sperchios graben, Greece. N. Jb. Geol. Paleont., H2, 91-115.

Gartzos E., Migiros G., Serelis K. & Parharidis I. 1994. The ultramafic rocks of Evia - E. Thessaly and the hosted chromitites. 7th Int. Congress Geol. Soc. Greece, XXX/3, 137-153.

Gat J.R. & Carmi I. 1970. Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean Sea area. J. Geophys. Res. 75, 3039-3048.

Guernet C. 1971. Etudes geologiques en Eubee et dans les regions voisins (Grece). Ph.D. thesis, Univ. Paris, 395 p.

Illic M. 1968. Problems of the genesis and genetic classification of magnesite deposits. Geologica Carpathica, XIX, 1.

Irwin H., Curtis C. & Coleman M. 1977. Isotopic evidence for source of diagetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. Nature, 269, 209-213.

Jedrysek M. & Halas S. 1990. The origin of magnesite deposits from the Polish Foresudetic Block ophiolites: preliminary $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ investigations. Terra Nova, 2, 154-159.

Le Pichon X. & Angelier J. 1979. The Hellenic arc and trench system. Tectonophysics, 60, 1-42.

O'Neil J. R. & Barnes I. 1971. Carbon and oxygen isotopic compositions in some fresh water carbonates associated with ultramafic rocks and serpentinites, W. USA. G.S.A., 35, 687-697.

Papastamataki A. & Leonis K. 1982. Reports on geochemical exploration of geothermal fields: (I) Area of Lesvos, (II) Area of Platistomo, (III) Area of Edipsos, (IV) Area of Loutraki - Sousaki. I.G.M.E., Athens.

Petrascheck W.E. 1964. Weitere Erkenntnisse uber die Bildung der Lagerstatten des dichten Magnesits und des Meerschaums. Randex-Rdsch, Radenthein, 2, 103-108.

Pohl W. 1990. Genesis of magnesite deposits - models and trends. Geologische Rundschau, 79/2, 291-299.

Serelis K. & Gartzos E. 1994. The ultramafic rocks of Lesvos. 7th Int. Cong. Geol. Soc. Greece, XXX/3, 113-124.

Zedef V., Russell M., Fallick A. & Hall A. 2000. Genesis of Vein Stockwork and Sedimentary Magnesite and Hydromagnesite Deposoits in the Ultramafic Terranes of Southwestern Turkey: A Stable Isotope Study. Econ. Geology, 95, 429-446.

Περιβαλλοντική Γεωλογία

Environmental Geology

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΕΡΓΩΝ ΟΔΟΠΟΙΙΑΣ, ΣΕ ΤΜΗΜΑΤΑ ΤΟΥ ΟΔΙΚΟΥ ΑΞΟΝΑ ΘΕΡΜΟΠΥΛΩΝ-ΝΑΥΠΑΚΤΟΥ

Μερτζάνης Α. και Παπαδόπουλος Α.
Τ.Ε.Ι. Λαμίας, Παράρτημα Καρπενησίου, Τμήμα Δασοπονίας, 36100, Καρπενήσι, amertz@hol.gr, ampapadopoulos@teilam.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις και ειδικότερα οι μεταβολές που προκαλούνται στο φυσικό περιβάλλον (με έμφαση στη γεωμορφολογική δομή και τους υδατικούς πόρους), από την κατασκευή οδικών έργων, σε θέσεις, εγκάρσιας διέλευσης, των κοιλαδικών μορφών και του υδρογραφικού δικτύου, αποτελούν το αντικείμενο της εργασίας αυτής. Για την εκτίμηση-αξιολόγηση των μεταβολών αυτών, καταγράφεται αρχικά, η υφιστάμενη κατάσταση του φυσικού περιβάλλοντος σε επιλεγμένα τμήματα της ορεινής διαδρομής, του εθνικού οδικού άξονα Θερμοπυλών-Ναυπάκτου, τα οποία εντοπίζονται στην περιοχή Σκαμνού-Μπράλου, αποτυπώνονται τα δυναμικά χαρακτηριστικά των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων καθώς και τα φαινόμενα διάβρωσης, θραύσης, μετακίνησης εδαφικών μαζών και στη συνέχεια επισημαίνονται οι μεταβολές και αλλοιώσεις, που μέχρι σήμερα έχει υποστεί το φυσικό περιβάλλον και ιδιαίτερα, τα γεωμορφολογικά χαρακτηριστικά του και οι υδατικοί πόροι, από την κατασκευή και λειτουργία του έργου.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η κατασκευή έργων οδοποιίας, αποτελεί μόνιμη επέμβαση στο φυσικό περιβάλλον μιας περιοχής. Οι μεταβολές που προκαλούνται σ' αυτό και ιδιαίτερα στη γεωμορφολογική δομή και τους υδατικούς πόρους, από την κατασκευή οδικών έργων, βρίσκονται σε άμεση συνάρτηση με τις γεωλογικές, υδρολογικές, γεωμορφολογικές, υδρογεωλογικές, τεχνικογεωλογικές, κλιματολογικές συνθήκες και της βλάστησης, της περιοχής καθώς και με τα χαρακτηριστικά του έργου που συνίστανται στο άνοιγμα, τις θέσεις θεμελίωσης των γεφυρών, το μέγεθος των επιχωμάτων των τεχνικών, τη διατομή των αποστραγγιστικών οχετών και τις εκσκαφές, που απαιτούνται (Καλλέργης 1999). Η συχνότητα και η ένταση εμφάνισης των μεταβολών αυτών, ενισχύεται από πιθανά λανθασμένες επιλογές, κατά το σχεδιασμό, τη χωροθέτηση και την εκτέλεση του έργου (Monroe & Vicander 1989). Σε πολλές περιπτώσεις οι επιλογές αυτές αποτελούν το "μοχλό" έναρξης διατάραξης της ισορροπίας των γεωμορφολογικών διεργασιών και οδηγούν σε ακραίες καταστάσεις, όπως, η απόφραξη των παροχετευτικών έργων των ρεόντων υδάτων, με υπερχειλίσεις της κοίτης ρεμάτων, οι καθιζήσεις των επιχωμάτων, διαβρώσεις - κατολισθήσεις πρανών, με επιπτώσεις τόσο στο κόστος και τη λειτουργικότητα του έργου, όσο και στο φυσικό και ανθρωπογενές περιβάλλον (Κούκης 1994).

Στόχος της έρευνας, εκτός από τη συστηματική καταγραφή των προβλημάτων σχετικών με τις μεταβολές και αναδιατάξεις στη γεωμορφολογική δομή και τη διατάραξη των υδατικών πόρων της περιοχής διέλευσης των υπό μελέτη οδικών αξόνων, είναι και η σύγκριση του "μεγέθους" των επιπτώσεων που προκαλούνται από τα "σύγχρονα" οδικά έργα, σε σχέση με έργα της 10ετίας του '50.

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Περιοχή έρευνας και χαρακτηριστικά του έργου

Η έρευνα αυτή πραγματοποιήθηκε σε τρία επιλεγμένα τμήματα (Πειραματικές Επιφάνειες-Π.Ε.). Τα τμήματα αυτά παρουσιάζουν ιδιαίτερα γεωμορφολογικά χαρακτηριστικά και εναλλασσόμενες ήπιες και φαραγγώδεις κοιλαδικές μορφές, τις οποίες διαρρέουν υδάτινα συστήματα διαφορετικής

τάξης κλάδων και μεγέθους παροχής. Από τις δύο πρώτες πειραματικές επιφάνειες (η $1^{η}$ στη θέση Βαθύρρεμα Σκαμνού και η $2^{η}$ στη θέση Άνω Μπράλος), που εντοπίζονται στην υψομετρική ζώνη μεταξύ των 500–600 μέτρων, διέρχεται ο εθνικός οδικός άξονας Θερμοπυλών-Ναυπάκτου, στο ημιορεινό-ορεινό τμήμα της διαδρομής. Από την τελευταία Π.Ε. (θέση παλαιάς γέφυρας Ηράκλειας), στην υψομετρική ζώνη μεταξύ των 30–150 m., διέρχεται η Παλαιά Εθνική Οδός Αθηνών – Λαμίας, στην περιοχή εκφόρτισης του ποταμού Ασωπού στην πεδιάδα της Λαμίας. Το μήκος της κάθε Π.Ε., είναι 500 m. με κεντρικό επιμήκη άξονα, που ταυτίζεται με τον άξονα της υφιστάμενης οδού, ενώ το εμβαδόν της είναι περί τα 0,25 km^2. Η διέλευση των υπό μελέτη οδικών αξόνων, στις Π.Ε., οι οποίες καλύπτονται στο μεγαλύτερο τμήμα τους, από βοσκόμενες δασικές εκτάσεις μακίας βλάστησης, γίνεται κυρίως με κοιλαδογέφυρες και επιχώματα καθώς και με εκχώματα.

Οι θέσεις, της πρώτης ($1^{ης}$) και της δεύτερης ($2^{ης}$) Π.Ε., εντοπίζονται, επί του εθνικού οδικού άξονα Θερμοπυλών-Ναυπάκτου, νοτιοδυτικά της διασταύρωσης με τη Νέα Εθνική Οδό Αθηνών-Λαμίας, στη θέση Θερμοπύλες και σε απόσταση απ'αυτήν, 14,5 και 17,7 km, αντίστοιχα, στις περιοχές με τα τοπωνύμια Βαθύρρεμα Σκαμνού και Άνω Μπράλος. Η τρίτη ($3^{η}$) Π.Ε., εντοπίζεται βορειότερα και σε ευθεία απόσταση 3.500 m, από το χωριό Μπράλος, επί της Π.Ε.Ο. Αθηνών – Λαμίας, με αφετηρία χιλιομετρικής θέσης (0+000), το σταθερό σημείο εγκάρσιας διέλευσης του αγωγού Φυσικού Αερίου, κάτω από το οδόστρωμά της, ανατολικά και σε μικρή απόσταση από την παλαιά γέφυρα Ηράκλειας.

Η διατομή του οδικού άξονα Θερμοπυλών-Ναυπάκτου, έχει διαστασιολογηθεί: α. στην $1^{η}$ Π.Ε., με δύο λωρίδες κυκλοφορίας των 5 m και λωρίδα καθοδήγησης 0,30 m, και συνολικό πλάτος της οδού περί τα 13 m, με τα ερείσματα, και β. στην $2^{η}$ Π.Ε., με τρεις λωρίδες κυκλοφορίας των 5 m (η μία αντιστοιχεί στην λωρίδα βραδυπορίας) και λωρίδα καθοδήγησης 0,30 – 1,50 m, και συνολικό πλάτος της οδού περί τα 16 m, με εξαίρεση το τμήμα επί της κοιλαδογέφυρας, στο οποίο απουσιάζει η λωρίδα βραδυπορίας. Η Π.Ε.Ο. Αθηνών – Λαμίας, στην περιοχή της $3^{ης}$ Π.Ε., (από Χ.Θ. 0+800 έως Χ.Θ. 1+300), έχει δύο λωρίδες κυκλοφορίας και συνολικό πλάτος περί τα 7,50 m.

2.2 Κλιματικές συνθήκες - Βλάστηση

Το κλίμα της περιοχής μελέτης περιγράφεται με βάση τα στοιχεία των Μετεωρολογικών Σταθμών Λαμίας και Λιδορικίου που είναι διαθέσιμοι (Ε.Μ.Υ. 1999) και αντιπροσωπεύουν, ως προς τη θέση, ο πρώτος και ως προς το υψόμετρο, ο δεύτερος, την περιοχή έρευνας. Το μέσο ετήσιο ύψος βροχής στην περιοχή μελέτης κυμαίνεται από 573 mm (Μ.Σ. Λαμίας) έως 957 mm (Μ.Σ. Λιδορικίου), με κατά μέσο όρο, ετησίως 100 ημέρες βροχής. Το μέγιστο ύψος βροχής 24ώρου που έχει καταγραφεί, κυμαίνεται από 123 έως 154 mm. Ο μέσος αριθμός ημερών χιονιού κυμαίνεται από 4,7 έως 6,3 ημέρες το έτος.

Η βλάστηση, η οποία εντοπίζεται στην ευρύτερη περιοχή έρευνας, εντάσσεται στο μεγαλύτερο μέρος της, στη μεσομεσογειακή ζώνη βλάστησης (Quercion ilicis) και χαρακτηρίζεται από την παρουσία θαμνωδών ειδών όπως είναι τα *Quercus coccifera* (πουρνάρι), *Quercus ilex* (αριά) και κατά θέσεις, σε αλλουβιακά κυρίως εδάφη, από την παρουσία φυλλοβόλων δρυών και άλλων πλατύφυλλων ειδών (Μαυρομμάτης 1978). Από την επιτόπια παρατήρηση, στις επιλεγμένες πειραματικές επιφάνειες, η βλάστηση στα κατάντη επιχωματούμενα κυρίως, πρανή του δρόμου διακρίνεται από την παρουσία πρόσκοπων θαμνωδών ειδών όπως το *Spartiun junceum* (σπάρτο), *Rosa sp* (αγριοτριανταφυλλιά), *Rubus sp* (βάτος), *Cistus sp* (λαδανιά) αλλά και ειδών τα οποία αξιοποιούν για την ανάπτυξή τους, τις ποσότητες νερού (εκπλύσεις) που συγκεντρώνονται από το ασφαλτοστρωμένο οδόστρωμα και οδηγούνται στα πρανή και στα πλησιέστερα υδατορέμματα, όπως είναι το *Fraxinus ornus* (φράξος), το *Cotinus coggygria* (χρυσόξυλλο) και το *Rhus coriaria* (ρούδι).

2.3 Γεωμορφολογία - Γεωλογία & τεχνικογεωλογικές συνθήκες

Η μορφολογία του ανάγλυφου, στην ευρύτερη περιοχή, είναι ορεινή με ήπιες έως ισχυρές κλίσεις πρανών και έντονες μορφολογικές αντιθέσεις, που διαφοροποιούνται ανάλογα με τη φύση και θέση των γεωλογικών σχηματισμών, μεταβαίνοντας από τους Ιουρασικούς ασβεστολιθικούς σχηματισμούς του υποβάθρου, στα γαιώδη Πλειστοκαινικά και Πλειοκαινικά ιζήματα της λεκάνης του Μπράλου και τις Τεταρτογενείς αποθέσεις, της πεδιάδας της Λαμίας. Γεωτεκτονικά, η περιοχή εντάσσεται στην Υποπελαγωνική ζώνη και συνίσταται από ασβεστολιθικούς σχηματισμούς, ηλικίας ανώτερου και κατώτερου-μέσου Ιουρασικού, οι οποίοι επικαλύπτονται κατά τμήματα και ειδικότερα

στη λεκάνη του Μπράλου, από Πλειστοκαινικά και Πλειοκαινικά ιζήματα καθώς και Τεταρτογενείς αποθέσεις (Ι.Γ.Ε.Υ. 1960, Ι.Γ.ΜΕ. 1967).

Αναλυτικότερα: α. Οι ασβεστόλιθοι, ηλικίας κατώτερου-μέσου Ιουρασικού, οι οποίοι αποτελούν και το γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής έρευνας, είναι στιφροί, σκοτεινότεφροι, βιτουμενιούχοι, λεπτοστρωματώδεις έως μεσοστρωματώδεις και κατά θέσεις ωολιθικοί. Παρότι, κατά θέσεις, κατακερματισμένοι από διερχόμενες ρηξιγενείς επιφάνειες, διατηρούν ικανοποιητικά μηχανικά χαρακτηριστικά του πετρώματος. Αντίστοιχα χαρακτηριστικά παρουσιάζουν και οι ασβεστόλιθοι, ηλικίας ανώτερου Ιουρασικού, οι οποίοι διαφοροποιούνται στη μετάβασή τους, σε δολομιτικούς ασβεστόλιθους. β. Τα Πλειοκαινικά ιζήματα που εντοπίζονται στην περιοχή του Μπράλου, συνίστανται κυρίως από λιμναίες αποθέσεις, μαργών, αργίλων, ψαμμιτών και κροκαλοπαγών, ενώ και οι Πλειστοκαινικές αποθέσεις, οι οποίες αποτελούνται από εναλλαγές ερυθροπηλών, ψαμμιτών και κροκαλοπαγών, χαρακτηρίζονται από μειωμένα μηχανικά χαρακτηριστικά. Τα ιζήματα αυτά, είναι ευαίσθητα στην αποσάθρωση-διάβρωση, η οποία και αποτελεί τη σημαντικότερη παράμετρο της συνεχούς αναδιαμόρφωσης του αναγλύφου, με τη δημιουργία κατολισθητικών φαινομένων, που αποκτούν ιδιαίτερη ένταση μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους διαβροχής-ξήρανσης και γ. Οι Τεταρτογενείς αποθέσεις, περιλαμβάνουν τις προσχώσεις της κοιλάδας του π. Σπερχειού, τα χαλαρά προϊόντα αποσάθρωσης-διάβρωσης των σχηματισμών του υποβάθρου, τα αλλουβιακά ριπίδια και τους κώνους κορημάτων, που αποτελούν δυναμικά εξελισσόμενες γεωμορφές.

2.4 Υδατικοί πόροι (επιφανειακά & υπόγεια ύδατα)

Στην περιοχή μελέτης, διακρίνονται δύο κύριες λεκάνες απορροής, οι οποίες παρουσιάζουν διαφορετική διεύθυνση ανάπτυξης. Η πρώτη λεκάνη, που έχει διεύθυνση ανάπτυξης Ν.Δ.-Β.Α., αναπτύσσεται βόρεια του Σκαμνού και αποστραγγίζεται μέσω του π. Ασωπού, στον π. Σπερχειό. Η δεύτερη, με διεύθυνση Β.Δ.-Ν.Α., αναπτύσσεται νότια του Μπράλου και αποστραγγίζεται μέσω του ποταμού Φωκικού Κηφισού. Στην πρώτη λεκάνη περιλαμβάνονται οι $1^{η}$ και $3^{η}$ Π.Ε., ενώ στη δεύτερη, η $2^{η}$ Π.Ε. Σύμφωνα με την ταξινόμηση των υδρογραφικών δικτύων, σε κλίμακα χάρτου 1: 50.000 (Strahler 1957), την $1^{η}$ Π.Ε., (θέση Βαθύρρεμα Σκαμνού), διαρρέει κλάδος $2^{ης}$ τάξης, την $2^{η}$ Π.Ε., (θέση Άνω Μπράλος), κλάδος $1^{ης}$ τάξης και την $3^{η}$ Π.Ε., (θέση παλαιάς γέφυρας Ηράκλειας), κλάδος $5^{ης}$ τάξης.

Η υπόγεια υδροφορία στην εγγύς περιοχή των υπό μελέτη Π.Ε., είναι εποχική και περιορισμένη, με μικρές τοπικές αναβλύσεις κατά τη χειμερινή περίοδο. Στην ευρύτερη περιοχή, οι ασβεστολιθικές μάζες φιλοξενούν βαθιά υπόγεια υδροφορία, που αξιοποιείται με λιγοστές γεωτρήσεις άντλησης. Τα Πλειστοκαινικά και τα Πλειοκαινικά ιζήματα στη λεκάνη του Μπράλου καθώς και οι Τεταρτογενείς αποθέσεις της κοιλάδας του π. Σπερχειού, παρουσιάζουν ικανοποιητική μέχρι πλούσια υδροφορία, ιδιαίτερα στα διαπερατά μέλη τους (ψαμμίτες και κροκαλοπαγή), η οποία τροφοδοτείται άμεσα από το υπάρχον υδρογραφικό δίκτυο. Τοπικά, η υπόγεια υδροφορία αναβλύζει στην επιφάνεια του εδάφους, μέσα από την πηγή "Βρύση" και τις μικροπηγές "Νεράκι" και "Μότσο".

2.5 Μέθοδος έρευνας

Για την καταγραφή της υφιστάμενης κατάστασης περιβάλλοντος, στην εγγύς και την ευρύτερη περιοχή του έργου, έγινε χρήση τοπογραφικών, γεωλογικών χαρτών και χαρτών βλάστησης. Επίσης, για τον προσδιορισμό των πιέσεων και των μεταβολών τις οποίες έχει υποστεί το φυσικό περιβάλλον και ιδιαίτερα τα γεωμορφολογικά χαρακτηριστικά, της περιοχής, καθώς και των διαχρονικών τάσεων εξέλιξής της, χρησιμοποιήθηκαν αεροφωτογραφίες, της Γ.Υ.Σ, ετών λήψης 1945, 1960, 1970 και 1986, σε κλίμακα, αντίστοιχα 1: 42.000, 1: 30.000, 1: 15.000 και 1: 30.000, οι οποίες συνδυάστηκαν με στοιχεία που προέκυψαν από την επιτόπια παρατήρηση της εξέλιξης των φαινομένων σχετικών με τις γεωμορφολογικές διεργασίες (διαβρώσεις, αποθέσεις φερτών υλών, στερεοπαροχές ποταμών και χειμάρρων και εδαφικές θραύσεις-κατολισθήσεις, στα τεχνητά διαμορφωμένα πρανή εκχωμάτων και επιχωμάτων. Οι παρατηρήσεις αυτές διενεργήθηκαν διαχρονικά, ανά έτος, κατά τον μήνα Μάρτιο, για το διάστημα από το 1999 – 2004, μέσω εννέα (9) σταθερών σημείων "μαρτύρων", σε επιλεγμένες θέσεις.

Τα διαφορετικά χαρακτηριστικά σχεδιασμού και ο χρόνος λειτουργίας των υπό μελέτη οδικών αξόνων (παλαιά και νέα εθνική οδός), σε συνδυασμό με το τοπικά διαφοροποιούμενο γεωλογικό υπόβαθρο και τις γεωμορφές, τις διαφορετικές τάξεις του υδρογραφικού δικτύου και των λεκανών απορροής, ως προς την ιεράρχηση κατά Strahler (1957), την παρουσία ή μη επιφανειακών ρεόντων και υπόγειων υδάτων και τη βλάστηση, αποτέλεσαν τα βασικά κριτήρια σύμφωνα με τα οποία

έγινε η επιλογή των τριών πειραματικών επιφανειών, σε χαρακτηριστικές θέσεις (Βαθύρρεμα Σκαμνού, Άνω Μπράλος και παλαιά γέφυρα Ηράκλειας), στις οποίες καταγράφονται συστηματικά, οι παράμετροι του περιβάλλοντος και οι μεταβολές που αυτό έχει υποστεί. Με την πολυκριτηριακή ανάλυση των παραμέτρων που καταγράφηκαν, επιτεύχθηκε η ανάδειξη στοιχείων σχετικών με τη διαφοροποίηση του μεγέθους των μεταβολών, στο φυσικό περιβάλλον και ιδιαίτερα στους υδατικούς πόρους και τη γεωμορφολογική δομή, στην εγγύς περιοχή διέλευσης των οδικών αξόνων.

Για την λεπτομερή αναγνώριση και την αξιολόγηση του μεγέθους των μεταβολών του φυσικού περιβάλλοντος, σε κάθε Π.Ε., καθώς και των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του έργου, σε μικροκλίμακα και με λεπτομέρεια προσέγγισης των 100 μέτρων, χρησιμοποιήθηκε δελτίο καταγραφής, στο οποίο, σε μορφή πίνακα, αποτυπώνονται τα σχετικά στοιχεία, κατά μήκος του οδικού άξονα, σε διαστήματα ανά 100m και εκατέρωθεν αυτού (δεξιό & αριστερό πρανές σε σχέση με την αφετηρία) (Μερτζάνης κ.α. 2002). Για την αξιολόγηση, του μεγέθους της κάθε μεταβολής, χρησιμοποιούνται θεσμοθετημένα κριτήρια και ενδεικτικά μεγέθη (Βαβίζος & Μερτζάνης 2002). Στη συνέχεια δίνεται η διαγραμματική απεικόνιση των μεταβολών που έχουν υποστεί οι υδατικοί πόροι και τα γεωμορφολογικά χαρακτηριστικά της περιοχής έρευνας, σε διαστήματα ανά 100 m, εκατέρωθεν του οδικού άξονα καθώς και χάρτες των ενδεικτικών τάσεων εξέλιξης της ερευνηθείσας περιοχής, πριν και μετά την κατασκευή της Ε.Ο. Θερμοπυλών-Ναυπάκτου και της Π.Ε.Ο. Αθηνών - Λαμίας (Σχ. 1, 2 & 3).

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Επιπτώσεις στο περιβάλλον

Για την εκτίμηση και αξιολόγηση των επιπτώσεων (μεταβολών) στο περιβάλλον από την κατασκευή και λειτουργία ενός έργου ή δραστηριότητας, απαιτείται να ληφθεί υπ'όψιν, ότι όλες οι ανθρώπινες δραστηριότητες καθώς και φυσικά αίτια, προκαλούν μεταβολές στο περιβάλλον, οι οποίες είναι σε θέση να προκαλέσουν διαταραχές. Ως διαταραχή (disturbance) ορίζεται κάθε γεγονός ή σειρά από γεγονότα, που προκαλούν και επηρεάζουν τη δομή και τις λειτουργίες του περιβάλλοντος. Η μετατροπή των μεταβολών σε διαταραχές, εξαρτάται από το είδος των φυσικών, χημικών, βιολογικών ή άλλων παραγόντων που μεταβάλλονται και από το μέγεθος της μεταβολής τους, το οποίο προκαλεί τα γεγονότα, που επηρεάζουν τη δομή και τις λειτουργίες του περιβάλλοντος (Βαβίζος & Μερτζάνης 2003). Η μετατροπή των διαταραχών σε επιπτώσεις, εξαρτάται από την ικανότητα του περιβάλλοντος, που υφίσταται τις διαταραχές, να τις ανατάξει (US-EPA 1997, US-EPA 1999). Επισημαίνεται ότι τα ανθρώπινα έργα μπορούν να προκαλέσουν επιπτώσεις στο περιβάλλον, όχι μόνο από εκπομπές ρύπων, αλλά και από αυτή καθ' εαυτή την ύπαρξή τους (C.E.C. 1999). Οι μεταβολές αυτές, ανάλογα με το μέγεθός τους κατατάσσονται σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες (ασθενείς, μέτριες και ισχυρές), σύμφωνα με τις τεχνικές προδιαγραφές εκπόνησης της Προμελέτης Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων (Π.Π.Ε.) και της Μελέτης Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων (Μ.Π.Ε.) (Βαβίζος & Μερτζάνης 2003). Οι κυριότερες μεταβολές, που συνήθως προκαλούνται στο φυσικό περιβάλλον, από την κατασκευή και λειτουργία οδικών έργων, είναι (Μπρόφας 1987, Τσώχος 1997, Μερτζάνης κ.α 2002, Μανωλιάδης 2002, Βαβίζος & Μερτζάνης 2003):

- Μεταβολές στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, που αντιστοιχούν στη διαφοροποίηση της πορείας ή κατεύθυνσης κίνησής τους, της ποιότητας και ποσότητάς τους καθώς και σε αλλαγές του ρυθμού απορρόφησης των επιφανειακών υδάτων και των οδών αποστράγγισης ή του ρυθμού και της ποσότητας έκπλυσης του εδάφους.
- Μεταβολές στη γεωμορφολογική δομή της περιοχής, που αντιπροσωπεύονται κυρίως από τη διαταραχή της μορφολογίας του ανάγλυφου, τις αλλαγές του καθεστώτος διάβρωσης-απόθεσης του εδάφους, τη δημιουργία ασταθών καταστάσεων καθώς και τις διασπάσεις, μετατοπίσεις, συμπιέσεις ή υπερκαλύψεις του επιφανειακού στρώματος του εδάφους.
- Μεταβολές στο τοπίο, λόγω της διαφοροποίησης της φυσιογνωμίας του ανάγλυφου και της δημιουργίας οπτικών αλλαγών, από την καταστροφή ή επικάλυψη τμημάτων των φυσικών στοιχείων του (βλάστηση, βραχώδεις σχηματισμοί).
- Μεταβολές στην ποιότητα αέρα και εδάφους, που οφείλονται στη δημιουργία σκόνης, την εκπομπή καυσαερίων από τα βαρέα οχήματα και τα μηχανήματα κατασκευής του έργου και
- ε. Μεταβολές στη χλωρίδα, πανίδα και τα φυσικά οικοσυστήματα με σημαντικότερη τη συρρίκνωση δασών, δασικών εκτάσεων και βοσκότοπων, λόγω της δημιουργίας επιμήκους ζώνης, από την οποία απομακρύνεται η βλάστηση.

Στις επόμενες παραγράφους (3.1.1. & 3.1.2), περιγράφονται και παρουσιάζονται αναλυτικά, οι επιμέρους παράμετροι σχετικές με τη γεωμορφολογική δομή και τα επιφανειακά - υπόγεια ύδατα, της περιοχής έρευνας.

3.1.1 Μεταβολές στη γεωμορφολογική δομή και τις γεωμορφολογικές διεργασίες

Οι μεταβολές στη γεωμορφολογική δομή και τις γεωμορφολογικές διεργασίες, που εντοπίζονται στις ερευνώμενες πειραματικές επιφάνειες, αποδίδονται κυρίως στις μεγάλου μεγέθους επιχωματώσεις και τα εκχώματα, τα οποία έχουν διαμορφωθεί, κατά θέσεις, για τη διέλευση του οδικού άξονα Θερμοπυλών-Ναυπάκτου και έχουν προκαλέσει, γραμμικής ανάπτυξης, διατάραξη της μορφής του ανάγλυφου, κυρίως εγκάρσια στις μορφολογικές κλίσεις και στη ροή των υδατορεμμάτων. Οι μεταβολές αυτές περιγράφονται στη συνέχεια και σε συνδυασμό με το μέγεθός τους, κατατάσσονται σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες (ασθενείς, μέτριες και ισχυρές) (Σχήμα 1). Σημαντικά στοιχεία, που χαρακτηρίζουν το μέγεθος της μεταβολής, αποτελούν: α. το μέγεθος κατάληψης του εδάφους, β. το μέγεθος αναδιαμόρφωσης του ανάγλυφου που προκύπτει από την παρεμβολή του τεχνικού έργου, γ. η θέση του ως προς την ανάπτυξη των γεωμορφολογικών διεργασιών και δ. η κατάληψη ή η πιθανότητα κινδύνου καταστροφής ιδιαίτερων γεωλογικών – γεωμορφολογικών χαρακτηριστικών (φαράγγια, κλπ), σε περιοχές ή στοιχεία της φύσης που υπάγονται ή έχουν κινηθεί οι διαδικασίες για την υπαγωγή τους, σε θεσμοθετημένο καθεστώς προστασίας, σύμφωνα με τις κείμενες διατάξεις (Βαβίζος & Μερτζάνης 2003).

Για την αξιολόγηση-βαθμονόμηση του μεγέθους των μεταβολών στις γεωμορφές, έχει ληφθεί υπ'όψιν, ως κριτήριο βάσης και κύριο συγκριτικό στοιχείο, το ύψος των διαμορφούμενων εκχωμάτων και επιχωμάτων, ενώ η κατάταξη ανά κατηγορία μεταβολής που προέκυψε, πέραν της κατηγορίας των "αμελητέων" μεταβολών, η οποία αφορά πολύ περιορισμένης έκτασης μεταβολές, είναι :

1. "ασθενείς" μεταβολές, για ύψος εκχωμάτων ή επιχωμάτων <5 m,
2. "μέτριες" μεταβολές, για ύψος εκχωμάτων ή επιχωμάτων 5 έως 15 m και
3. "ισχυρές" μεταβολές, για ύψος εκχωμάτων ή επιχωμάτων >15 m.

Για τη διαμόρφωση της κλίμακας των κατηγοριών αυτών, χρησιμοποιήθηκαν συγκριτικά μεγέθη υφιστάμενων διατομών και μηκοτομών, σε τμήματα, του οδικού δικτύου της Περιφέρειας Ανατολικής Στερεάς Ελλάδας και ειδικότερα, της παλαιάς και νέας εθνικής οδού Αθηνών-Λαμίας και των εθνικών οδών Λαμίας-Καρπενησίου, Θερμοπυλών-Ναυπάκτου και Λαμίας-Καρδίτσας.

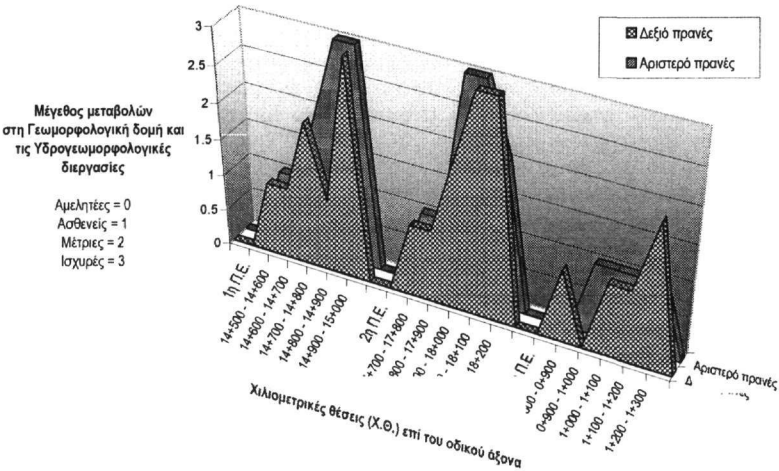
Οι σημαντικότερες μεταβολές στη γεωμορφολογική δομή και τις γεωμορφολογικές διεργασίες, που εντοπίζονται στις ερευνώμενες πειραματικές επιφάνειες, σε διαστήματα ανά 100 m, εκατέρωθεν του οδικού άξονα, περιγράφονται στη συνέχεια και αποτυπώνονται στα σχήματα 1 & 2.

α. Οι "ισχυρές" έως "μέτριου" μεγέθους μεταβολές στις γεωμορφές, οφείλονται κυρίως:

- στο υψηλό επίχωμα (ύψους 80 m), με μικρή διατομή αποστραγγιστικού οχετού "τεχνικού", το οποίο έχει κατασκευαστεί στη θέση Βαθύρρεμα Σκαμνού, μεταξύ των Χ.Θ. 14+900 έως 15+000 και εντός της κοίτης του ομώνυμου υδατορρέματος, κλάδου $2^{ης}$ τάξης υδρογραφικού δικτύου, που αντιπροσωπεύει δυναμικά εξελισσόμενη γεωμορφή και στο οποίο αναπτύσσονται διαφοροποιημένες, σε σχέση με το παρελθόν, οι φυσικές γεωμορφολογικές διεργασίες και
- στα ευμεγέθη εκχώματα και επιχώματα (5 έως 15 m), τα οποία έχουν διαμορφωθεί στη θέση Άνω Μπράλος, μεταξύ των Χ.Θ. 17+900 έως 18+000 και Χ.Θ. 18+000 έως 18+200, αντίστοιχα. Ειδικότερα, μέτριου μεγέθους μεταβολές, στις γεωμορφολογικές διεργασίες, με μικρή αύξηση των ρυθμών διάβρωσης του εδάφους, εντοπίζονται στη θέση Άνω Μπράλος, μεταξύ των Χ.Θ. 17+900 έως 18+000, στις οποίες ο οδικός άξονας Θερμοπυλών-Ναυπάκτου, με τα συνοδά έργα του, τέμνει τα Πλειοκαινικά ιζήματα, με την κατασκευή ευμεγέθους εκχώματος και την τεχνητή διαμόρφωση ισχυρών κλίσεων, που συνεπάγονται την απογύμνωση του εδάφους, από τη βλάστηση. Η αύξηση των κλίσεων της μορφολογίας του ανάγλυφου, σε συνδυασμό με την απομάκρυνση της βλάστησης, στα γαιώδη τεχνητά πρανή και τη διακοπή της διαδρομής ροής των μικρότερων ανάντη κλάδων του υδρογραφικού δικτύου και της υδροστρωματορροής, μεταβάλλει το επίπεδο βάσης της ροής αυτής, με αποτέλεσμα την ενίσχυση των φαινομένων κατά βάθος - χαραδρωτικής και οπισθοδρομούσας διάβρωσης, στα, ανάντη του έργου, τμήματα της λεκάνης. Η ταχύτητα εξέλιξης των γεωμορφολογικών αυτών διεργασιών, αν και θεωρείται αμελητέα για τους μεμονωμένους κλάδους, στο σύνολο ενός εκτεταμένου πρανούς και μιας λεκάνης, είναι σε θέση να δημιουργήσουν προβλήματα, ως προς την ευστάθεια ορισμένων τμημάτων με χαμηλά εδαφοτεχνικά-τεχνικογεωλογικά χαρακτηριστικά.

β. Οι "ασθενείς" έως "αμελητέες" μεταβολές, αντιστοιχούν στα τμήματα του έργου, στα οποία οι εκσκαφές (εκχώματα) και τα επιχώματα - τεχνικά είναι μικρού μεγέθους (<5 m) και διαθέτουν κατάλληλη διάταξη και διατομή αποστράγγισης, για την ανεμπόδιστη εκφόρτιση των ομβρίων, σε θέσεις που αντιστοιχούν, κατά το δυνατόν στη "φυσιολογική" πορεία ροής τους. Ειδικότερα:

- "Ασθενείς" μεταβολές, στη γεωμορφολογική δομή και τις γεωμορφολογικές διεργασίες, εντοπίζονται στη θέση Άνω Μπράλος, στο τμήμα της 2ης Π.Ε., στο οποίο ο οδικός άξονας Θερμοπυλών-Ναυπάκτου διέρχεται καλά διαμορφωμένη κοιλαδική μορφή, κλάδου 1ης τάξης, μεταξύ των Χ.Θ. 17+720 έως Χ.Θ. 17+860, με υψηλή και μεγάλου μήκους κοιλαδογέφυρα, η οποία όμως, παρά το μέγεθός της, εδράζεται εκτός της ενεργού κοίτης του υδατορέμματος. Η φυσιολογική λειτουργία και οι γεωμορφολογικές διεργασίες, που αναπτύσσονται στο ως άνω υδατόρεμμα, έχουν υποστεί ασθενείς μεταβολές, από τα μικρού μήκους (περί τα 150 m) ειδικά έργα επικάλυψης της κοίτης με σκυρόδεμα για την αντιδιαβρωτική προστασία των θεμελίων της κοιλαδογέφυρας.
- "Ασθενείς" έως "αμελητέες" χαρακτηρίζονται οι μεταβολές, που εντοπίζονται στην 3η Π.Ε., στην οποία, μεταξύ των Χ.Θ. 0+800 έως Χ.Θ. 1+300, η Π.Ε.Ο. Αθηνών – Λαμίας, διαμορφώνει μικρού μεγέθους (<5 m) εκσκαφές και εκχώματα. Μεταξύ των Χ.Θ. 1+060 έως Χ.Θ. 1+100, η Π.Ε.Ο. Αθηνών – Λαμίας, διέρχεται την έξοδο διαμορφωμένης, φαραγγώδους κοιλαδικής μορφής, κλάδου 5ης τάξης, με "τοξωτή" γέφυρα χαμηλού ύψους και μήκους 40 m, η οποία όμως, εδράζεται εκτός της ενεργού κοίτης του υδατορέμματος και δεν παρεμποδίζει τις φυσικές διεργασίες ροής των υδάτων.



Σχήμα 1. Μέγεθος μεταβολών στη γεωμορφολογική δομή των τριών πειραματικών επιφανειών (1η, 2η& 3η), επί του οδικού άξονα Θερμοπυλών-Ναυπάκτου και της Π.Ε.Ο. Αθηνών – Λαμίας.

3.1.2 Μεταβολές στους υδατικούς πόρους (επιφανειακά και υπόγεια ύδατα)

Οι μεταβολές στους υδατικούς πόρους, που εντοπίζονται στις ερευνώμενες πειραματικές επιφάνειες, αποδίδονται κυρίως στα υψηλά επιχώματα και τις εκσκαφές, τα οποία διαμορφώνονται κατά θέσεις, εγκάρσια στις μορφολογικές κλίσεις και στην κατεύθυνση ροής των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων και σε γραμμική ανάπτυξη, σύμφωνα με τον γεωμετρικό σχεδιασμό του οδικού άξονα Θερμοπυλών-Ναυπάκτου. Οι μεταβολές αυτές περιγράφονται στη συνέχεια και σε συνδυασμό με το μέγεθός τους κατατάσσονται σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες (ασθενείς, μέτριες και ισχυρές) (Σχήμα 3). Σημαντικά στοιχεία, που χαρακτηρίζουν το μέγεθος της μεταβολής, αποτελούν, το μέγεθος κατάληψης του εδάφους, το μέγεθος αναδιαμόρφωσης του ανάγλυφου που προκύπτει από την παρεμβολή του τεχνικού έργου, η θέση του ως προς την ανάπτυξη των υδρολογικών - υδρογεωλογικών διεργασιών, ο βαθμός απόληψης ή εμπλουτισμού υδάτων από και προς τους επιφανειακούς και υπόγειους υδατικούς πόρους καθώς και η κατάληψη ή η πιθανότητα κινδύνου καταστροφής ιδιαίτερων υδρογεωλογικών χαρακτηριστικών (αναβλύσεων πηγών, κλπ).

Για την αξιολόγηση-βαθμονόμηση του μεγέθους των μεταβολών στους υδατικούς πόρους, ως κριτήριο βάσης, ελήφθησαν, οι μεταβολές στις παροχές των υδατορεμάτων. Η κατάταξη ανά κατηγορία μεταβολής που προέκυψε, πέραν της κατηγορίας των "αμελητέων" μεταβολών, η οποία αφορά πολύ περιορισμένης έκτασης μεταβολές, είναι (Βαβίζος & Μερτζάνης 2003):

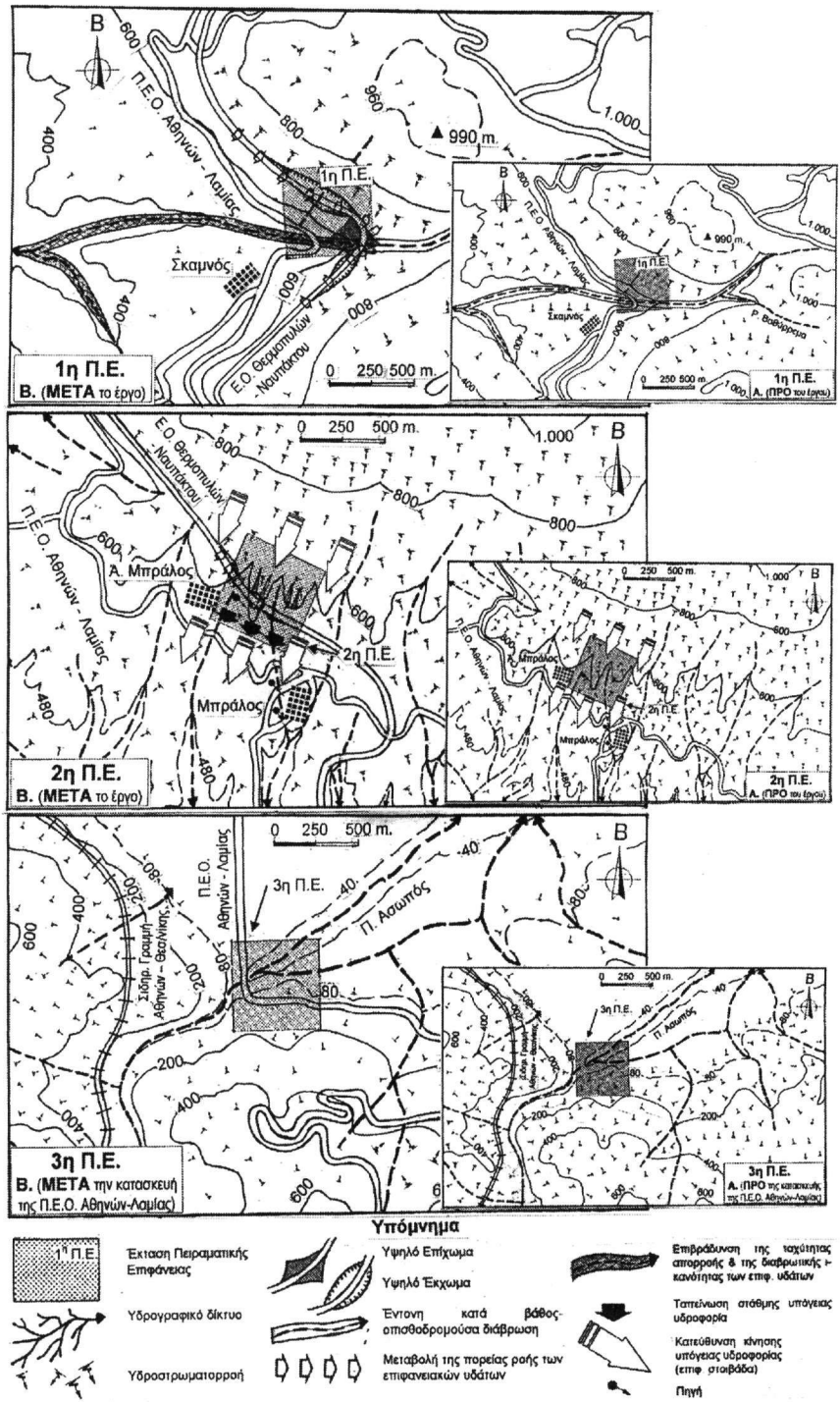
1. "ασθενείς", όταν οι μεταβολές στις παροχές, εμφανίζονται περιστασιακά ή σε έκτακτα περιστατικά ή αν η έντασή τους διαρκεί κατ'ανώτερο, ένα υδρολογικό έτος, με την προϋπόθεση ότι η μεταβολή της παροχής, δεν επηρεάζει τη δυνατότητα διατήρησης και ανανέωσης των υδατικών πόρων και των γεωμορφολογικών χαρακτηριστικών της περιοχής
2. "μέτριες", για μεταβολή της παροχής του υδατορέματος, σε διάρκεια κατ'ανώτερο, ένα υδρολογικό έτος και σε μέγεθος, το οποίο υπερβαίνει τις μέσες μέγιστες ή ελάχιστες μηνιαίες τιμές ημερήσιας παροχής 40ετίας και
3. "ισχυρές", για μεταβολή της παροχής του υδατορέματος, σε υπερετήσια βάση και σε μέγεθος, το οποίο υπερβαίνει τις μέσες μέγιστες ή ελάχιστες μηνιαίες τιμές ημερήσιας παροχής 40ετίας.

Οι σημαντικότερες μεταβολές στους υδατικούς πόρους, που εντοπίζονται στις ερευνώμενες πειραματικές επιφάνειες, σε διαστήματα ανά 100 m, εκατέρωθεν του οδικού άξονα, περιγράφονται στη συνέχεια και αποτυπώνονται στα σχήματα 2 & 3.

α. Οι "ισχυρές" έως "μέτριου" μεγέθους μεταβολές στους υδατικούς πόρους, οφείλονται κυρίως :

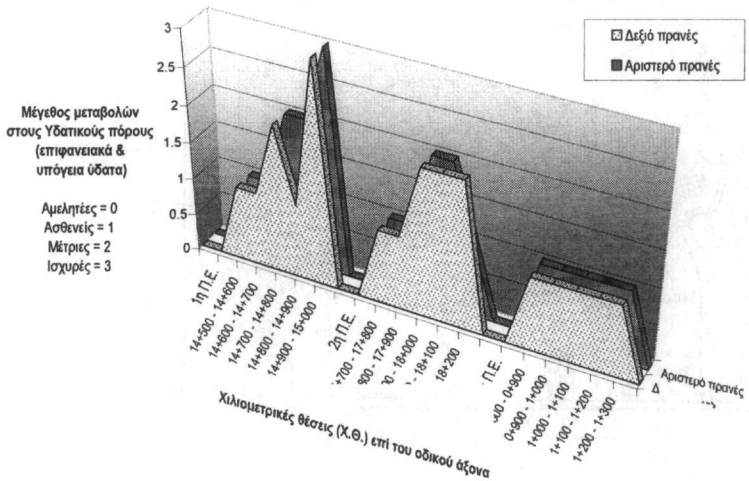
- στα ευμεγέθη εκχώματα (>10 m), τα οποία έχουν διαμορφωθεί για την διέλευση του οδικού άξονα Θερμοπυλών-Ναυπάκτου, μεταξύ των Χ.Θ. 14+700 έως 14+900 στη θέση Σκαμνός και μεταξύ των Χ.Θ. 17+900 έως 18+000 στη θέση Άνω Μπράλος. Οι μεγάλου μεγέθους εκσκαφές, η τεχνητή διαμόρφωση κατακόρυφων κλίσεων και η απογύμνωση του εδάφους από τη βλάστηση, σε συνδυασμό με την κατασκευή του οδοστρώματος με νέες κλίσεις, σε σχέση με το προϋπάρχον ανάγλυφο, έχουν προκαλέσει μεταβολές στην κατεύθυνση κίνησης και στις φυσιολογικές συνθήκες ροής των επιφανειακών υδάτων, που κινούνται σύμφωνα με τις διεργασίες της υδροστρωματορροής, επί των Πλειοκαινικών ιζημάτων, στο ανατολικό τμήμα της 2^{ης} Π.Ε., στην περιοχή του Άνω Μπράλου, τουλάχιστον μεταξύ των Χ.Θ. 17+900 έως 18+000 στη θέση Άνω Μπράλος. Η συμπύκνωση και αδιαβροχοποίηση του οδοστρώματος, με τον ασφαλτοτάπητα, υποχρεώνει τα επιφανειακά απορρέοντα ύδατα και ιδιαίτερα της υδροστρωματορροής, να ακολουθήσουν την κλίση των αποστραγγιστικών "οχετών ομβρίων" και να εγκαταλείψουν τη φυσική τους ανάπτυξη, που είχε τη γενική κατεύθυνση που ακολουθεί η μορφή του ανάγλυφου. Μικρότερης έντασης μεταβολές, εντοπίζονται στα ασβεστολιθικά πρανή, που διαμορφώνονται μεταξύ των Χ.Θ. 14+700 έως 14+900 στη θέση Σκαμνός.
- στα ευμεγέθη εκχώματα (>10 m), που διαμορφώνονται τουλάχιστον μεταξύ των Χ.Θ. 17+900 έως 18+000, και στην αποκάλυψη - διατάραξη της τοπικής υπόγειας υδροφορίας, αποδίδεται και η μέτριου μεγέθους μεταβολή, που προσδιορίζεται από την ταπείνωση της στάθμης της μικρής δυναμικότητας, υπόγειας υδροφορίας, η οποία εντοπίζεται εντός των διαπερατών μελών των Πλειοκαινικών ιζημάτων (ψαμμίτες και κροκαλοπαγή), στο προαναφερόμενο τμήμα της 2^{ης} πειραματικής επιφάνειας, στην περιοχή του Άνω Μπράλου. Αποτέλεσμα της διαμόρφωσης των εκχωμάτων αυτών είναι, η ανάβλυση-εκφόρτιση των υπόγειων υδάτων στα τεχνητά διαμορφωμένα πρανή και η αλλαγή πορείας των υπόγειων ροών. Ταυτόχρονα, έχει περιοριστεί η παροχή των μικροπηγών "Νεράκι" και "Μότσο", οι οποίες αξιοποιούν την επιφανειακότερη στοιβάδα υδροφορίας, εξ αιτίας της διακοπής – παρεμπόδισης της υπόγειας ροής και της συρρίκνωσης της υδρογεωλογικής λεκάνης τροφοδοσίας τους.
- στο υψηλό επίχωμα (ύψους 80 m), το οποίο έχει κατασκευαστεί στη θέση Βαθύρρεμα, μεταξύ των Χ.Θ. 14+900 έως 15+000 και εντός της κοίτης του ομώνυμου υδατορρέματος, κλάδου 2^{ης} τάξης υδρογραφικού δικτύου, που αντιπροσωπεύει δυναμικά εξελισσόμενη υδρολογική - υδρογεωλογική μορφή και στο οποίο έχουν πλέον μεταβληθεί, οι φυσικές υδρολογικές διεργασίες. Ειδικότερα, το προαναφερόμενο υψηλό επίχωμα με τον αποστραγγιστικό οχετό, μικρής διατομής, που διαθέτει, έχει προκαλέσει τον περιορισμό των φυσιολογικών συνθηκών ροής και την επιβράδυνση - ανάσχεση της ταχύτητας εκφόρτισης των απορροών, στο τμήμα της κοίτης του υδατορέματος, που αναπτύσσεται κατάντη του έργου.

β. Οι "ασθενείς" έως "αμελητέες" μεταβολές, αντιστοιχούν στα τμήματα του έργου, στα οποία οι εκσκαφές (εκχώματα) και τα επιχώματα είναι μετρίου - μικρού μεγέθους (<10 m) και διαθέτουν κατάλληλη διάταξη και διατομή αποστράγγισης, ή η διέλευση του οδικού άξονα γίνεται με κοιλαδογέφυρα κατάλληλων διαστάσεων, που διευκολύνουν την "ανεμπόδιστη" εκφόρτιση των απορροών.



Σχήμα 2. Ενδεικτικές τάσεις εξέλιξης των μεταβολών στους υδατικούς πόρους και τις γεωμορφές, της ευρύτερης περιοχής των τριών πειραματικών επιφανειών (1η, 2η & 3η), από την κατασκευή της Ε.Ο. Θερμοπυλών-Ναυπάκτου και της Π.Ε.Ο. Αθηνών – Λαμίας.

- "Ασθενείς" μεταβολές, στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, εντοπίζονται στη θέση Άνω Μπράλος, στην οποία ο οδικός άξονας Θερμοπυλών-Ναυπάκτου διέρχεται καλά διαμορφωμένη κοιλαδική μορφή, κλάδου 1ης τάξης, με υψηλή και μεγάλου μήκους κοιλαδογέφυρα, η οποία όμως, παρά το μέγεθός της, εδράζεται εκτός της ενεργού κοίτης του υδατορέμματος. Ειδικότερα, έχουν μεταβληθεί ασθενώς, με μικρή μείωση, η ικανότητα κατείσδυσης των υδάτων, του ως άνω υδατορέμματος, προς το υπέδαφος, μεταξύ των Χ.Θ. 17+750 έως Χ.Θ. 17+800, καθώς και η ταχύτητα απορροής των επιφανειακών υδάτων, με μικρή αύξηση, από τα μικρού μήκους (περί τα 150 m) ειδικά έργα επικάλυψης της κοίτης με σκυρόδεμα για την αντιδιαβρωτική προστασία των θεμελίων της κοιλαδογέφυρας.
- "Ασθενείς" έως "αμελητέες", επίσης χαρακτηρίζονται οι μεταβολές, στη θέση παλαιάς γέφυρας Ηράκλειας, στην οποία, η Π.Ε.Ο. Αθηνών – Λαμίας, διαμορφώνει μικρού μεγέθους (<5 m) εκσκαφές και εκχώματα και διέρχεται την έξοδο διαμορφωμένης, φαράγγωδους κοιλαδικής μορφής, κλάδου 5ης τάξης, με «τοξωτή» γέφυρα χαμηλού ύψους και μήκους 40 m, η οποία εδράζεται εκτός της ενεργού κοίτης του υδατορέμματος και δεν παρεμποδίζει τις φυσικές διεργασίες ροής των υδάτων.



Σχήμα 3. Μέγεθος μεταβολών στους υδατικούς πόρους, των τριών πειραματικών επιφανειών (1η, 2η& 3η), επί του οδικού άξονα Θερμοπυλών-Ναυπάκτου και της Π.Ε.Ο. Αθηνών – Λαμίας.

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι μεταβολές στη γεωμορφολογική δομή και τους υδατικούς πόρους της ερευνηθείσας περιοχής, αποδίδονται κυρίως στις μεγάλου μεγέθους επιχωματώσεις και τα εκχώματα, τα οποία έχουν διαμορφωθεί, κατά θέσεις, για τη διέλευση του οδικού άξονα Θερμοπυλών-Ναυπάκτου και έχουν προκαλέσει, γραμμικής ανάπτυξης, διατάραξη της μορφής του ανάγλυφου, κυρίως εγκάρσια στις μορφολογικές κλίσεις και στη ροή των υδατορεμμάτων. Οι μεταβολές αυτές αντιπροσωπεύονται κυρίως από τη διαταραχή της μορφολογίας του ανάγλυφου, τις αλλαγές του καθεστώτος διάβρωσης-απόθεσης καθώς και της διαφοροποίησης της πορείας ροής των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.

Από τη σύγκριση του "μεγέθους" των μεταβολών, στις γεωμορφές και τους υδατικούς πόρους, που έχουν προκληθεί από τα οδικά έργα της 10ετίας του '70 (Ε.Ο. Θερμοπυλών-Ναυπάκτου), σε σχέση με έργα της 10ετίας του '50 (Π.Ε.Ο. Αθηνών – Λαμίας), γίνεται εμφανές ότι τα παλαιότερης ηλικίας έργα, εμφανίζουν μεγαλύτερο βαθμό "αποδοχής" στο περιβάλλον. Το γεγονός αυτό αποδίδεται κυρίως στις μικρότερες διαστάσεις τους, ως προς την εγκάρσια διατομή καθώς και στους ελιγμούς επί του ανάγλυφου, που ακολουθεί ο οδικός άξονας, για την παράκαμψη των φυσικών εμποδίων (ορεινές μορφολογικές εξάρσεις, κοιλαδικές μορφές, κλπ). Αντίθετα, ο σχεδιασμός των οδικών αξόνων, από την 10ετία του '70 μέχρι σήμερα, στηρίχθηκε κυρίως, στον περιορισμό του μήκους του έργου και στη βελτίωση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του, με την εκτέλεση μεγά-

λου όγκου χωματουργικών εργασιών για τη διαμόρφωση των εγκάρσιων διατομών και κατάλληλης κλίσης μηκοτομής, στις περιοχές διέλευσης των φυσικών εμποδίων, με αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των μεταβολών, στο φυσικό περιβάλλον.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Βαβίζος Γ. και Μερτζάνης Α. 2003. *Περιβάλλον - Μελέτες Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων*, Αθήνα, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, σελ. 342.

C.E.C. 1999. *Guidelines for the Assessment of Indirect and Cumulative Impacts as well as Impact Interactions*, DGXI.

Ι.Γ.Μ.Ε., 1967. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδος. Φ.Χ. Λαμία.

Ι.Γ.Ε.Υ, 1960. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδος. Φ.Χ.Άμφισσα.

Καλλέργης Γ. 1999. *Εφαρμοσμένη – Περιβαλλοντική υδρογεωλογία*, Αθήνα, Εκδόσεις Τ.Ε.Ε., σελ. 1107.

Κούκης, Γ., 1994. Ταμιευτήρας φράγματος Ασωμάτων Βέροιας. Φαινόμενα αστάθειας στα πρανή – Τεχνικογεωλογική θεώρηση. *Ημερίδα «Γεωλογία και φράγματα : Εμπειρίες από τον Ελληνικό χώρο», 79-92, Αθήνα.*

Μανωλιάδης Ο. 2002. *Περιβαλλοντικός Σχεδιασμός – Μελέτη & Εκτίμιση Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων*, Αθήνα, Εκδόσεις ΙΩΝ, σελ. 204.

Μαυρομμάτης Γ., 1978. Χάρτης βλάστησης της Ελλάδας. Υπουργείο Γεωργίας. Ι.Δ.Ε.Α. Αθήνα.

Μερτζάνης Α., Marabini F., Παπαδόπουλος Α., 2002. Μεταβολές στους υδάτινους πόρους και στα γεωλογικά-γεωμορφολογικά χαρακτηριστικά των ορεινών περιοχών από την κατασκευή και λειτουργία οδικών έργων. Η περίπτωση του οδικού άξονα Λαμίας-Καρπενησίου. *3ο Πανελλήνιο Λιβαδοπονικό «Λιβαδοπονία και Ανάπτυξη ορεινών περιοχών»- Ελληνική Λιβαδοπονική Εταιρεία, 4-6 Σεπτεμβρίου, Καρπενήσι.*

Monroe, J.S. and Vicander, R. 1989. *Physical Geology. Exploring the earth.* Wadsworth Publishing Company. U.S.A., pp. 648.

Μπρόφας Γ., 1987. Έρευνα για την αποκατάσταση του τοπίου στο λατομικό χώρο Πεντέλης. Δασική έρευνα, 149-186.

Strahler, A. N.,1957. Quantitative analysis of watershed geomorphology, American Geophysical Union Transactions, vol. 38 (6), p. 913-920.

US-EPA. 1997. *Terms of Environment*, National Service Center for Environmental Publications. US.

US-EPA. 1999. *Considering Ecological Processes in Environmental Impact Assessment,* National Service Center for Environmental Publications. US.

Τσώχος Γ., 1997. *Περιβαλλοντική οδοποιία*, Αθήνα, Univerity Studio Press, σελ. 270.

ABSTRACT

ENVIRONMENTAL IMPACT RESULTING FROM THE OPERATION OF HIGHWAY ENGINEERING WORKS IN SECTIONS OF THE ROAD-AXIS THERMOPYLES - NAFPACTOS

Mertzanis A.[1], and Papadopoulos A.[1]

[1] *Technological Educational Institute of Lamia, Annex of Karpenisi, Department of Forestry, 36100, Karpenisi, Greece, amertz@hol.gr*

The object of this work is the environmental impact and especially the changes in the natural environment (with special emphasis in the geomorphological structure and the water resources) as a result of road works in places of lateral crossing of valley forms and of the hydrographic network. In order to evaluate these changes, we initially record the existing situation of the natural environment in selected parts of the mountainous part of the national road axis Thermopyles-Nafpaktos which are seen in the area of Skamnos-Bralos; we record the dynamic characteristics of the surface and underground waters as well as the erosion, rupture, movement of soil masses; then we note the changes in the natural environment up to now and especially in its geomorphological characteristics and in the water resources from the construction and operation of the project.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΔΙΑΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ (ΓΕΩΛΟΓΙΑ - ΓΕΩΜΟΡΦΕΣ) ΚΑΙ ΤΩΝ ΧΡΗΣΕΩΝ ΓΗΣ, ΣΕ ΑΡΓΟΥΝΤΑ ΛΑΤΟΜΕΙΑ ΤΟΥ ΠΕΝΤΕΛΙΚΟΥ ΟΡΟΥΣ (ΑΤΤΙΚΗ)

Μερτζάνης Α.[1], Σκοτίδα Α.[2], Ευθυμίου Γ.[3], και Ζακυνθινός Γ.[4]

[1] *Τ.Ε.Ι. Λαμίας, Παράρτημα Καρπενησίου, Τμήμα Δασοπονίας, 36100, Καρπενήσι, amertz@hol.gr*

[2] Γεωπόνος, Σικελιανού 12 Α, 14572, Αθήνα

[3] *Εθνικό Ίδρυμα Αγροτικής Έρευνας (ΕΘ.Ι.ΑΓ.Ε), Ινστιτούτο Δασικών Ερευνών, 57006, Βασιλικά, Θεσσαλονίκη, gefthimiou@fri.gr*

[4] *Τ.Ε.Ι. Καλαμάτας, Τμήμα Γεωπονίας, 24100, Καλαμάτα, gzak@teikal.gr*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής, εντοπίζονται και καταγράφονται οι θέσεις καθώς και οι χρησιμοποιούμενες μέθοδοι και τεχνικές εξόρυξης μαρμάρου, στην νοτιοδυτική πλευρά του Πεντελικού όρους. Καταγράφεται η διαχρονική εξέλιξη της κατάστασης του φυσικού περιβάλλοντος, με ιδιαίτερη αναφορά στη γεωλογική-γεωμορφολογική δομή καθώς και των χρήσεων γης, στην εγγύς περιοχή των αργούντων, σήμερα, λατομείων του Πεντελικού όρους, σε συνδυασμό με τις διάφορες περιόδους ανάπτυξης της εξορυκτικής δραστηριότητας, από τους αρχαίους χρόνους μέχρι σήμερα. Επίσης, αναφέρονται οι επιπτώσεις που έχει υποστεί το περιβάλλον, κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της εξορυκτικής δραστηριότητας και μετά την παύση της. Στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, από τις δραστηριότητες αυτές, περιλαμβάνονται: α. μεταβολές της μορφολογίας του ανάγλυφου, β. διαφοροποίηση των συνθηκών διάβρωσης του εδάφους, γ. διαταραχή του υδρολογικού καθεστώτος, δ. δημιουργία σκόνης, ε. παραγωγή θορύβου και δονήσεων, στ. διατάραξη των φυσικών οικοσυστημάτων και ζ. αισθητική αλλοίωση του τοπίου.

Λέξεις Κλειδιά: Εξόρυξη μαρμάρου, Περιβάλλον, Πεντελικό όρος, Χρήσεις γης, Βλάστηση.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι φυσικές διεργασίες που συμμετέχουν στη διαμόρφωση του γεωλογικού – γεωμορφολογικού περιβάλλοντος, είναι κατά κανόνα βραδείες, σε αντίθεση με τις σύγχρονες ανθρωπογενείς επεμβάσεις (εξορυκτικές, λατομικές, κλπ), οι οποίες συνήθως εξελίσσονται με ταχύ ρυθμό, χρησιμοποιώντας βελτιωμένο τεχνολογικά εξοπλισμό, μέσα και τεχνικές. Σήμερα, σε αντίθεση με το παρελθόν, στις εξορυκτικές δραστηριότητες χρησιμοποιούνται μηχανήματα, που εξορύσσουν και διακινούν ταχύτατα σημαντικές ποσότητες υλικών (ογκομάρμαρα, λατύπη, κλπ), δημιουργώντας μεγάλου μεγέθους κοιλότητες, τις αποκαλούμενες «νταμάρια», οι οποίες προσδίδουν διαφορετική μορφή στο τοπίο, αλλοιώνοντας το ανάγλυφο και τις γεωμορφές, με ευμεγέθη κενά βλάστησης, ενώ ταυτόχρονα προκαλούν μεταβολές στις χρήσεις γης της εγγύς περιοχής. Στις διεργασίες αυτές, προστίθενται και οι φυσικές καταστροφές (πυρκαγιές, κλπ), που επιδεινώνουν την κατάσταση του φυσικού περιβάλλοντος. Θετικό στοιχείο, για την προστασία του περιβάλλοντος του Πεντελικού όρους, αποτελεί η λήψη μέτρων, τα οποία προβλέπονται από το Νόμο 386/76 και το Προεδρικό διάταγμα 755/88 και σταδιακά εφαρμόζονται και στην πράξη, τόσο με την παύση της εξορυκτικής δραστηριότητας, σε τμήματα του Πεντελικού όρους, όσο και με την εφαρμογή ειδικών διατάξεων της δασικής νομοθεσίας, σχετικών με την υποχρέωση για αποκατάσταση του φυσικού περιβάλλοντος και του τοπίου.

Η περιοχή της Πεντέλης στην Αττική, από την οποία εξορύσσεται το χιονόλευκο μέχρι τεφρού χρώματος, Πεντελικό μάρμαρο, κατατάσσεται μεταξύ των αξιολογότερων της χώρας, ως προς τα

αποθέματα και την ποιότητά του. Η εξορυκτική δραστηριότητα στην Πεντέλη, είναι γνωστή από την αρχαιότητα (Νέζης 2002), ενώ αναπτύχθηκε ιδιαίτερα κατά τους κλασικούς και τους ρωμαϊκούς χρόνους, προσφέροντας προϊόντα κατάλληλα για δομικά υλικά και για τη γλυπτική, που κυρίως εστιάζουν στη χρησιμοποίηση του «λευκού Πεντελικού μάρμαρου», για την κατασκευή του Παρθενώνα, του Ερεχθείου, των προπυλαίων της Ακρόπολης, του Θησείου, του ναού του Ολυμπίου Διός, και της Ακαδημίας Αθηνών, στους νεώτερους χρόνους.

Τα στοιχεία της έρευνας, αφορούν στις μεταβολές στο φυσικό περιβάλλον και ειδικότερα, στις αλλαγές των χρήσεων γης, σε ότι αφορά στη βλάστηση καθώς και στις γεωμορφές και τη φυσιογνωμία του ανάγλυφου, που διαφοροποιήθηκαν με την ανάπτυξη της λατομικής-εξορυκτικής δραστηριότητας, η οποία άρχισε το 570 π. Χ και συνεχίστηκε στην νοτιοδυτική πλευρά του Πεντελικού όρους, μέχρι το 1976. Επίσης αναφέρονται στοιχεία σχετικά με τις μεταβολές που επήλθαν μετά την παύση της εξορυκτικής δραστηριότητας και ιδιαίτερα κατά την περίοδο, μετά το έτος 2000, οπότε τα αργούντα λατομεία, αποτέλεσαν τους αποθεσιοθάλαμους, για την εναπόθεση των προϊόντων εκσκαφής των κατασκευαζόμενων οδικών αξόνων ταχείας κυκλοφορίας της Αττικής.

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Μέθοδος έρευνας

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής, προσδιορίζονται οι θέσεις και οι χρησιμοποιούμενες μέθοδοι εξόρυξης μαρμάρου, στην νοτιοδυτική πλευρά του ορεινού όγκου της Πεντέλης. Για την καταγραφή της υφιστάμενης κατάστασης περιβάλλοντος, στην εγγύς και την ευρύτερη περιοχή των λατομείων, έγινε χρήση τοπογραφικών, γεωλογικών χαρτών και χαρτών βλάστησης. Επίσης, για τον προσδιορισμό των πιέσεων και των μεταβολών τις οποίες έχει υποστεί το φυσικό περιβάλλον και ιδιαίτερα οι γεωμορφές της περιοχής, καθώς και των διαχρονικών τάσεων εξέλιξης των εξορυκτικών-λατομικών δραστηριοτήτων, χρησιμοποιήθηκαν: α. βιβλιογραφικά δεδομένα ιστορικών αρχείων και στοιχείων που αντλήθηκαν από το αρχείο του Συνδέσμου Προστασίας και Αποκατάστασης Πεντελικού όρους (Σ.Π.Α.Π.), β. αεροφωτογραφίες, της Γεωγραφικής Υπηρεσίας Στρατού, ετών λήψης 1945, 1960, 1972 και 2002, σε κλίμακα, αντίστοιχα 1: 42.000, 1: 30.000, 1: 40.000 και 1: 15.000, οι οποίες συνδυάστηκαν με γ. στοιχεία που προέκυψαν από την επιτόπια παρατήρηση της εξέλιξης των φαινομένων σχετικών με τις φυσικές και τεχνητές διεργασίες στους χώρους εξόρυξης, οι οποίες αφορούν στη διαμόρφωση κοιλοτήτων «νταμαριών» και εξάρσεων από την απόθεση στείρων υλικών και λατύπης, διαβρώσεις - εκπλύσεις των χρησιμοποιηθέντων υλικών για την αποκατάσταση των αργούντων λατομείων κλπ. Οι παρατηρήσεις αυτές διενεργήθηκαν διαχρονικά, ανά έτος, κατά τους μήνες Νοέμβριο και Απρίλιο, για το διάστημα από το 1995 – 2004, μέσω τριών (3) «σταθερών μαρτύρων», σε επιλεγμένες θέσεις, στα λατομεία «Ράϊκου», «Μαλτέζου» και «Κοκκινιαρά».

2.2 Περιοχή έρευνας - Γεωμορφολογία - Χρήσεις γης - Καθεστώς προστασίας

Η έρευνα, αφορά στο σύνολο των εξορυκτικών-λατομικών δραστηριοτήτων μαρμάρου, που αναπτύσσονται στην νοτιοδυτική πλευρά του Πεντελικού όρους, η οποία περιλαμβάνεται εντός των διοικητικών ορίων των Δήμων και Κοινοτήτων Εκάλης, Ερυθραίας, Κηφισιάς, Νέας Πεντέλης και Πεντέλης. Εστιάζει κυρίως σε τρία επιλεγμένα «νταμάρια», με την επωνυμία «Ράϊκου», «Μαλτέζου» και «Κοκκινιαρά», που αποτελούν τις μεγαλύτερες συστηματικές θέσεις εξόρυξης, στην περιοχή, και είναι ορατά κυρίως από τα Μελίσσια, Μαρούσι, Κηφισιά, Πεντέλη, Βριλήσια και Χαλάνδρι, την Πάρνηθα, τον Υμηττό και τα Τουρκοβούνια, στην Αττική. Εκτός των προαναφερόμενων λατομείων, υπάρχουν στην περιοχή διάσπαρτες εξορύξεις, μικρότερων διαστάσεων, ενώ σημαντικά, από πολιτιστικής σκοπιάς, είναι τα αρχαία λατομεία, από τα τα οποία εξορύχθηκε το «λευκό Πεντελικό μάρμαρο» για την κατασκευή του Παρθενώνα, του Ερεχθείου, των προπυλαίων της Ακρόπολης, του Θησείου, του ναού του Ολυμπίου Διός και της Ακαδημίας Αθηνών στους νεώτερους χρόνους.

Η μορφολογία του ανάγλυφου, της ευρύτερης περιοχής, προσδιορίζεται από τον απομονωμένο ορεινό όγκο της Πεντέλης, με υψηλότερα σημεία, τις κορυφές Πυργάρι (ύψους 1108 m.), Μπύρζα (ύψους 897 m.) και Άγιος Παντελεήμων (ύψους 870 m.), που διαμορφώνουν την κορυφογραμμή και προσδιορίζουν την Β.Δ.-Ν.Α. διεύθυνση ανάπτυξης του Πεντελικού όρους. Τα φυσικά πρανή και ιδιαίτερα αυτά της νοτιοδυτικής πλευράς, παρουσιάζουν ήπιες μορφολογικές κλίσεις, με αποστρογγυλωμένες κορυφές, που διαφοροποιούνται ανάλογα με τη φύση και θέση των γεωλογικών σχημα-

τισμών, μεταβαίνοντας από τα μάρμαρα (κλίση 60-80%), στους μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους (κλίση 40-60%) και καταλήγουν στους πρόποδες, χαμηλότερα, σε λοφώδεις προεκτάσεις. Αξιοσημείωτη είναι και η παρουσία καρστικών εγκοίλων γεωμορφών - σπηλαίων - ποικίλων διαστάσεων, σημαντικότερες από τις οποίες είναι : α. το σπήλαιο «Αμώμων», γνωστό και ως «σπηλιά Νταβέλη», στη νότια πλευρά της κορυφής Πυργάρι, σε υψόμετρο 720 m, στην είσοδο της οποίας έχουν κατασκευαστεί τα δυο βυζαντινά ναϋδρια του Αγ. Νικολάου και του Αγ. Σπυρίδωνα, των οποίων οι τοιχογραφίες χρονολογούνται από το 1230-1234 (Μουρίκη 1974), σε αντίθεση με τις απόψεις του Ορλάνδου (1933), ο οποίος τις τοποθετεί χρονολογικά στον 11^{ο} αιώνα και β. το «Άντρο των Νυμφών», ψηλότερα από το προηγούμενο σπήλαιο, σε υψόμετρο 800 m.

Ως προς τις χρήσεις γης, στην περιοχή του Πεντελικού όρους, αυτές καθορίζονται από το Σύνταγμα, τη δασική νομοθεσία, το Νόμο 669/77, την αρχαιολογική νομοθεσία και το Προεδρικό Διάταγμα 755/88. Ειδικότερα, με το Π.Δ. 755/88 καθορίζονται τα όρια του όρους Πεντέλης, που έχει κηρυχθεί ως «τοπίο ιδιαιτέρου φυσικού κάλλους» καθώς και οι ζώνες προστασίας με τις αζιμουθιακές τους συντεταγμένες και τις ενδείξεις Α, Β, Γ, Δ, Ε, ΣΤ και Ζ, των οποίων, οι χρήσεις, οι όροι και οι περιορισμοί δόμησης, ποικίλουν. Η ζώνη Α καθορίζεται ως περιοχή αναψυχής, αθλητισμού και γεωργικής χρήσης, η ζώνη Β ως περιοχή γεωργικής χρήσης, η ζώνη Γ ως περιοχή κατοικίας και γεωργικής χρήσης, η ζώνη Δ ως περιοχή αναψυχής, η ζώνη Ε ως ζώνη λατομικής χρήσης, η ζώνη ΣΤ ως περιοχή περιβαλλοντικής εκπαίδευσης και αναψυχής και η ζώνη Ζ ως περιοχή αναψυχής, πολιτιστικών εκδηλώσεων και αθλητισμού. Στο άρθρο 24 του Συντάγματος, έχει περιληφθεί ειδική πρόβλεψη, για την προστασία των δασικών εκτάσεων και ειδικότερα για τις καμένες ή εκχερσωμένες εκτάσεις, οι οποίες επιτάσσει να κηρύσσονται υποχρεωτικά αναδασωτέες, αποκλείοντας τη διάθεσή τους για οποιονδήποτε άλλο σκοπό. Επίσης, ο Νόμος 669/77, απαγόρευσε τη λατόμευση στη νότια πλευρά του Πεντελικού όρους, ενώ οι Νόμοι 1650/86, 998/79 και 2742/99, προβλέπουν τη σύνταξη Μελετών Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων, για τα λατομεία που αναπτύσσονται σε δάση και δασικές εκτάσεις καθώς και την αποκατάσταση του περιβάλλοντος των ανενεργών (αργούντων) λατομείων. Η υποχρέωση αυτή υπάρχει μετά την ψήφιση του Συντάγματος του 1975 (11/06/1975) και τα λατομεία παρέμειναν μέχρι το έτος 2000 χωρίς αποκατάσταση, δεδομένου ότι ο Νόμος 998/79, που όριζε τις απαιτούμενες διαδικασίες, ψηφίστηκε αρκετά χρόνια μετά την εγκατάλειψή τους.

2.3 Γεωλογία – Ορυκτός πλούτος – Εξορυκτική δραστηριότητα

Η περιοχή έρευνας δομείται από μεσοζωικής ηλικίας, κρυσταλλοσχιστώδη πετρώματα, μάρμαρα και μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους, που εντάσσονται γεωτεκτονικά στην Αττικοκυκλαδική ζώνη. Οι κύριοι ορίζοντες που συνθέτουν το Πεντελικό όρος, είναι : α. Το κατώτερο μάρμαρο, που αποτελεί το υπόστρωμα και τον πυρήνα της μορφολογικής έξαρσης, β. Οι μαρμαρυγιακοί σχιστόλιθοι της Καισαριανής, που αναπτύσσονται επάνω από το κατώτερο μάρμαρο και γ. Το ανώτερο μάρμαρο, το οποίο επικρατεί στις ανώτερες μορφολογικά ζώνες και διαμορφώνει τα υψηλότερα τμήματα των προλόφων του Πεντελικού όρους (Lepsius 1893). Αναλυτικότερα : α. Το κατώτερο μάρμαρο εμφανίζεται με ελαφρά κιτρινωπή χροιά, ενώ κατά τόπους περιέχει χλωρίτη και αργυρόχροο μοσχοβίτη, που σχηματίζουν στρωματίδια, φλεβίδια, φακοειδείς φωλιές ή δικτυοειδείς συγκεντρώσεις, όπου το χρώμα του μαρμάρου γίνεται πράσινο έως τεφροπράσινο, β. Οι σχιστόλιθοι της Καισαριανής, στους οποίους παρεμβάλλονται διαστρώσεις κυανότεφρου ταινιωτού ανώτερου μαρμάρου, συνίστανται κυρίως από μοσχοβιτικούς σχιστόλιθους που παρουσιάζουν βαθμιαίες μεταβάσεις σε χαλαζιακούς, χλωροεπιδοτιτικούς και ασβεστιτικούς και γ. Το ανώτερο μάρμαρο αποτελείται από λεπτοστρωματώδη έως μεσοστρωματώδη μάρμαρα, τεφρόλευκου έως κυανόλευκου χρώματος. Η δομή τους είναι λεπτοκρυσταλλική έως μεσοκρυσταλλική. Το πάχος του ορίζοντα αυτού, φθάνει τα 650 m και κατά τόπους εναλλάσσεται με ενστρώσεις σχιστόλιθων κυμαινόμενου πάχους.

Επί των προαναφερόμενων σχηματισμών και όπου η μορφολογία το επιτρέπει συσσωρεύονται στοιβάδες από λεπτόκοκκα κυρίως υλικά (Τεταρτογενείς αποθέσεις), πάχους μικρότερου των 5 μέτρων και περιλαμβάνουν τα χαλαρά προϊόντα αποσάθρωσης-διάβρωσης των μητρικών σχηματισμών του υποβάθρου καθώς και πλευρικά κορήματα, κώνους κορημάτων και αλλουβιακά ριπίδια.

2.3.1 *Χαρακτηριστικά του Πεντελικού μαρμάρου*

Τα μάρμαρα εντάσσονται στην κατηγορία των μεταμορφωσιγενών ή κρυσταλλοσχιστωδών πετρωμάτων, τα οποία στην καθαρή τους μορφή, αποτελούνται αποκλειστικά από ασβεστίτη ($CaCO_3$). Το γνήσιο μάρμαρο, είναι μεταμορφωσιγενής ασβεστόλιθος που ανακρυσταλλώθηκε με την επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης. Ειδικότερα, τα Πεντελικά μάρμαρα έχουν χρώμα

χιονόλευκο μέχρι τεφρό, ενώ συχνά παρουσιάζουν μικρά φύλλα σμαραγδοπράσινου χλωρίτη και αργυρόχροου μοσχοβίτη, που επηρεάζουν δυσμενώς τις ιδιότητες του πετρώματος, αυξάνοντας ταυτόχρονα και τη σχιστότητά του. Κατατάσσονται στα λεπτοκοκκώδη έως ελαφρά μεσοκοκκώδη. Η χημική τους σύσταση είναι ασβεστιτική, με πολύ μικρή περιεκτικότητα σε δολομίτη (Lepsius 1890). Η περιεκτικότητά του σε Mg, δεν υπερβαίνει το 1%, ενώ σε SiO_2 Fe^{+3} είναι αντίστοιχα μικρότερη του 1% και 0,7%. Η ικανότητα διείσδυσης του φωτός φθάνει συνήθως τα 15 mm.

2.3.2 *Χρησιμοποιούμενες μέθοδοι εξόρυξης του Πεντελικού μαρμάρου*

Η εξορυκτική δραστηριότητα στην Πεντέλη, είναι γνωστή από την αρχαιότητα ενώ αναπτύχθηκε ιδιαίτερα κατά τους κλασικούς και τους ρωμαϊκούς χρόνους, προσφέροντας προϊόντα κατάλληλα για δομικά υλικά και για τη γλυπτική.

Η εξόρυξη του μαρμάρου, στην περιοχή έρευνας, γίνεται με την «επιφανειακή» μέθοδο, με κάθετα ή κλιμακωτά μέτωπα εξόρυξης, ενώ στην ευρύτερη περιοχή σήμερα εφαρμόζεται και η «υπόγεια» γνωστή ως μέθοδος «θαλάμων και στύλων», χωρίς να αποκλείεται συνδυασμός των προηγούμενων. Οι τεχνικές εξόρυξης που χρησιμοποιούνται έχουν στόχο την απόσπαση των όγκων μαρμάρου από το μητρικό πέτρωμα και είναι : α. η χρήση υδραυλικών γρύλων και σφηνών, β. το γάζωμα με αερόσφυρες, για τη διάνοιξη διατρημάτων και την τοποθέτηση μικρών ποσοτήτων εκρηκτικής ύλης και γ. η συρματοκοπή. Τα διαδοχικά στάδια που ακολουθούν την εξόρυξη, είναι : α. η μετακίνηση των ογκομαρμάρων, στην πλατεία του λατομείου, β. ο τεμαχισμός τους, σε όγκους εμπορεύσιμων διαστάσεων, γ. η φόρτωση και μεταφορά τους και δ. η απομάκρυνση – απόρριψη των στείρων και των παραπροϊόντων. Η λειτουργία των λατομείων, στη νοτιοδυτική πλευρά της Πεντέλης, έχει σταματήσει από το έτος 1976, με νόμο, που μεταξύ των μέτρων που προβλέπει για την προστασία του περιβάλλοντος της περιοχής, απαγορεύει τις ανατινάξεις και την ενεργή λατόμευση, ενώ ήδη σήμερα, τα κυριότερα λατομεία της περιοχής, έχουν επιχωματωθεί και αποκατασταθεί μορφολογικά, με την απόθεση πλεοναζόντων υλικών εκσκαφής της «Αττικής Οδού».

2.4 Κλίμα - Βιοκλίμα

Το κλίμα της Πεντέλης, είναι ιδιαίτερα ξηρό. Το μέσο ετήσιο ύψος βροχής, στην περιοχή του Πεντελικού όρους ανέρχεται στα 500 mm, ενώ οι χιονοπτώσεις είναι μέσες – υψηλές με 10 ημέρες χιονιού ανά έτος, οι οποίες εμφανίζονται κυρίως στα υψηλά σημεία του ορεινού όγκου και διαρκούν για μεγάλο χρονικό διάστημα, κατά τη χειμερινή περίοδο. Οι βιοκλιματικοί όροφοι οι οποίοι συνάγονται από την ορόφωση της φυσικής βλάστησης και την κατακόρυφη κλιματική διαδοχή και αφορούν στην νοτιοδυτική πλευρά του ορεινού όγκου της Πεντέλης, είναι: α. Το ασθενές θερμο-μεσογειακό βιοκλίμα, που επικρατεί μέχρι του υψομέτρου 500-550 m, με αριθμό βιολογικά ξηρών ημερών, κατά τη θερινή περίοδο, που κυμαίνεται μεταξύ $100<x<125$. β. Το έντονο μεσογειακό βιοκλίμα, που επικρατεί επάνω από το υψόμετρο των 500-550 m, μέχρι την κορυφογραμμή, με αριθμό βιολογικά ξηρών ημερών, κατά τη θερινή περίοδο, που κυμαίνεται μεταξύ $75<x<100$. Η βορειοανατολική πλευρά του Πεντελικού όρους, παρουσιάζεται περισσότερο δροσερή και υγρή, λόγω της επίδρασης της θάλασσας, σε σχέση με την νοτιοδυτική πλευρά, η οποία εμφανίζεται ξηρότερη.

2.5 Υδατικοί πόροι (επιφανειακά & υπόγεια ύδατα)

Η επιφανειακή απορροή των υδάτων, στην περιοχή των μαρμάρων, είναι σχετικά χαμηλή , της τάξης του 50-60% των συνολικών κατακρημνισμάτων, ενώ το υδρογραφικό δίκτυο, που αναπτύσσεται είναι αραιό, με σπάνιους τους κλάδους της $3^{ης}$ & $4^{ης}$ τάξης και ασαφή κατεύθυνση ανάπτυξης. Παρουσιάζει ισχυρές κλίσεις στην κοίτη ροής, και έντονη χειμαρρική δράση κατά τους ομβροφόρους μήνες. Αντίθετα στις επιφάνειες που καλύπτονται από εκτεταμένες εμφανίσεις μαρμαρυγιακών σχιστόλιθων, η επιφανειακή απορροή είναι αυξημένη και ξεπερνάει σε ποσοστό το 70-80% των συνολικών κατακρημνισμάτων, ενώ το υδρογραφικό δίκτυο είναι πυκνό δενδριτικού τύπου, με αυξημένες κλίσεις στην κοίτη ροής και χειμαρρική δράση. Τα υδατορέματα που αναπτύσσονται στην νοτιοδυτική πλευρά, διαμορφώνουν παράλληλες, επιμήκεις υδρολογικές λεκάνες, με σημαντικότερη τη λεκάνη του ρέμματος Βαθύ, το οποίο χαμηλότερα συμβάλλει με το ρέμα Χαλανδρίου και εκφορτίζεται στον π. Κηφισό.

Πλούσια υπόγεια υδροφορία, διαμορφώνεται στη βάση του Πεντελικού όρους και σε μεγάλο βάθος, η οποία αξιοποιείται μέσω γεωτρήσεων, κυρίως, για την κάλυψη αρδευτικών και υδρευτικών αναγκών. Μικρές τοπικές αναβλύσεις, εμφανίζονται διάσπαρτες, κατά τη χειμερινή περίοδο, στις

ορεινές πλαγιές και αποτελούν την υπερχείλιση των υπόγειων υδάτων που εντοπίζονται στην επαφή των διαπερατών μαρμάρων με τους υδατοστεγανούς σχιστόλιθους.

2.6 Χλωρίδα

Η σημερινή κατάσταση της βλάστησης της περιοχής μελέτης, λόγω των έντονων ανθρωπογενών επεμβάσεων (υλοτομίες, βοσκή και πυρκαγιές) αποτελείται από τέσσερις δευτερογενείς διαπλάσεις: α. Χαλεπίου πεύκης, β. Ερεικώνων (είδη κουμαριάς και ερείκης), γ. Φρύγανων και δ. Πρινώνων. Έχουν καταγραφεί περισσότερα από 165 είδη φυτών, που παρουσιάζουν την παρακάτω διαδοχή ορόφων βλάστησης (Απατσίδης κ.α, 1983). Πιο συγκεκριμένα στις νοτιοδυτικές κλιτείς έχει παρατηρηθεί μια επέκταση των θερμομεσογειακών διαπλάσεων σε μεγαλύτερα υψόμετρα. Έχει καταγραφεί η παρουσία του θερμομεσογειακού ορόφου Oleo-Lentiscetum μέχρι τα 500-550 m. υψόμετρο. Στα μεγαλύτερα υψόμετρα των νοτιοδυτικών κλιτών επικρατεί η ξηρόβια διάπλαση του πουρναριού (φυτοκοινότητα Querco-Phillyretum) με χαρακτηριστικά είδη το πουρνάρι (*Quercus coccifera*) και το φιλλύκι (*Phillyrea media*). Με τη δραστική επέμβαση του ανθρώπου υποβαθμίστηκε η υπάρχουσα βλάστηση της περιοχής ενώ παράλληλα δημιουργήθηκαν ευνοϊκές συνθήκες για την εγκατάσταση και κυριαρχία της Χαλεπίου πεύκης. Επίσης οι περιοχές που έχουν υποστεί συνεχή υποβάθμιση, εμφανίζουν δευτερογενείς διαπλάσεις των φρύγανων (Theodoropoulos & Georgiadis 1984, Κόντου 1996,) με κυρίαρχα είδη: *Phlomis fruticosa, Poterium sp., Genista acanthoclada, Cistus villosus, Cistus salvifolius, Erica manipuliflora* κ.α. Στις περιοχές που υπήρχαν δρυοδάση, μετά την υποβάθμιση κυριαρχούν δευτερογενείς διαπλάσεις με είδη ερείκης και κουμαριάς.

Με βάση τη γεωμορφολογία, το βιοκλίμα και τη βλάστηση του Πεντελικού όρους, διακρίνονται δώδεκα (12) οικολογικές μονάδες, ενώ στην περιοχή έρευνας, απαντώνται τέσσερις από τις προαναφερόμενες οικολογικές μονάδες, οι οποίες είναι (Κόντου 1996): α. Οικολογική μονάδα 4 (C-2) - Περιλαμβάνει λοφώδεις περιοχές από σκληρούς ασβεστόλιθους που ανήκουν στα ερυθρά μεσογειακά εδάφη που εδράζονται πάνω σε Terra rossa, με εδάφη αβαθή και βραχώδη. Η βλάστηση ανήκει στο θερμομεσογειακό βιοκλίμα, της φυτοκοινότητας Oleo – Lentiscetum με κύρια είδη : *Pistacia lentiscus, Juniperus phoenicea, Olea oleaster, Quercus coccifera, Phillyrea media, Cistus monspeliensis.* β. Οικολογική μονάδα 6 (X-2) - Περιλαμβάνει λοφώδεις περιοχές από σχιστολίθους, με εδάφη βαθιά έως αβαθή. Η βλάστηση ανήκει στο ασθενές θερμομεσογειακό βιοκλίμα, της φυτοκοινότητας Oleo – Lentiscetum με κύρια είδη: *Pistacia lentiscus, Pistacia terebinthus, Hypericum empetrifolium, Quercus coccifera, Cistus salvifolius, Cistus monspeliensis.* γ. Οικολογική μονάδα 10 (C-4) - Περιλαμβάνει λοφώδεις περιοχές από σκληρούς σχιστόλιθους, με εδάφη αβαθή έως βραχώδη. Η βλάστηση ανήκει στο έντονο θερμομεσογειακό βιοκλίμα, στην φυτοκοινότητα Querco-Phillyretum, της συνένωσης Quercion ilicis με κύρια είδη: *Quercus coccifera, Phillyrea media, Hypericum empetrifolium, Cistus monspeliensis* και δ. Οικολογική μονάδα 11 (X -4) - Περιλαμβάνει περιοχές από σχιστόλιθους, με εδάφη μετρίως βαθιά. Η βλάστηση ανήκει στο έντονο μεσογειακό βιοκλίμα, και επικρατεί η φυτοκοινότητα Querco-Phillyretum με κύρια είδη: *Quercus coccifera, Phillyrea media, Anthyllis hermaniae, Hypericum empetrifolium, Erica manipuliflora.*

2.7 Ανθρωπογενείς επεμβάσεις – Πιέσεις στο φυσικό περιβάλλον

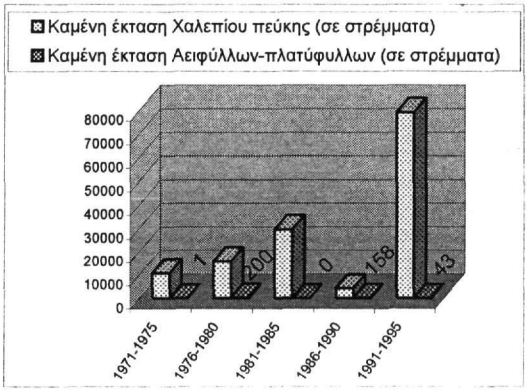
2.7.1 *Εξορυκτική δραστηριότητα*

Μεταξύ των πιέσεων που δέχεται το οικοσύστημα της περιοχής του Πεντελικού όρους, είναι η εξορυκτική-λατομική δραστηριότητα μαρμάρου, η ραγδαία οικιστική ανάπτυξη, οι δασικές πυρκαγιές, οι υλοτομίες και η παράνομη βόσκηση. Ειδικότερα, η εξόρυξη του μαρμάρου στο Πεντελικό όρος, με τον τρόπο που πραγματοποιήθηκε μέχρι σήμερα (χωρίς σχεδιασμό και με την επιφανειακή μέθοδο εκμετάλλευσης), δημιούργησε μια ιδιάζουσα ενότητα περιβάλλοντος (αποτελούμενη από δρόμους, εκσκαφές και αποθέσεις υποπροϊόντων εκμετάλλευσης), η οποία εκτείνεται σε επιφάνεια, συνολικής έκτασης 3.600 στρεμμάτων περίπου. Η ενότητα αυτή χαρακτηρίζεται από την καταστροφή της βλάστησης, του εδάφους, του φυσικού ανάγλυφου και συνοδεύεται από τη δημιουργία οπτικών αλλαγών στο τοπίο και ενοχλήσεων για τους κατοίκους, οι οποίες, πολλές και έντονες αντιδράσεις έχουν προκαλέσει (Μπρόφας 1987). Σημειώνεται ότι, με την αποκατάσταση που επιχειρήθηκε τα τελευταία χρόνια, σε πολλά από τα αργούντα λατομεία της Πεντέλης, με την μεταφορά και απόθεση υλικών εκσκαφής της «Αττικής Οδού» και τη φύτευση των επιφανειών αυτών, εμπλουτίστηκε

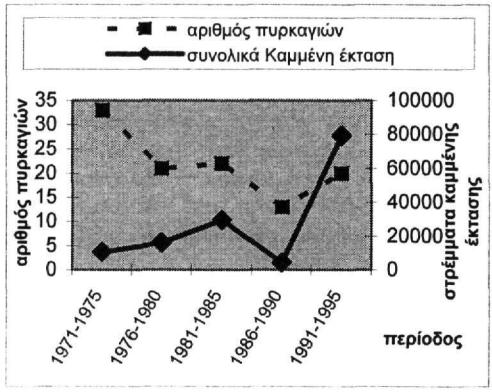
εν μέρει η βλάστηση της περιοχής, με επιπλέον φυτικά είδη, τα οποία, εφόσον ακολουθήσουν τη φυσική δυναμική τους, μακροπρόθεσμα αναμένεται να εμπλουτίσουν την ευρύτερη περιοχή. Συνολικά μέχρι σήμερα έχουν αποκατασταθεί 622 στρέμματα με την εγκατάσταση σε αυτά 70.180 φυτών κυρίως: *Pinus halepensis, Cupressus sempervirens, Querqus ilex, Robinia pseudoacacia, Cercis siliquastrum, Olea europaea, Spartium jumceum, Pistacia terebinthus, Pyracantha coccinea, Medicago arborea, Rosmarinum officinalis* και *Nerium oleander.*

2.7.2 *Δασικές πυρκαγιές*

Τα οικοσυστήματα του Πεντελικού όρους ανήκουν στα πλέον πυρόπληκτα οικοσυστήματα. Τα τελευταία χρόνια, έχουν σημειωθεί αυξημένες καταστροφές σε αυτά, από δασικές πυρκαγιές. Στα σχήματα 1 και 2, δίδεται ο αριθμός των πυρκαγιών για την περίοδο 1971 έως 1995 καθώς και οι καμένες εκτάσεις, του δάσους Χαλεπίου πεύκης και αυτές των αειφύλλων – πλατύφυλλων.



Σχήμα 1. Καμένες εκτάσεις Χαλεπίου πεύκης και αειφύλλων - πλατυφύλλων, από πυρκαγιές που εκδηλώθηκαν στο Πεντελικό όρος, στην περίοδο 1971-1995 (Κόντου 1996).



Σχήμα 2. Αριθμός πυρκαγιών και καμένες συνολικά εκτάσεις, στο Πεντελικό όρος, στην περίοδο 1971-1995 (οι εκτάσεις αποδίδονται σε στρέμματα) (Κόντου 1996).

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Επιπτώσεις στο περιβάλλον

Οι κυριότερες επιπτώσεις (αναστρέψιμες ή μη) που έχουν προκληθεί στο φυσικό περιβάλλον του Πεντελικού όρους, κατά τη διάρκεια και μετά το τέλος λειτουργίας της λατομικής – εξορυκτικής δραστηριότητας, είναι (Μπρόφας 1987, Καμινάρη κ.α. 1989, Βαβίζος και Μερτζάνης 2003):

α. Μεταβολές στη γεωμορφολογική δομή και τα γεωλογικά χαρακτηριστικά της περιοχής, εξ αιτίας της δημιουργίας τεχνητών κοιλοτήτων (λατομείων) και εξάρσεων από την εναπόθεση των «στείρων», που αντιπροσωπεύονται κυρίως από τη διαταραχή της μορφολογίας του ανάγλυφου, τις αλλαγές του καθεστώτος διάβρωσης-απόθεσης του εδάφους (διαβρωτικά και πλημμυρικά φαινόμενα, τα προϊόντα των οποίων κατακλύζουν τους δρόμους προς Νέα Πεντέλη, Άνω Πεντέλη και Κηφισιά), τη δημιουργία ασταθών καταστάσεων εδάφους ή αλλαγών στη γεωλογική διάταξη των πετρωμάτων, καθώς και τις διασπάσεις, μετατοπίσεις, συμπιέσεις ή υπερκαλύψεις του επιφανειακού στρώματος του εδάφους και των γεωλογικών σχηματισμών. Σημειώνεται ότι το πρόβλημα που προκύπτει από τη συσσώρευση των στείρων και των υποπροϊόντων, ενισχύεται στην περίπτωση κατά την οποία η απολήψιμότητα είναι μικρότερη του 40% και ο όγκος των «στείρων» είναι μεγαλύτερος του συμπαγούς όγκου που εξορύσσεται, όπως στην περίπτωση του Πεντελικού μαρμάρου, που το απολήψιμο μάρμαρο κυμαίνεται μεταξύ 10-20% του εξορυσσόμενου όγκου.

β. Μεταβολές στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, που αντιστοιχούν στη διαφοροποίηση της πορείας ή κατεύθυνσης κίνησής τους, της ποιότητας και ποσότητάς τους καθώς και στις αλλαγές του ρυθμού απορρόφησης των επιφανειακών υδάτων και των οδών αποστράγγισης ή του ρυθμού και της ποσότητας έκπλυσης του εδάφους.

γ. Αισθητική αλλοίωση του τοπίου του Πεντελικού όρους, λόγω της διαφοροποίησης της φυσιογνωμίας του ανάγλυφου, με την καταστροφή των φυσικών στοιχείων του (βλάστηση, έδαφος, βραχώδεις σχηματισμοί), που συνοδεύεται από την εξαφάνιση των οπτικών χαρακτηριστικών του φυσικού τοπίου (γραμμές, υφή, χρώμα) και την αντικατάστασή τους από νέους ανθρωπογενείς οπτικούς χαρακτήρες, με έντονα χρώματα, γεωμετρικές γραμμές και σχήματα, διαφοροποιημένη υφή και μεγέθη που κυριαρχούν στο τοπίο, λόγω της αφαίρεσης όγκου από το χώρο του ορύγματος και της εναπόθεσης των «στείρων» σε σωρούς κατάντη των λατομείων (Μπρόφας 1987).

δ. Μεταβολές στην ποιότητα αέρα και εδάφους, που οφείλονται στη δημιουργία σκόνης, την εκπομπή καυσαερίων από τα βαρέα οχήματα μεταφοράς των μαρμάρων και τη διαδικασία εξόρυξης.

ε. Πρόκληση θορύβου και δονήσεων, από τις εκρήξεις και τις εξορυκτικές διαδικασίες και

στ. Μεταβολές στη χλωρίδα, πανίδα και τα φυσικά οικοσυστήματα με σημαντικότερη τη συρρίκνωση ή εξαφάνιση τμημάτων βλάστησης, δασών και δασικών εκτάσεων, λόγω της δημιουργίας διαδοχικών κενών βλάστησης, από τα λατομεία και την εναπόθεση των στείρων και των υποπροϊόντων καθώς επίσης και τη δημιουργία, σε ορισμένες περιπτώσεις, δευτερογενών φυτικών συνενώσεων με μικρότερη ποικιλότητα ειδών. Σημαντικό στοιχείο αποτελεί, ο περιορισμός των πολλαπλών λειτουργιών που ασκούσε το δάσος, το οποίο αποψιλώθηκε (παραγωγή ξύλου και δευτερογενών καρπώσεων, αντιδιαβρωτική προστασία του εδάφους και ρύθμιση της υδατικής οικονομίας, παροχή τροφής και καταφυγίου στα άγρια ζώα και πτηνά, κλιματική ρύθμιση και αισθητική) (Μπρόφας 1987). Παράλληλα με την εξορυκτική δραστηριότητα, οι αλλεπάλληλες πυρκαγιές στο Πεντελικό όρος, επιδείνωσαν τις αρνητικές συνέπειες για την πανίδα της περιοχής, καθ'ότι καταστράφηκαν και χάθηκαν θέσεις φωλιάσματος και τροφοληψίας για πολλά είδη, με αποτέλεσμα και τη μείωση των ειδών της πανίδας.

3.2 Διαχρονική εξέλιξη της εξορυκτικής – λατομικής δραστηριότητας και των χρήσεων γης, στο Πεντελικό όρος

Τα στοιχεία και οι αναφορές, από την αρχαιότητα μέχρι σήμερα, σχετικά με τη διαχρονική εξέλιξη της εξορυκτικής – λατομικής δραστηριότητας καθώς και τις ανθρωπογενείς επεμβάσεις, οι οποίες μετέβαλαν τα γεωμορφολογικά χαρακτηριστικά και τις χρήσεις γης, στην περιοχή του Πεντελικού όρους επιβεβαιώνουν την εντατική, ανεξέλεγκτη και μη ορθολογική εκμετάλλευση του Πεντελικού μαρμάρου, ιδιαίτερα κατά την περίοδο 1950 – 1976, κατά την οποία, η έντονη οικοδομική δραστηριότητα της πόλης των Αθηνών συνδυάστηκε με την αύξηση της ζήτησης των μαρμάρων, που χρησιμοποιήθηκαν ως οικοδομικό και διακοσμητικό υλικό.

Τα διαδοχικά στάδια εξέλιξης (διαχρονική εξέλιξη), της λατομικής – εξορυκτικής δραστηριότητας, σχετικής με το Πεντελικό μάρμαρο και του πρωτογενώς δασικού χαρακτήρα του χώρου, τα οποία δεν είναι σαφώς ευδιάκριτα μεταξύ τους και παρουσιάζουν ταυτόσημα χαρακτηριστικά και επικαλύψεις καθώς και γενικότερα στοιχεία σχετικά με τη δραστηριότητα αυτή και τις χρήσεις γης είναι:

- 1^{ο} στάδιο (Αρχαιότητα): Κατά την αρχαιότητα τα λατομεία αναπτύχθηκαν κυρίως στη νότια πλευρά του Πεντελικού όρους, κατά μήκος της ράχης, η οποία εκτείνεται από τους πρόποδές της, νοτιοδυτικά, μέχρι την κορυφή της. Ο Κορρές (1994), αναφέρει ότι κατά την αρχαιότητα, ήταν γνωστή η παρουσία, στη ράχη αυτή, δύο παράλληλων εμφανίσεων «φλεβών» υψηλής ποιότητας μαρμάρου, πάχους 10-25 μέτρα, η βόρεια και 60-75 μέτρα, η νότια. Τα μεγαλύτερα από τα αρχαία αυτά λατομεία, αναπτύχθηκαν επί το πλείστον κατά μήκος των δύο κεντρικών «φλεβών» και βρίσκονται σε υψόμετρο 700 - 900 μέτρων: α. Το μεγαλύτερο ως προς τις διαστάσεις, λατομείο, βρίσκεται στη νότια φλέβα σε υψόμετρο 800 έως 930 μέτρων και έχει είσοδο στα 870 μέτρα περίπου. Εκτείνεται σε μήκος 200 μέτρων και πλάτος 70 μέτρων. Ο ίδιος ερευνητής τοποθετεί την ακμή της λειτουργίας του, κατά τον 2^{ο} αιώνα μ.Χ. και βρίσκεται σε άμεση σχέση με την κατασκευή των οψιμότερων έργων της Αθήνας και κυρίως με την περάτωση του Ολυμπιείου, την ανακατασκευή του Σταδίου και του Ωδείου του Ηρώδου του Αττικού. Η συνεχής αύξηση των συσσωρευμάτων λατύπης (στείρων), οδήγησε στη διακοπή της λειτουργίας, του παρακείμενου, σε χαμηλότερο υψόμετρο, χώρου λατρείας «Άντρου των Νυμφών». β. Το δεύτερο σε έκταση αρχαίο λατομείο, είναι το λατομείο της «Σπηλιάς», που εκτείνεται σε μήκος 170 μέτρων, με μέσο πλάτος 80 μέτρων. Η είσοδός του βρίσκεται σε υψόμετρο 680 μέτρων. Σύμφωνα με την ίδια πηγή, η λειτουργία του λατομείου εκτιμάται ότι συνδέεται με τον Παρθενώνα και άλλα έργα του 5^{ου} αιώνα π.Χ. (Προπύλαια, Ναός Ηφαίστου). Μετά την εξόρυξη των μαρμάρων για την κατασκευή του Παρθενώνα, η λειτουρ-

γία του περιορίστηκε σταδιακά και σταμάτησε στους αμέσως επόμενους αιώνες. Τα υπερκείμενα λατομεία, που έχουν είσοδο σε υψόμετρο 740 μέτρων, 760 μέτρων και 800 μέτρων αντίστοιχα, συνδέονται με την κατασκευή και διακόσμηση έργων των δύο επόμενων αιώνων (4ου και 3ου π.Χ.) και αναφέρονται στις μεγάλες διώροφες στοές και τα παλαιά τμήματα του μαρμάρινου Ολυμπιείου. γ. Το τρίτο σε έκταση λατομείο είναι αυτό, στο οποίο βρίσκεται το «Άντρο των Νυμφών», σε υψόμετρο 805 έως 850 μέτρων. Εκτείνεται σε μήκος 120 μέτρων, με μέγιστο πλάτος 70 μέτρων και βάθος 30 μέτρων. Η λειτουργία του, εκτιμάται ότι άρχισε τον 5ο αιώνα π.Χ. με αιχμή τον 4ο αιώνα π.Χ. Το «Άντρο των Νυμφών» βρίσκεται στη δεξιά πλευρά του κατεστραμμένου διαδρόμου της εισόδου του λατομείου και λειτουργούσε ως χώρος λατρείας για το διάστημα μεταξύ του 4ου αιώνα π.Χ. και του 2ου αιώνα μ.Χ. Σημειώνεται ότι το μεγαλύτερο τμήμα των αρχαίων λατομείων, σε ποσοστό περί το 90%, έχει καταστραφεί από τη νεώτερη εκμετάλλευση των Πεντελικών μαρμάρων, κατά την περίοδο 1834-1940 και κατά την μεταπολεμική ανοικοδόμηση, η οποία άρχισε ακριβώς από τα αρχαία λατομεία και ακολούθως προχώρησε σε πλήρη σχεδόν εκμετάλλευση κατά μήκος της ράχης του Πεντελικού όρους. Σήμερα διασώζονται ορισμένες λαξευμένες επιφάνειες-μέτωπα, σε πλευρές των σύγχρονων λατομείων, που αποτελούν ενδείξεις, σχετικά με την αρχική μορφή, τις διαστάσεις και τη γενική διάταξη των αρχαίων λατομείων (Κορρές 1994).

- 2ο στάδιο (Ελληνιστική, Ρωμαϊκή εποχή και Βυζαντινοί χρόνοι): Κατά την Ελληνιστική και ιδιαίτερα κατά την Ρωμαϊκή εποχή, σημαντικό μέρος της παραγωγής των λατομείων της Πεντέλης καθώς και των προϊόντων (σαρκοφάγοι, αγάλματα και αρχιτεκτονικά μέλη), εξήγετο κυρίως σε γειτονικές χώρες (Κορρές 1994). Προϋπόθεση για τη διακίνηση των προϊόντων αυτών, αποτελούσε η κατάλληλη διαμόρφωση διόδων επικοινωνίας, με κυριότερη την οδό «λιθαγωγίας», που σύμφωνα με ιστορικές πηγές, έφθανε μέχρι τον Πειραιά. Κατά τους Βυζαντινούς χρόνους, η εξόρυξη και η τεχνική της επεξεργασίας του μαρμάρου υποχώρησαν (Μαγνήσαλη & Μπιλής 1991).
- 3ο στάδιο (1836 έως 1850): Το 1836, με την ίδρυση του Νεοελληνικού κράτους, επαναδραστηριοποιήθηκε με νεότερες εξορύξεις, το «αρχαίο λατομείο της Σπηλιάς», κυρίως για την οικοδόμηση του παλατιού του Όθωνα, τη σημερινή Βουλή των Ελλήνων (Lange 1836). Οι εξορύξεις αυτές σταμάτησαν εγκαίρως πριν προκαλέσουν σοβαρές ζημιές στο «αρχαίο λατομείο της Σπηλιάς», αλλά συνεχίστηκαν εντατικά στο παρακείμενο «αρχαίο λατομείο», βορειότερα. Κατά το 1841-1842 κατασκευάστηκε η πεντάτοξη γέφυρα, σε απόσταση τριών χιλιομέτρων από την Πεντέλη, με σκοπό τη διευκόλυνση της μεταφοράς των μαρμάρων στο μέγαρο των Ιλισσίων, το σημερινό Βυζαντινό Μουσείο (Καμπούρογλου 1923). Η γέφυρα αυτή συνέβαλε στη συντόμευση της οδού, γνωστής σήμερα ως οδός «Δουκίσσης Πλακεντίας» η οποία εκτιμάται ότι βρίσκεται στη θέση αρχαίας οδού, της οποίας δεν διακρίνονται ίχνη.
- 4ο στάδιο (1900 έως 1950): Η πλειονότητα των ποσοτήτων μαρμάρου, για την πόλη των Αθηνών, μέχρι τη 10ετία του 1930, προέρχονταν από το λατομείο «Αλεποβούνι» Υμηττού. Στο Πεντελικό όρος, εξαιτίας της δυσκολίας πρόσβασης, λειτουργούσαν μόνον τρία λατομεία (Βαθύ Ρέμα, Σουλήναρι και Λατομείο της Σπηλιάς) (Μπίρης 1966).
- 5ο στάδιο (1950 έως 1976): Η έντονη οικοδομική δραστηριότητα στην πόλη των Αθηνών από την δεκαετία του 1950 και η αυξημένη ζήτηση του μαρμάρου ως οικοδομικού και διακοσμητικού υλικού, οδήγησαν, στην έντονη επαναδραστηριοποίηση της «λατόμευσης» των αρχαίων λατομείων της Πεντέλης, με αποτέλεσμα την, σχεδόν πλήρη, εκσκαφή τους καθώς και στη δημιουργία νέων λατομείων, στην ευρύτερη περιοχή. Η εντατική και αλόγιστη εκμετάλλευση των λατομείων της Πεντέλης, άρχισε να τίθεται υπό έλεγχο και σταδιακά περιορίσθηκε, με την ψήφιση του Νόμου 386/76. Σημειώνεται ότι, κατά τη χρονική περίοδο 1976-1988, στο περιβάλλον του λατομείου της «Σπηλιάς», κατασκευάστηκαν στρατιωτικά έργα που συνοδεύτηκαν από εκσκαφές και εκβραχισμούς, με αποτέλεσμα σοβαρές ζημιές στα θεμέλια και στην τοιχοποιία του βυζαντινού ναϋδρίου του Αγ. Νικολάου, που βρίσκεται στην είσοδό της και την αναγκαστική αποτοίχιση και μεταφορά των τοιχογραφιών στο Βυζαντινό Μουσείο.
- 6ο στάδιο (1976 έως 2000): Μετά τη διακοπή της λειτουργίας των λατομείων της νότιας πλευράς του Πεντελικού όρους, κατά το χρονικό διάστημα 1976-2000, ο περιβάλλον χώρος των λατομείων, παρέμεινε περί την 20ετία, με τη διαταραγμένη μορφή του, με τα ακάλυπτα και γυμνά από βλάστηση, μέτωπα εξόρυξης και τις αποθέσεις των στείρων υλικών, χωρίς αποκατάσταση.
- 7ο στάδιο (2000 έως σήμερα): Κατά το έτος 2000, τα κυριότερα λατομεία της Πεντέλης και ειδικότερα τα λατομεία «Ράϊκου», «Μαλτέζου» και «Κοκκιναρά» καθώς και του λατομείου πλησίον του πυροφυλακίου του ΣΠΑΠ, χρησιμοποιήθηκαν ως αποθεσιοθάλαμοι των πλεοναζόντων υλικών

εκσκαφής, των χωματουργικών εργασιών της «Αττικής οδού». Με τον τρόπο αυτό αποκαταστάθηκε η μορφή του ανάγλυφου και το χαρακτηριστικό υποβαθμισμένο τοπίο των «νταμαριών» της Πεντέλης, με τα εγκαταλειμμένα λατομεία της. Ακολούθησαν φυτοτεχνικές εργασίες, με φύτευση φυτών κατάλληλων για την προστασία από τη διάβρωση και εγκατάσταση αρδευτικού δικτύου. Επίσης, αξίζει να αναφερθεί η αναστήλωση που διενεργείται από το 2003 έως σήμερα στα βυζαντινά ναϋδρια της «Σπηλιάς». Η σημερινή κατάσταση της μορφής του ανάγλυφου στη νοτιοδυτική πλευρά της Πεντέλης, έχει βελτιωθεί σημαντικά και τείνει να προσομοιάζει στην αρχική μορφή του, πριν τις «εντατικές εκμεταλλεύσεις», ενώ ταυτόχρονα προσδοκάται η ανάπλαση του τοπίου της και η αισθητική αναβάθμισή της, με την ανάπτυξη της βλάστησης.

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα στοιχεία και οι αναφορές, από την αρχαιότητα μέχρι σήμερα, σχετικά με τη διαχρονική εξέλιξη της εξορυκτικής – λατομικής δραστηριότητας καθώς και τις ανθρωπογενείς επεμβάσεις και φυσικές καταστροφές, οι οποίες μετέβαλαν τα γεωμορφολογικά χαρακτηριστικά και τις χρήσεις γης, στην περιοχή του Πεντελικού όρους επιβεβαιώνουν την εντατική, ανεξέλεγκτη και μη ορθολογική εκμετάλλευση του ορυκτού πλούτου (Πεντελικού μαρμάρου) της περιοχής, ιδιαίτερα κατά την περίοδο 1950 – 1976, κατά την οποία, η έντονη οικοδομική δραστηριότητα της πόλης των Αθηνών συνδυάστηκε με την αύξηση της ζήτησης των μαρμάρων, που χρησιμοποιήθηκαν ως οικοδομικό και διακοσμητικό υλικό. Συνέπεια των αλλεπάλληλων και επιβλαβών για το οικοσύστημα, εντατικών και μη ορθολογικά σχεδιασμένων, εξορυκτικών δραστηριοτήτων μαρμάρου, είναι η διατάραξη των γεωλογικών και των γεωμορφολογικών χαρακτηριστικών της περιοχής, ο περιορισμός της βιοποικιλότητας, με τη συρρίκνωση των δασικών εκτάσεων και η εμφάνιση δευτερογενών διαπλάσεων βλάστησης καθώς και η αισθητική αλλοίωση του τοπίου. Τα δυσμενή αυτά αποτελέσματα, δίνουν σημαντικές ενδείξεις και οδηγούν στην εξαγωγή συμπερασμάτων, σχετικά με την αναμενόμενη εξελικτική πορεία των μεταβολών και των επιπτώσεων στο περιβάλλον, από αντίστοιχες εκμεταλλεύσεις στις γειτονικές περιοχές (Διόνυσος, κλπ), εφόσον δεν τηρηθούν οι σχετικές προδιαγραφές και δεσμεύσεις για την ορθολογική διαχείριση – προστασία και αποκατάσταση του περιβάλλοντος.

5 ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς ευχαριστούν, τον πρόεδρο του Συνδέσμου Προστασίας & Αποκατάστασης Πεντελικού όρους (Σ.Π.Α.Π.) και πρόεδρο της Κοινότητας Πεντέλης, κ. Δημήτριο Στεργίου-Καψάλη, τον κ. Γεώργιο Διακομανώλη, επιχειρησιακό στέλεχος του Σ.Π.Α.Π., και τον πρόεδρο της Κοινότητας Διονύσου, κ. Σακελλάριο Σωτηρίου για την πολύτιμη προσφορά βοήθειας, στην έρευνα αυτή.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Απατσίδης Λ. και Μαυρομμάτης Κ. 1983. *Μελέτη αποκατάστασης του τοπίου και δημιουργίας δάσους αναψυχής στο Πεντελικό*. Υπουργείο Γεωργίας.

Βαβίζος Γ. και Μερτζάνης Α. 2003. *Περιβάλλον - Μελέτες Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων*, Αθήνα, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, 342 σελ.

Καμινάρη Μ., Μερτζάνης Α., Κωνσταντινίδου Ρ. 1989. *Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τις εξορυκτικές δραστηριότητες στον ορεινό όγκο της Γκιώνας*. Συνέδριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, 4-7 Σεπτεμβρίου, Μυτιλήνη, 116-130.

Καμπούρογλου Δ. 1923. *Η Δούκισσα της Πλακεντίας*. Μελέται και Έρευναι, Αθήνα, Εκδόσεις Εστία, τομ. 1.

Κόντου Β., 1996. *Φυσική αναγέννηση χαλεπίου πεύκης μετά από πυρκαγιά στο Πεντελικό όρος και η αναγκαιότητα των αναδασώσεων*. Μεταπτυχιακή εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Βιολογίας, 220 σελ.

Κορρές Μ. 1994. *Από την Πεντέλη στον Παρθενώνα*. Αθήνα, Εκδόσεις Μέλισσα, 127 σελ.

Μαγνήσαλη Μ. και Μπιλής Θ., 1991. *Αποκατάσταση αρχαίων λατομείων και ναϋδρίου Πεντέλης*. Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, Τμήμα Αρχιτεκτόνων. 179 σελ.

Μουρίκη Ν. 1974. *Δελτίον της Χριστιανικής Αρχαιολογικής Εταιρείας*, Αθήνα, 7, 79-119.

Μπίρης Κ. 1966. *Αι Αθήναι από του 19ου εις τον 20ον αιώνα*, Αθήνα, 379 σελ.

Μπρόφας Γ. 1987. *Έρευνα για την αποκατάσταση του τοπίου στο λατομικό χώρο Πεντέλης*. Δασική έρευνα, 149-186.

Νέζης Ν., 2002. *Τα βουνά της Αττικής, Γεωγραφία – Φύση – Μνημεία – Τοπωνύμια - Βιβλιογραφία*, Κληροδότημα Α. Λευκαδίτη, Ανάβαση, Αθήνα, 305 σελ.
Lange L., 1836. *Steinbruch zu Penteli Graphishe Sammlung, Munchen Inv. Nr. 3576 & 35764.*
Lepsius R., 1890. *Griechische Marmorstudien*, Berlin, p. 11-23.
Lepsius R., 1893. *Geologie von Attika. Ein beitrag zur lehre von metamorphismus der Gesteine*, Berlin, p. 196.
Ορλάνδος Α. 1933. *Ευρετήριον των Μεσαιωνικών Μνημείων της Ελλάδος*, Αθήνα, Γ', 196 σελ.
Theodoropoulos K. and M. Georgiadis, 1984. *Constribution a l' atude de la vegetation de l' Attiques orientale (Nea Makri) en Grèce (Prise en. Compte des impacts urbains et touristiques).* Ecologia Mediterranea. Tome X (Fasc.3-4).
ΦΕΚ 188/Α/21-7-76 (Ν. 386/1976) «Περί εκμεταλλεύσεως λατομείων και απαγορεύσεως λατομείων μαρμάρου στην περιοχή του Πεντελικού όρους».
ΦΕΚ 241/Α/1-9-77 (Ν. 669/1977) «Περί εκμεταλλεύσεως λατομείων».
ΦΕΚ 289/Α/29-12-79 (Ν. 998/1979) «Περί προστασίας των δασών και των δασικών εν γένει εκτάσεων της χώρας».
ΦΕΚ 160/Α/16-10-86 (Ν. 1650/1986) «Για την προστασία του περιβάλλοντος».
ΦΕΚ 755/Δ/21-10-88 (Προεδρικό διάταγμα 755/88) «Περί ζωνών προστασίας του όρους Πεντέλης, χρήσεων γης και όρων δόμησης αυτών».
ΦΕΚ 207/Α/7-10-99 (Ν. 2742/1999) «Χωροταξικός σχεδιασμός και αειφόρος ανάπτυξη και άλλες διατάξεις».

ABSTRACT

TEMPORAL EVOLUTION OF THE ENVIRONMENTAL SITUATION (GEOLOGY – GEOMORPHY) AND THE LAND USES OF ABANDONED QUARRIES OF THE MOUNTAIN PENTELIKON (ATTICA - GREECE)

Mertzanis A.[1], Skotida A.[2], Efthimiou G.[3], Zakynthinos G.[4]

[1] *Technological Educational Institute of Lamia, Annex of Karpenisi, Department of Forestry, 36100, Karpenisi, Greece, amertz@hol.gr*

[2] Agriculturist, Sikelianou 12 A, 14572, Athens, Greece

[3] *National Agricultural Research Foundation (NAGREF), Forest Research Institute, 57006, Vasilika, Thessaloniki, Greece, gefthimiou@fri.gr*

[4] *Technological Educational Institute of Kalamata, Department of Agriculture Products Technology, Lab of Horticulture, 24100, Kalamata, Greece, gzak@teikal.gr*

In the frame of this study, the places as well as the methods and techniques used of marble quarrying in the southwest side of mountain Penteliko, have been located and charted. We record the temporal evolution of the situation of the natural environment, with special reference to the geological - geomorphological structure as well as to the land uses in the area of the abandoned quarries in the mountain Penteliko, in combination with different periods of development of the quarrying works from the ancient times until today. We also mention the impacts on the environment during the operation of the quarries and after the ceasing of the works. These environmental impacts include: a. changes in the morphology of the relief, b. differentiation of the erosion conditions of the land c. interference of the hydrological conditions d. formation of dust, e. noise and vibrations, f. disturbance of the natural ecosystems and g. aesthetic decay of the landscape.

Key Words: Environment, Land uses, Marble quarrying, Mountain Penteliko, Vegetation.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙΣΙΟΥ ΚΑΙ ΣΤΡΟΝΤΙΟΥ ΣΕ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟ ΜΕ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΚΑΙ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΓΑΜΜΑ

Δ. Μωραίτης[1], Γ. Χρηστίδης[1], Y. Keheyan[2] L. Akhalbedashvili[3], N. Kekelidze[3], R. Gerokyan[4], H. Yeritsyan[5], H. Sargsyan[5]

[1]*Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, ΤΚ 73100, Χανιά, moraetis@mred.tuc.gr, christid@mred.tuc.gr*

[2]*Ινστιτούτο Πυρηνικής Χημείας CNR Ρώμη-Ιταλία,*

[3]*Τμήμα Φυσικής Πανεπιστήμιο Tiblishi Γεωργία*

[4]*Τμήμα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας Πανεπιστήμιο Yerevan Αρμενία*

[5]*Ινστιτούτο Φυσικής Yerevan Αρμενία.*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι ζεόλιθοι της ομάδας του HEU (χιουλανδίτη) βρίσκουν πολλές περιβαλλοντικές εφαρμογές στις οποίες συμπεριλαμβάνονται η αποκατάσταση εδαφών και η επεξεργασία υγρών λυμάτων τα οποία περιέχουν τα ραδιενεργά ισότοπα ^{137}Cs, ^{90}Sr . Πειράματα απλής ρόφησης εκτελέστηκαν για διαφορετικές συγκεντρώσεις ιόντων Cs^+ και Sr^{2+} σε φυσικό κλινοπτιλόλιθο και κλινοπτιλόλιθο μετά από επίδραση ακτινοβολίας ηλεκτρονίων και ακτινοβολία-γ. Πραγματοποίηθηκαν πειράματα απλής ρόφησης σε συστήματα κλινοπτιλολίθου-διαλύματος που περιείχαν μόνο Cs^+ ή Sr^{2+}, καθώς και σε μικτά συστήματα κλινοπτιλολίθου-διαλύματος με Cs^+ και Sr^{2+}. Στα πειράματα ρόφησης χρησιμοποιήθηκε κλινοπτιλόλιθος που είχε ακτινοβοληθεί με ακτινοβολία ηλεκτρονίων 10^{15} e/cm^2 και ακτινοβολία-γ 70 Mrad. Στα μικτά συστήματα χρησιμοποιήθηκε επιπλέον και κλινοπτιλόλιθος που είχε ακτινοβοληθεί με ακτινοβολία ηλεκτρονίων 10^{14} e/cm^2. Η μελέτη της ρόφησης έχει ως στόχο να εντοπίσει πιθανές μεταβολές στην ικανότητα του κλινοπτιλολίθου να ροφά τα παραπάνω ιόντα. Τα αποτελέσματα της απλής ρόφησης (διαλύματα με ένα ιόν) έδειξαν ότι για τον κλινοπτιλόλιθο που τροποποιήθηκε με ακτινοβολία-γ 70 Mrad υπάρχει μικρή αύξηση στη ρόφηση του Cs^+ και μείωση στη ρόφηση Sr^{2+}.Επιπλέον για το ίδιο δείγμα αυξάνεται ο χρόνος ρόφησης του Cs^+ και ο χρόνος ρόφησης του Sr^{2+}. Στον κλινοπτιλόλιθο που είχε δεχθεί ακτινοβολία ηλεκτρονίων 10^{15} e/cm^2 παρατηρήθηκε μικρή αύξηση στο χρόνο ρόφησης του Cs^+. Επίσης στον κλινοπτιλόλιθο ο οποίος τροποποιήθηκε με ακτινοβολία ηλεκτρονίων 10^{15} e/cm^2 παρατηρήθηκε μείωση στη δέσμευση του Sr^{2+} σε κατάσταση ισορροπίας. Στα πειράματα απλής ρόφησης σε μικτά διαλύματα (Sr^{2+} και Cs^+) παρατηρήθηκε αύξηση στο χρόνο ρόφησης για το Sr^{2+} μετά από επίδραση ακτινοβολίας ηλεκτρονίων 10^{14} e/cm^2.Αντίθετα στη ρόφηση του Cs^+ δεν παρατηρήθηκαν μεταβολές μετά από την επίδραση ακτινοβολίας ηλεκτρονίων 10^{14} e/cm^2. Ο τροποποιημένος κλινοπτιλόλιθος με ακτινοβολία-γ 70 Mrad παρουσιάζει σημαντική μείωση στην ταχύτητα ρόφησης του Sr^{2+}, ενώ δεν παρατηρήθηκαν μεταβολές στη ρόφηση του Cs^+.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ζεόλιθοι έχουν χρησιμοποιηθεί σε περιβαλλοντικές εφαρμογές όπως η ρόφηση βαρέων μετάλλων (Semmens and Seyfarth 1978, Misaelides et al. 1994, Misaelides et al.1995, Misaelides and Godelitsas 1995, Pansini et. al. 1996, Symeopoulos et al. 1996, Sikalidis 1998, Filippidis and Kassoli-Fournaraki 2000, Kantiranis et al. 2002, Inglezakis et al. 2003, Inglezakis and Grigoropoulou 2003) και η απομάκρυνση αμμωνίας από υγρά αστικά απόβλητα (Hagiwara and Uchida 1978). Η χρήση των ζεολίθων και συγκεκριμένα του κλινοπτιλολίθου προτείνεται για την προσρόφηση ραδιενεργών στοιχείων (Cs^+, Sr^{2+}) από υγρά απόβλητα (Mercer και Ames 1978, Misaelides et al.

1995, Rajec et al. 1998, Faghihian et al. 1999), αλλά και για αποκατάσταση εδαφών που έχουν ρυπανθεί από ραδιενεργά στοιχεία (Valcke et. al. 1997 I, II). Επίσης περιοχές οι οποίες παρουσιάζουν εμφανίσεις ζεολίθων προτείνονται για θέσεις ταφής ραδιενεργών αποβλήτων (Chipera 1997, Banfield and Barker 1998, Vaniman et.al. 2001). Η αυξημένη θερμοκρασία, καθώς και η ακτινοβολία που εκπέμπουν τα ραδιενεργά στοιχεία είναι δύο παράμετροι οι οποίοι λαμβάνονται υπόψη λόγω της άμεσης επίδρασής τους πάνω στον ζεόλιθο ο οποίος χρησιμοποιείται σε κάθε περίπτωση. Η θερμική συμπεριφορά του κλινοπτιλολίθου έχει διερευνηθεί και ερμηνευθεί από πλήθος ερευνητών (Boles 1972, Allieti et. al. 1974, Bish 1990). Ο κλινοπτιλόλιθος παραμένει σταθερός έως και 700° C θερμαινόμενος για 12 h (Mumpton 1960, Alberti 1975). Η θερμική συμπεριφορά εξαρτάται από τα ανταλλάξιμα κατιόντα τα οποία υπάρχουν στο πλέγμα του ζεολίθου (Koyama and Takeuchi 1977), καθώς και από ένα συνδυασμό άλλων παραγόντων όπως ο λόγος Si/Al (Bish 1993, Bish and Carey 2001). Ενώ υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός βιβλιογραφικών αναφορών για τη θερμική συμπεριφορά του κλινοπτιλολίθου, η επίδραση της ακτινοβολίας των ραδιενεργών στοιχείων στην δομή του κλινοπτιλολίθου, καθώς και πιθανές μεταβολές στην ικανότητα ρόφησης δεν έχουν προσδιοριστεί και ερμηνευθεί πλήρως. Η παρούσα εργασία στοχεύει σε αυτόν ακριβώς τον τομέα.

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Ο ζεόλιθος προέρχεται από το κοίτασμα Nor Kokhb της περιοχής Noyemberian στην Αρμενία. Κύριο συστατικό του υλικού είναι ο ζεόλιθος τύπου HEU με θερμική συμπεριφορά κλινοπτιλολίθου σε ποσοστό 80-90% ενώ τα υπόλοιπα ορυκτά είναι αλβίτης, χαλαζίας και ίχνη σμεκτίτη (Petrosov and Santoyan 1998, Christidis et.al. 2003) Μέρος του υλικού ακτινοβολήθηκε με ακτινοβολία ηλεκτρονίων (σε επιταχυντή ηλεκτρονίων) σε δόσεις 10^{14} e/cm^2 και 10^{15} e/cm^2 στο Ινστιτούτο Φυσικής του Εριβάν, Αρμενίας και ένα άλλο μέρος ακτινοβολήθηκε με ακτινοβολία-γ 70 Mrad στο Ινστιτούτο Πυρηνικής Χημείας CNR στη Ρώμη της Ιταλίας. Επομένως τα πλούσια σε κλινοπτιλόλιθο ζεολιθοφόρα δείγματα επεξεργάστηκαν α) με ακτινοβολία ηλεκτρονίων β) με ακτινοβολία-γ. Τα υλικά λειοτριβήθηκαν σε γουδί αχάτη, πριν από την τροποποίηση τους με ακτινοβολία, μέχρι μεγέθους κόκκων 125 μm. Ο φυσικός κλινοπτιλόλιθος καθώς και οι τροποποιημένοι με ακτινοβολία κλινοπτιλόλιθοι έγιναν ομοϊοντικοί με προσθήκη διαλύματος NaCl 1N (στη παρούσα μελέτη οι όροι «φυσικός κλινοπτιλόλιθος» και «τροποποιημένοι με ακτινοβολία κλινοπτιλόλιθοι» αναφέρονται στις Naούχες μορφές). Το διάλυμα NaCl παρέμενε για 24 ώρες σε επαφή με τον κλινοπτιλόλιθο και κατόπιν γινόταν αλλαγή με νέο διάλυμα. Έγιναν συνολικά οκτώ αλλαγές του διαλύματος κορεσμού (Loizidou 1982).

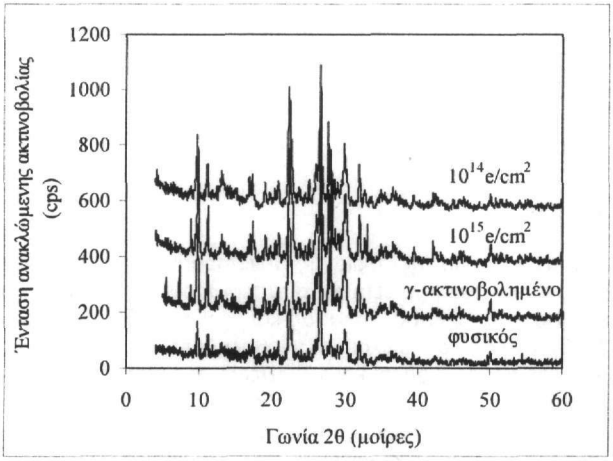
Στα δείγματα έγιναν ορυκτολογικοί προσδιορισμοί με περιθλασιμετρία ακτίνων X (Siemens D500 XRD, λυχνία Cu, ακτινοβολίας CuKα, 35kV, 35mA, μονοχρωμάτορα γραφίτη), καθώς και πειράματα μέτρησης της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας (CEC) σε συσκευή Kjeldahl με κορεσμό με οξικό αμμώνιο (CH_3COONH_4). Σε όλα τα παραπάνω δείγματα μελετήθηκε η ρόφηση Cs^+ και Sr^{2+}. Η μελέτη της ρόφησης περιελάμβανε πειράματα με διαλύματα τα οποία περιείχαν ένα ιόν (Cs^+ ή Sr^{2+}), καθώς και πειράματα με μικτά διαλύματα τα οποία περιείχαν και τα δύο ιόντα (Cs^+ και Sr^{2+}). Η αναλογία του στερεού στο διάλυμα ήταν 1:250. και οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων από 0,1XCEC έως και 2XCEC (2XCEC δηλώνει ότι το προς αντίδραση διάλυμα περιείχε μέταλλα σε συγκέντρωση διπλάσια από την ιοντοανταλλακτική ικανότητα του κλινοπτιλολίθου). Τα πειράματα έγιναν για χρόνους από 1 λεπτό έως 8 ημέρες. Στα μικτά διαλύματα έγινε μελέτη της ρόφησης σε διαφορετικές αναλογίες Cs^+/Sr^{2+} (0,75/0,25, 0,50/0,50, 0,25/0,75)

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του Cs^+ και Sr^{2+} έγινε με τη με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (μοντέλο Perkin Elmer A Analyst 100) Η δέσμευση του Cs^+ και Sr^{2+} υπολογίστηκε αφαιρώντας την τελική ποσότητα των ιόντων από την αρχική ποσότητα ιόντων στο διάλυμα (τελική ποσότητα μετά τη ρόφηση). Η μέτρηση του Sr^{2+} είχε σχετική τυπική απόκλιση (RSD) μικρότερη από 3% (τρεις επαναλήψεις σε κάθε μέτρηση) ενώ για το Cs^+ μικρότερη από 1%.

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Ορυκτολογικός Προσδιορισμός, θερμική συμπεριφορά και προσδιορισμός ιοντοανταλλακτικής ικανότητας (CEC)

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων με XRD παρουσιάζονται στο σχήμα 1. Τα δείγματα τα οποία επεξεργάστηκαν με ακτινοβολία ηλεκτρονίων δεν παρουσιάζουν μεταβολές στην ένταση των ανακλάσεων. Ο τροποποιημένος κλινοπτιλόλιθος με ακτινοβολία-γ δεν παρουσιάζει μεταβολές στην ένταση των ανακλάσεων σε σύγκριση με το φυσικό κλινοπτιλόλιθο.



Σχήμα 1. Ακτινοδιαγράμματα φυσικού ζεολίθου, επεξεργασμένων με ακτινοβολία β (10^{14} e/cm^2 έως 10^{15} e/cm^2) και επεξεργασμένου με ακτινοβολία γ (70 Mrad) (άξονας x: ένταση ανακλώμενης ενέργειας σε κάθε πλεγματικό επίπεδο, άξονας ψ: γωνία αναλυτή κρυστάλλου.)

Οι τιμές της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας (Cation Exchange Capacity: CEC) δίνονται στον πίνακα 1. Παρατηρείται μικρή μείωση στην ιοντοεναλλακτική ικανότητα μετά την επεξεργασία με ακτινοβολία ηλεκτρονίων (10^{14} e/cm^2, 10^{15} e/cm^2). Ομοίως παρατηρείται μικρή μεταβολή της CEC στον κλινοπτιλόλιθο που επεξεργάστηκε με ακτινοβολία-γ (70Mrad).

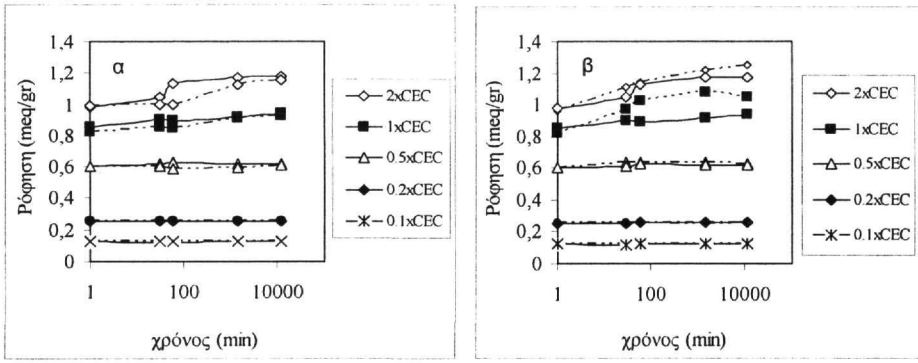
Η ημι-ποσοτική μέθοδος υπολογισμού της περιεκτικότητας του κλινοπτιλολίθου στο δείγμα (μέσω XRD) έδειξε τιμές μεταξύ του 62% και 70%.Η τιμή της CEC για τον φυσικό κλινοπτιλόλιθο υπολογίζεται κάνοντας αναγωγή της τιμής της CEC με το ποσοστό του κλινοπτιλολίθου το οποίο υπάρχει στο δείγμα. Μετά την αναγωγή βρίσκουμε τη τιμή 2 meq/gr η οποία θεωρείται ικανοποιητική σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Pabalan and Bertetti 2001). Οι τιμές της περιεκτικότητας του κλινοπτιλολίθου που υπολογίστηκαν πειραματικά δεν συμπίπτουν με αυτές που παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία (Petrosov and Santoyan 1998), αυτό θεωρείται δικαιολογημένο στα πλαίσια των διαφοροποιήσεων που μπορεί να παρουσιάσει ένα φυσικό δείγμα.

Πίνακας 1. Ιοντοανταλλακτική ικανότητα φυσικού κλινοπτιλολίθου και τροποποιημένων με ακτινοβολία ηλεκτρονίων και ακτινοβολία-γ

Δείγμα	Ιοντοανταλλακτική ικανότητα (CEC) meq/gr	Αναγωγή της CEC ως προς τη περιεκτικότητα του κλινοπτιλολίθου (65%)
Φυσικός κλινοπτιλόλιθος	1.34	2.06
Επεξεργασμένος με ακτινοβολία ηλεκτρονίων 10^{14} e/cm^2	1.27	1.95
Επεξεργασμένος με ακτινοβολία ηλεκτρονίων 10^{15} e/cm^2	1.27	1.95
Επεξεργασμένος με ακτινοβολία-γ 70 Mrad	1.28	1.96

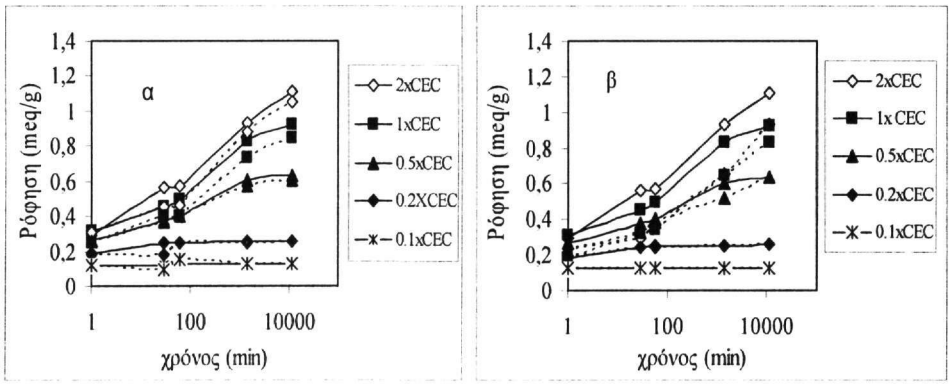
3.2 Μελέτη ρόφησης σε διαλύματα με Cs^+ και σε διαλύματα με Sr^{2+}

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων ρόφησης με διαλύματα τα οποία περιείχαν μόνο Cs^+ παρουσιάζονται στο σχήμα 2.



Σχήμα 2. Ρόφηση Cs^+ σε φυσικό κλινοπτιλόλιθο (συνεχής γραμμή) και **α)** σε κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων (10^{15} e/cm^2) (διακεκομένη γραμμή) **β)** σε κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία-γ (70Mrad) (διακεκομένη γραμμή) (άξονας x: χρόνος αντίδρασης, άξονας ψ: γραμμοισοδύναμα τα οποία ροφήθηκαν, για όλες τις συγκεντρώσεις έγινε αναγωγή ανά γραμμάριο κλινοπτιλολίθου)

Μικρή μείωση της ρόφησης Cs^+ παρατηρείται μετά την επεξεργασία με ακτινοβολία ηλεκτρονίων μόνο για διαλύματα υψηλότερων συγκεντρώσεων (2xCEC) .Η επεξεργασία με ακτινοβολία-γ (70Mrad) δεν επηρεάζει σημαντικά την ρόφηση του Cs^+, ενώ παρατηρείται μικρή αύξηση της ρόφησης σε διαλύματα υψηλότερης συγκέντρωσης (2xCEC και 1xCEC). Παρόμοια αύξηση στη ρόφηση άλλων κατιόντων (Be) έχει παρατηρηθεί από ερευνητές σε κλινοπτιλόλιθο ο οποίος ακτινοβολήθηκε με ακτινοβολία γ (200kGry=20 Mrad) (Nilchi et.al. 2003).

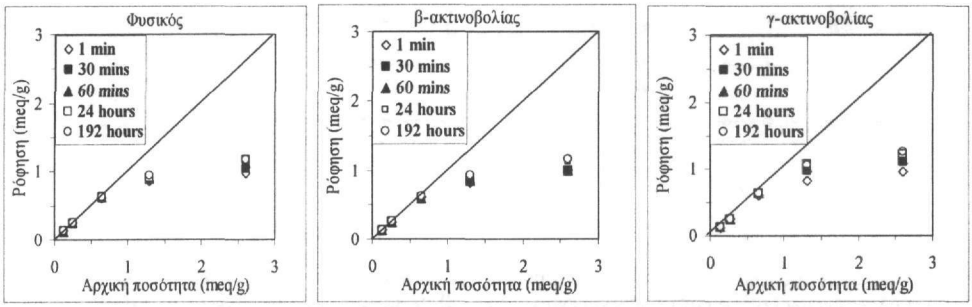


Σχήμα 3. Ρόφηση Sr^{2+} σε φυσικό κλινοπτιλόλιθο (συνεχής γραμμή) και **α)** σε κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων (10^{15} e/cm^2) (διακεκομένη γραμμή) **β)** σε κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία γ (70Mrad) (διακεκομένη γραμμή) (άξονας x: χρόνος αντίδρασης, άξονας ψ: γραμμοισοδύναμα τα οποία ροφήθηκαν, για όλες τις συγκεντρώσεις έγινε αναγωγή ανά γραμμάριο κλινοπτιλολίθου)

Στο σχήμα 3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ρόφησης σε διαλύματα τα οποία περιείχαν μόνο Sr^{2+}. Η τροποποίηση του κλινοπτιλολίθου με ακτινοβολία ηλεκτρονίων επιφέρει μείωση στη ρόφηση του Sr^{2+} Ο επεξεργασμένος κλινοπτιλόλιθος με ακτινοβολία-γ παρουσιάζει μείωση στη ρόφηση του Sr^{2+} Η δέσμευση του Sr^{2+} είναι λιγότερη για συγκεντρώσεις διαλυμάτων μεγαλύτερη της 1xCEC.

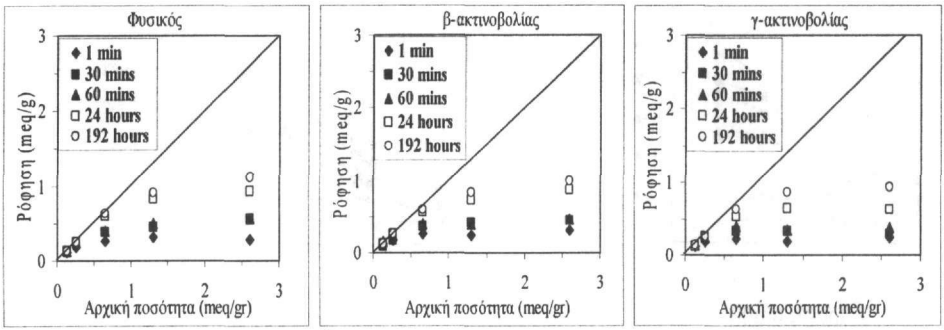
Στο σχήμα 4 παρουσιάζεται η ρόφηση του Cs^+ σε σχέση με το χρόνο. Παρατηρείται βραδεία ρόφηση του Cs^+ μετά την επεξεργασία με ακτινοβολία-γ, δηλαδή το σύστημα χρειάζεται περισσότερο χρόνο για να έρθει σε ισορροπία. Ειδικότερα για τον επεξεργασμένο κλινοπτιλόλιθο με ακτινο-

βολία-γ παρουσιάζεται αύξηση στο χρόνο ρόφησης του Cs^+ στα διαλύματα με συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 1xCEC. Επιπλέον για τα πυκνότερα διαλύματα παρατηρείται μείωση της ρόφησης του Cs^+ από το πρώτο λεπτό της αντίδρασης. Ο επεξεργασμένος κλινοπτιλόλιθος με ακτινοβολία-γ ροφά την ίδια ποσότητα Cs^+ με τον φυσικό κλινοπτιλόλιθο μετά από χρονικό διάστημα οκτώ ημερών. Στον κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων δεν παρατηρείται ιδιαίτερη μεταβολή στη ρόφηση του Cs^+ σε σχέση με το χρόνο.



Σχήμα 4. Διάγραμμα ρόφησης Cs^+ σε σχέση με το χρόνο για φυσικό κλινοπτιλόλιθο, για τροποποιημένο κλινοπτιλόλιθο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων και κλινοπτιλόλιθο τροποποιημένο με ακτινοβολία-γ. (άξονας x: αρχική ποσότητα γραμμοϊσοδυνάμων στο διάλυμα, άξονας ψ: γραμμοϊσοδύναμα τα οποία ροφήθηκαν, για όλες τις συγκεντρώσεις έγινε αναγωγή ανά γραμμάριο κλινοπτιλολίθου)

Ομοίως στο σχήμα 5 παρουσιάζονται διαγράμματα ρόφησης του Sr^{2+} σε σχέση με το χρόνο Παρατηρείται βραδεία ρόφηση του Sr^{2+}στον τροποποιημένο κλινοπτιλόλιθο με ακτινοβολία-γ. Μετά το πέρας οκτώ ημερών η ποσότητα Sr^{2+} η οποία ροφάται από τον επεξεργασμένο κλινοπτιλόλιθο με ακτινοβολία-γ είναι χαμηλότερη από την ποσότητα η οποία ροφάται από τον φυσικό κλινοπτιλόλιθο, έτσι τα υλικά δεν φτάνουν στο ίδιο σημείο ισορροπίας. Στον επεξεργασμένο κλινοπτιλόλιθο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρατηρείται βραδεία ρόφηση του Sr^{2+}.

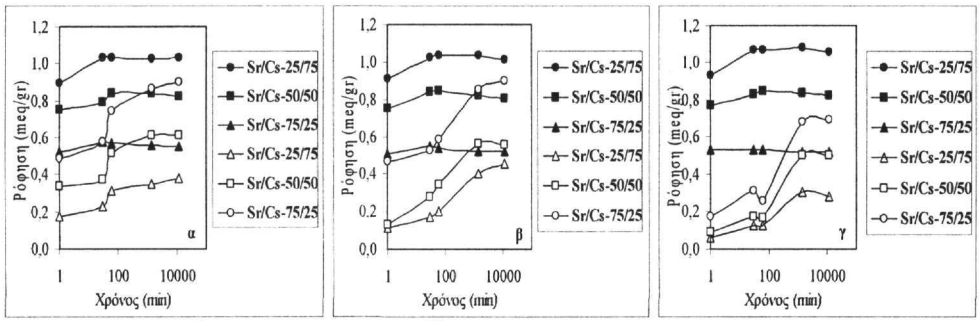


Σχήμα 5. Διαγράμματα ρόφησης Sr^{2+} σε σχέση με το χρόνο για φυσικό κλινοπτιλόλιθο, για κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων και κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία-γ. (άξονας x: αρχική ποσότητα γραμμοϊσοδυνάμων στο διάλυμα, άξονας ψ: γραμμοϊσοδύναμα τα οποία ροφήθηκαν, για όλες τις συγκεντρώσεις έγινε αναγωγή ανά γραμμάριο κλινοπτιλολίθου)

3.3 Μελέτη ρόφησης σε μικτά διαλύματα Sr^{2+}-Cs^+

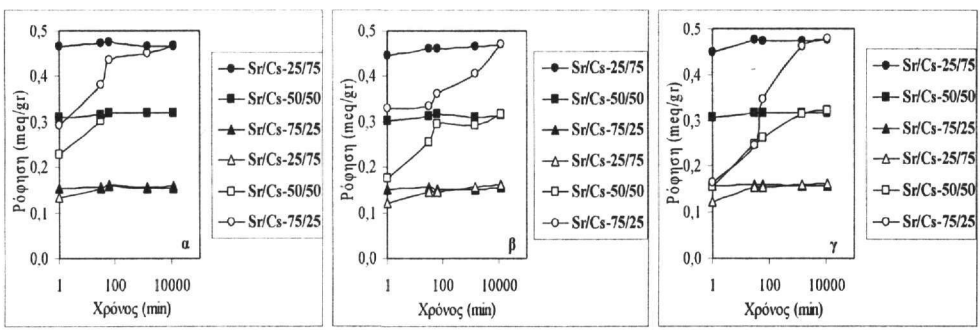
Τα αποτελέσματα της ρόφησης Cs^+ και Sr^{2+} σε μικτά διαλύματα δίνονται στα σχήματα 6 (συγκέντρωση 2xCEC) και 7 (συγκέντρωση 0,5xCEC). Παρατηρείται αυξημένη ρόφηση Cs^+ στα διαλύματα υψηλών συγκεντρώσεων (2xCEC) σε σύγκριση με το Sr^{2+} τόσο για τον φυσικό κλινοπτιλόλιθο όσο και για τους επεξεργασμένους κλινοπτιλόλιθους. με ακτινοβολία ηλεκτρονίων και ακτινοβολία-γ Μετά το χρονικό διάστημα των οκτώ ημερών το Sr^{2+} παραμένει δεσμευμένο σε μικρότερο ποσοστό σε σύγκριση με το Cs^+. Δεν παρατηρείται το ίδιο σε διαλύματα χαμηλότερων συγκεντρώσεων (0,5xCEC) στα οποία η μέγιστη ποσότητα ρόφησης μετά από χρονικό διάστημα οκτώ ημερών είναι

η ίδια και για τα δύο ιόντα. Η μέγιστη ποσότητα Cs^+ ροφάται σε χρόνο μίας ώρας και στη συνέχεια παραμένει σταθερή. Δεν παρατηρείται μεταβολή στη ρόφηση του Cs^+ μετά την επεξεργασία του κλινοπτιλολίθου με ακτινοβολία ηλεκτρονίων και ακτινοβολία-γ.



Σχήμα 6. Ρόφηση Cs^+ (μαύρα σύμβολα) και Sr^{2+} (κενά σύμβολα) α) σε φυσικό κλινοπτιλόλιθο β) σε κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων (10^{14} e/cm^2) γ) σε κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία-γ (70Mrad). Τα ίδια σχήματα αναφέρονται σε διαλύματα αντίστοιχων αναλογιών για παράδειγμα ο μαύρος κύκλος αναφέρεται σε διάλυμα αναλογίας Cs^+/ Sr^{2+}=75/25 και ο κενός κύκλος σε διαλύματα Sr^{2+}/Cs^+=75/25. Συγκέντρωση διαλύματος 2xCEC.

Η ρόφηση του Sr^{2+} είναι χαμηλότερη από αυτή του Cs^+ για τον φυσικό κλινοπτιλόλιθο, για τον τροποποιημένο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων και για τον τροποποιημένο κλινοπτιλόλιθο με ακτινοβολία-γ. Η ρόφηση του Sr^{2+} μειώνεται μετά την επεξεργασία του κλινοπτιλολίθου με ακτινοβολία ηλεκτρονίων τόσο στα διαλύματα υψηλών συγκεντρώσεων (2xCEC) όσο και στα διαλύματα χαμηλότερων συγκεντρώσεων (0,5xCEC). Η μείωση στη ρόφηση του Sr^{2+} είναι μεγαλύτερη στον επεξεργασμένο κλινοπτιλόλιθο με ακτινοβολία-γ. Στο σχήμα 7 παρατηρούμε ότι για τα διαλύματα χαμηλότερων συγκεντρώσεων (0.5xCEC) η μέγιστη ρόφηση του Sr^{2+} (μετά το χρονικό διάστημα 8 ημερών) είναι ίδια με τη μέγιστη ρόφηση του Cs^+ για όλα τα υλικά.



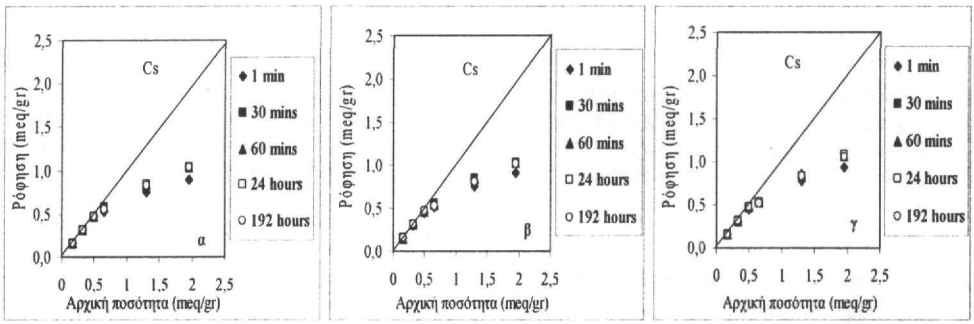
Σχήμα 7. Ρόφηση Cs^+ (μαύρα σύμβολα) και Sr^{2+} (κενά σύμβολα) α) σε φυσικό κλινοπτιλόλιθο β) σε κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων (10^{14} e/cm^2) γ) σε κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία-γ (70Mrad). Τα ίδια σχήματα αναφέρονται σε διαλύματα αντίστοιχων αναλογιών για παράδειγμα ο μαύρος κύκλος αναφέρεται σε διάλυμα αναλογίας Cs^+/ Sr^{2+}=75/25 και ο κενός κύκλος σε διαλύματα Sr^{2+}/Cs^+=75/25. Συγκέντρωση διαλύματος 0,5xCEC.

Η ρόφηση του Cs^+ και του Sr^{2+} σε σχέση με τον χρόνο για τα μικτά διαλύματα παρουσιάζεται στο σχήμα 8 (για το Cs^+) και στο σχήμα 9 (για το Sr^{2+}).Η ρόφηση του Cs^+ παραμένει σταθερή σε σχέση με το χρόνο. Η μέγιστη ποσότητα του Cs^+ δεσμεύτηκε από τα πρώτα 30 λεπτά της αντίδρασης και για τα τρία δείγματα. Διαφοροποίηση παρουσιάζεται για τα διαλύματα υψηλότερων συγκεντρώσεων Cs^+ στα οποία η μέγιστη ποσότητα Cs^+ ροφάται σε 1 ώρα.

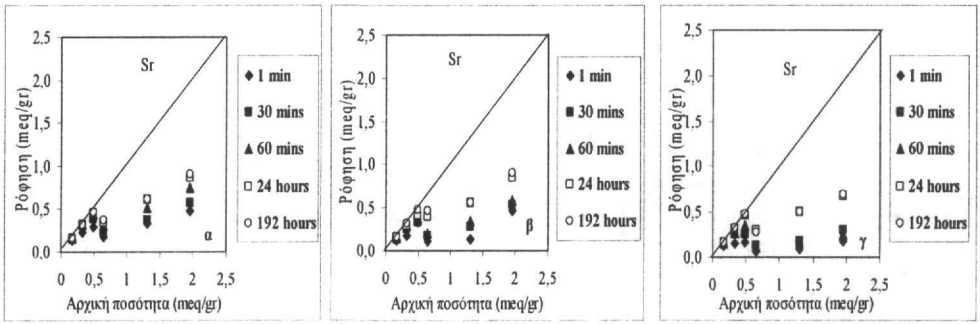
Η ρόφηση του Sr^{2+} παρουσιάζεται βραδεία σε σύγκριση με αυτή του Cs^+ ιδιαίτερα για τα διαλύματα υψηλότερων συγκεντρώσεων. Χρειάζονται 24 ώρες ώστε ο κλινοπτιλόλιθος να ροφήσει τη μέγιστη ποσότητα Sr^{2+}. Η επεξεργασία του κλινοπτιλολίθου με ακτινοβολία ηλεκτρονίων επιφέρει αύξηση στο χρόνο ρόφησης του Sr^{2+} ενώ η ποσότητα του Sr^{2+} που δεσμεύτηκε μετά από 8 ημέρες

αύξηση στο χρόνο ρόφησης του Sr^{2+} ενώ η ποσότητα του Sr^{2+} που δεσμεύτηκε μετά από 8 ημέρες ελαττώνεται. Η επεξεργασία του κλινοπτιλολίθου με ακτινοβολία-γ επιφέρει βραδύτητα στη ρόφηση του Sr^{2+} σε σύγκριση με την ακτινοβολία ηλεκτρονίων. Επιπλέον η δέσμευση του Sr^{2+} σε χρονικό διάστημα 8 ημερών ελαττώνεται περισσότερο μετά από επεξεργασία του κλινοπτιλολίθου με ακτινοβολία-γ σε σύγκριση με την επεξεργασία με ακτινοβολία ηλεκτρονίων. Παρατηρείται μεγαλύτερη μείωση της ρόφησης του Sr^{2+} μετά την επεξεργασία του κλινοπτιλολίθου με ακτινοβολία-γ στα μικτά διαλύματα Cs^{+}-Sr^{2+} σε σύγκριση με τα διαλύματα τα οποία περιέχουν μόνο Sr^{2+}. Οι παραπάνω παρατηρήσεις πιθανόν να οφείλονται στην ύπαρξη του Cs^{+} για το οποίο ο κλινοπτιλόλιθος παρουσιάζει υψηλότερη επιλεκτικότητα (Ames 1960)

Η επεξεργασία του κλινοπτιλολίθου με ακτινοβολία-γ επιφέρει μεταβολές στη ρόφηση Cs^{+} και Sr^{2+} οι οποίες δεν παρατηρούνται από άλλους ερευνητές που υποστηρίζουν σταθερότητα του κλινοπτιλολίθου στην ακτινοβολία-γ (Komarneni et.al. 1983).



Σχήμα 8. Διαγράμματα ρόφησης Cs^{+} σε σχέση με το χρόνο α) σε φυσικό κλινοπτιλόλιθο, β) σε κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων και γ) κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία-γ. (άξονας x: αρχική ποσότητα γραμμοισοδυνάμων στο διάλυμα, άξονας ψ: γραμμοισοδύναμα τα οποία ροφήθηκαν, όλες οι συγκεντρώσεις είναι αναγόμενες ανά γραμμάριο κλινοπτιλολίθου)



Σχήμα 9. Διαγράμματα ρόφησης Sr^{2+} σε σχέση με το χρόνο α) σε φυσικό κλινοπτιλόλιθο, β) σε κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων και γ) σε κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία-γ. (άξονας x: αρχική ποσότητα γραμμοισοδυνάμων στο διάλυμα, άξονας ψ: γραμμοισοδύναμα τα οποία ροφήθηκαν, όλες οι συγκεντρώσεις είναι αναγόμενες ανά γραμμάριο κλινοπτιλολίθου)

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ρόφηση του Cs^{+} δεν επηρεάζεται από την επεξεργασία του κλινοπτιλολίθου με ακτινοβολία ηλεκτρονίων και ακτινοβολία-γ για τα διαλύματα μικρών συγκεντρώσεων (0.5xCEC). Διαφοροποίηση παρατηρείται μόνο σε υψηλότερες συγκεντρώσεις διαλυμάτων (1xCEC) στις οποίες η ρόφηση του Cs^{+} παρουσιάζει μικρή αύξηση μετά την επεξεργασία του κλινοπτιλολίθου με ακτινοβολία-γ. Η αντίδραση της ιοντοανταλλαγής Cs^{+}/Na^{+} φτάνει σε ισορροπία σε μικρότερο χρονικό διάστημα σε σύγκριση με την αντίδραση ιοντοανταλλαγής Sr^{2+}/Na^{+}. Η διαφορά του χρόνου ισορροπίας για τα ιό-

ντα Cs^+ (ιοντική ακτίνα 1,67 Å) και Sr^{2+} (ιοντική ακτίνα 1,12 Å) θεωρείται δικαιολογημένη εφόσον οι ενυδατωμένες μορφές των ιόντων αυτών είναι 3,29 και 4,12 Å αντίστοιχα. Το μικρότερο ιόν του Sr^{2+} παρουσιάζει υψηλότερο δυναμικό ιονισμού (φορτίο:ιοντική ακτίνα) σε σχέση με το ιόν Cs^+, αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να σχηματίζει ένα μεγαλύτερο «κέλυφος» νερού γύρω του σε υδατικό διάλυμα. Το μεγαλύτερο ενυδατωμένο ιόν του Sr^{2+} χρειάζεται περισσότερο χρόνο ώστε να φτάσει στις ανταλλάξιμες θέσεις εντός του κρυσταλλικού πλέγματος σε σύγκριση με το μικρότερο ενυδατωμένο ιόν Cs^+. Ο περισσότερος χρόνος δεν οφείλεται μόνο στο μέγεθος του ιόντος αλλά και στη δυσκολία να αποχωριστεί το «κέλυφος» ενυδάτωσης σε ανταλλάξιμες θέσεις στις οποίες είναι αναγκαία προϋπόθεση ώστε να καταληφθούν από το ιόν (Nightigale 1959, Koyama and Takeuchi 1977).

Η δέσμευση του Sr^{2+} μειώνεται για τον επεξεργασμένο κλινοπτιλόλιθο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων και ακτινοβολία-γ. Οι μεταβολές στη ρόφηση του Sr^{2+} φαίνονται και στο διάγραμμα ρόφησης σε σχέση με το χρόνο στο οποίο παρατηρείται αλλαγή στο ρυθμό ρόφησης του Sr^{2+} (βραδεία ρόφηση). Συνεπώς η επεξεργασία του κλινοπτιλολίθου με ακτινοβολία ηλεκτρονίων, αλλά και ακτινοβολία-γ έχει επιφέρει πιθανόν μεταβολές στη κρυσταλλική δομή του υλικού οι οποίες επηρεάζουν τη ρόφηση των ιόντων Sr^{2+} αλλά όχι τη ρόφηση των ιόντων Cs^+. Παρόμοια συμπεράσματα προκύπτουν και από τα πειράματα με μικτά διαλύματα Cs^+-Sr^{2+}.

Επιπλέον του φαινομένου της ιοντοανταλλαγής, η οποία είναι και η κύρια διεργασία, υπάρχουν και άλλες φυσικο-χημικές διεργασίες που μπορούν να επηρεάσουν την ρόφηση κατιόντων όπως η επικάθιση στο μεσοπορώδες και μακροπορώδες (διάμετρος πόρων >20 Å) του στερεού καθώς και στις «ασυνέχειες» των επιφανειών των κόκκων. Η επικάθιση διαφόρων ενώσεων (για παράδειγμα οξείδια των μετάλλων) στην επιφάνεια των κόκκων είναι δυνατόν να εμποδίσει το φαινόμενο της ιοντοανταλλαγής. Οι ενώσεις οι οποίες καθιζάνουν εμποδίζουν τα ιόντα να φτάσουν στο μικροπορώδες του κρυστάλλου (διάμετρος πόρων <20 Å) και μειώνεται η δράση του φαινομένου της ιοντοανταλλαγής (Misaelides et al. 1995). Τα φαινόμενα αυτά πρέπει να ληφθούν υπόψη ώστε να υπάρξει κατανόηση των μεταβολών που παρατηρούνται από την τροποποίηση των δειγμάτων με ακτινοβολία.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν το Ι.Κ.Υ. για την οικονομική του υποστήριξη μέσω του προγράμματος 34/2000-01.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ames L.L, 1960, The cation sieve properties of clinoptilolite, *American Mineralogy 45*, 689-700.

Allietti, A., Gottardi, G., Poppi, L., 1974, The heat behaviour of the cation exchanged zeolites with heulandite structure,. *Tsch. Min. Pet. Mitt., 21*, 291-298.

Alberti A., 1975, The crystal structure of two clinoptilolites, *Tsch. Min. Pet. Mitt., 22*, 25-37.

Banfield J.F. and Barker W.W., 1998, Low-temperature alteration in tuffs from Yucca Mountain, Nevada, *Clays and Clay Minerals,* 46, 27-37.

Bish D., 1990, Long-term thermal stability of clinoptilolite: The development of a "B" phase, *European Journal of Minaralogy, 2*, 771-777.

Bish D., 1993, Thermal behavior of natural zeolites, In: Ming D.W., Mumpton F.A. (Eds), *Zeolites'93*, New York, Int. Comm. Natural Zeolites 259-269pp.

Bish D. L and Carey J.W., 2001, Thermal Behavior of Natural Zeolites, In: Bish D., Ming D.W. (Eds) *Natural zeolites: properties applications and uses. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 45,* MSA Washington, 403pp.

Boles, J.R., 1972, Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites, *Am.Mineral. 57*, 1463–1493.

Christidis G.E, Moraetis D., Keheyan E., Akhalbedashvili L., Kekelidze N., Gevorkyan R., Yeritsyan H., Sargsyan H., 2003, Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece, *Applied Clay Science 24*, 79-91

Chipera S.J., Bish D.L., 1997, Equilibrium modeling of clinoptilolite-analcime equilibria at Yucca Mountain, Nevada, USA, *Clays and Clay Minerals*, 45, 226-239.

Faghihian H., Ghannadi M., Marageh Kazemian H., 1999, The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium and strodium from nuclear wastewater and Pb^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Ba^{2+} from municipal wastewater, *Applied radiation and isotopes 50*, p. 655-660

Filipidis A. and Kassoli-Fournaraki A., 2000, Environmental uses of natural zeolites from Evros district, Thrace, Greece, *5th Int. Conf. On Environmental Pollution, Thessaloniki Proc.* 149-155.

Hagiwara Z, and Uchida M., 1978, Ion-exchange reactions of processed zeolite and its applications to the removal of ammonia-nitrogen in wastes . In: Sand, L.B., Mumpton, F.A. (Eds.), *Natural zeolites: Occurrence Properties and Use*, New York, Pergamon Oxford, 463-470pp.

Inglezakis V.J. Zorpas A.A., Loizidou D., Grigoropoulou H.P. 2003, Simultaneous removal of metals Cu^{2+}, Fe^{3+}, and Cr^{3+} with anions SO^{2-} and HPO_4^{2-} using clinoptilolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 167-171.

Inglezakis V.J., Grigoropoulou H.P., 2003, Modeling of ion exchange of Pb^{2+} in fixed beds of clinoptilolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 273-282

Kantiranis N., Filippidis A., Mouhtaris Th., Charistos D., Kassoli-Fournaraki A., Tsirambidis A., 2002, The uptake ability of the Greek natural zeolites. *Zeolite'02, 6th Int. Conf. Natural Zeolites, Thessaloniki Jun. 02 Ext. Abs.*, 155-156

Komarneni S., Palau G.L., Pillay K.K.S., 1983 Radiation effects on a zeolite ion exchanger and a pollucite, *Nuclear and Chemical Waste Management*, 4, 335-338

Koyama K. and Takeuchi Y., 1977, Clinoptilolite: the distribution of potassium atoms and its role in thermal stability. *Z. Kristallogr.* 145, 216-239.

Loizidou M., 1982, *Ion Exchange of Lead and Cadmium with the Sodium and Ammonium forms of Some Natural Zeolites*, Phd Thesis, City University, London, Great Britain.

Mercer, B.W., and Ames, LL., 1978, Zeolite ion exchange in radioactive and municipal wastewater treatment. In: Sand, L.B., Mumpton, F.A. (Eds.), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use.* Pergamon,Oxford, 451–462pp.

Misaelides P., Godelitsas A., Filippidis A., 1995, The use of zeoliferous rocks from Metaxades-Thrace, Greece, for the removal of caesium from aqueous solutions, *Fresenius Environmental Bulletin*, 4, 227-231

Misaelides P.and Godelitsas A., 1995, Removal of heavy metals from aqueous solutions using pretreated natural zeolitic materials, The case of Mercury (II). *Toxicological and Environmental Chemistry*, 51, 21-29

Misaelides P., Godelitsas A., Filippidis A., Charistos D., Anousis I., 1995, Thorium and uranium uptake by natural zeolitic materials. *The Science of the Total Environment* 173/174, 237-246

Misaelides P., Godelitsas A., Charistos V., Ioannou D., Charistos D., 1994, Heavy metal uptake by zeoliferous rocks from Metaxades, Thrace, Greece: An exploratory study. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles* 183, 159-166

Mumpton F. A., 1981, Utilization of natural zeolites, *Reviews in Mineralogy, 4,* 177-204.

Mumpton F. A., 1960, Clinoptilolite redefined, *The American Mineralogist, 45,* 351-369.

Nightingale E.R., 1959, Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions, *Journal of Physical Chemistry,* 63, 1381-1387

Nilchi A., Khanchi A., Ghanadi Maragheh M., Bagheri A., 2003, Investigation of the resistance of some naturally occurring and synthetic inorganic ion exchangers against gamma radiation, *Radiation Physics and Chemistry 66* 167-177.

Pabalan T. and Bertetti F.P., 2001, Cation-Exchange Properties of Natural Zeolites, In: Bish D., Ming D.W. (Eds) *Natural zeolites: properties applications and uses. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 45,* MSA Washington, 475pp.

Pansini M., Collela C., Caputo D., Gennaro M., Langella A., 1996, Evaluation of phillipsite as cation exchanger in lead removal from water, *Microporous Materials 5*, 357-364

Petrosov I. Kh., and Sadoyan A. A., 1998, New Zeolite Deposits Spread in Armenia. *Proceedings of Armenian National Academy, Earth Sciencies, II, 3*, 39 (in Russian).

Rajec P., Macasek F., Feder M., Misaelides P., Samajova E., 1998, Sorption of caesium and strodium on clinoptilolite- and mordenite-containing sedimentary rocks, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 229 (1-2), 49-55

Semmens M. J. and Seyfarth M 1978, The selectivity of clinoptilolite for certain heavy metals. In: Sand, L.B., Mumpton, F.A. (Eds.), *Natural zeolites: Occurrence Properties and Use*, New York, Pergamon Oxford, 517-526pp.

Sikalidis, C.A., 1998, Heavy metals and toxic elements removal from contaminated waters by clay minerals and zeolite bearing rocks, *Fourth Int. Conf. on Environmental Pollution Thessaloniki Proc.*, 102-110

Symeopoulos B., Soupioni M., Misaelides P., Godelitsas A., Barbayiannis N., 1996, Neodymium sorption by clay minerals and zeoliferous rocks, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters*, 212, 421-429

Valcke, E., Engels, B., Cremers, A., 1997, The use of zeolites as amendments in radiocaesium- and radiostrontium- contaminated soils: A soil-chemical approach. Part I: Cs-K exchange in clinoptilolite and mordenite. *Zeolites, 18*, 205-211.

Valcke E., Engels B. Cremers A. 1997, The use of zeolites as amendments in radiocaesium and radiostrontium contaminated soils: A soil chemical approach. Part II: Sr-Ca exchange in clinoptilolite and mordenite and Zeolite A, *Zeolites, 18*, 212-217.

Vaniman D.T., Chipera S.J., Bish D.J., Carey J.W., Levy S.S., 2001, Quantification of unsaturated-zone alteration and cation exchange in zeolitized tuffs at Yucca Mountain, Nevada, USA, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 3409-3433.

ABSTRACT

STUDY OF CESIUM AND STRODIUM UPTAKE BY ELECTRON AND GAMMA IRRADIATED CLINOPTILOLITE

D. Moraetis, G. Christidis, Y. Keheyan[2] L. Akhalbedashvili[3], N. Kekelidze[3], R. Gerokyan[4], H. Yeritsyan[5], H. Sargsyan[5]

[1] *Department of Mineral Resources Engineering, Technical University of Crete, 73100 Chania, Greece*

[2] *Institute of Nuclear Chemistry, CNR, Monterotondo Scalo, Rome 00016, Italy*

[3] *Department of Physics, Tiblisi State University, P.O. Box 380028, Chavchavadze ave. 1, Tbilisi, Georgia*

[4] *Department of Mineralogy and Petrography, Yerevan State University, Alek Manukyan Str. 1, 375025 Yerevan, Armenia*

[5] *Solid State Radiation Physics Department, Yerevan Physics Institute, Alikhanyan Bros. St. 2, 375036 Yerevan, Armenia*

Clinoptilolite is widely known for their uses especially in environmental applications. They have been utilized.in nuclear wastewater treatment and in land restoration. Irradiation emitted by nuclear liquid waste includes α, β and γ radiation. Irradiated clinoptilolite may exhibit crystal changes which affect the sorption of Cs^+ and Sr^{2+}. Sorption experiments with Cs^+ and Sr^{2+} were carried out separately. Solutions containing various concentrations of each element were brought in contact with untreated or irradiated (electron irradiation 10^{14} 10^{15} e/cm^2 and γ-irradiation 70 Mrad) Armenian clinoptilolite. Additional experiments were carried out with solutions containing both Sr and Cs in varying proportions (75/25%, 50/50%, 25/75%) and concentrations (0.5 x CEC and 2x CEC). The later types of experiments were contacted with untreated and irradiated Armenian clinoptilolite (γ-irradiation 70 Mrad, electron irradiation 10^{14} e/cm^2).

In solutions containing one ion (either Sr^{2+} or Cs^+), there is a slight increase of Cs^+ uptake in the highest loadings of Cs (2x CEC, 1x CEC) for the γ-irradiated material. Electron Irradiation (10^{15} e/cm^2) has not affected the sorption of Cs^+. Clinoptilolite treated with γ-irradiation exhibits decrease in Sr^{2+} uptake and, equilibrium is attained at a significantly greater reaction time, especially when compared to Cs^+.

In binary solutions (Sr^{2+}-Cs^+), clinoptilolite absorbs larger amounts of Cs^+ compare to Sr^{2+} and Cs^+ uptake is instant compare to Sr^{2+} where a delay is observed. There is a decrease in Sr^{2+} sorption and an apparent delay in attaining equilibrium after γ-irradiation. The same effects have been observed in the sorption of Sr^{2+} after electron irradiation. Cs^+ uptake has not been affected after clinoptilolite treatment with electron irradiation and γ-irradiation.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΩΝ ΣΕ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ ΔΙΑΦΟΡΟΥ ΛΙΘΟΛΟΓΙΑΣ

Περδικάτσης Β.[1], Μανούτσογλου Ε[2]., Σπάρταλη Ν.[1], Μωραΐτης Δ.[1] και Πεντάρη Δ.[1]
[1]*Εργαστήριο Ανόργανης και Οργανικής Χημείας, Τμήμα Μηχ. Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης vperdik@mred.tuc.gr, mihalisb@cha.forthnet.gr, moraetis@mred.tuc.gr, pentari@mred.tuc.gr*

[2] *Τομέας Μεταλλευτικής Τεχνολογίας - Γεωλογία, Τμήμα Μηχ. Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης emanout@mred.tuc.gr*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η διαχείριση των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων (κατσίγαρος) αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα για τις χώρες παραγωγής ελαιόλαδου. Αποτελεσματική και συνολική λύση του προβλήματος δεν έχει βρεθεί και ένας από τους τρόπους «διαχείρισης» των φυτικών αυτών υγρών που έχει καθιερωθεί την τελευταία δεκαπενταετία στην Κρήτη, είναι η απ' ευθείας διοχέτευση τους σε εξατμισοδεξαμενές. Στην παρούσα εργασία μελετάται η σχέση προσρόφησης εν διαλύσει οργανικών ρύπων του κατσίγαρου (φαινολών) με πετρώματα διαφόρου λιθολογίας και ορυκτολογικής σύστασης, καθώς και η επίδραση του αποβλήτου αυτού στα πετρώματα. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις κατηγορίες πετρωμάτων/εδαφών που πάρθηκαν από τρεις διαφορετικές λιθολογικά περιοχές της Κρήτης, μάργες-μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι του Νεογενούς από την περιοχή του Πλατάνου/Κισσάμου (PLA), σχιστολιθική σειρά από την περιοχή της Σαρακίνας/Σελίνου (SAR) και εναλλαγές μαργώνδιατομιτικών μαργών του Νεογενούς από τις Βασιλειές/Ηράκλειο (VAS).

Από τη μελέτη της επίδρασης των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων σε εδάφη διαφόρου λιθολογίας, προκύπτει ότι:

Ο κατσίγαρος επηρεάζει σημαντικά ιδιότητες των εδαφών, όπως το pH και την ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Πετρώματα που περιέχουν ιλλίτη εμφανίζουν σημαντική προσροφητική ικανότητα έναντι των φαινολών που περιέχει ο κατσίγαρος. Ανάλογα συμβαίνει και με πετρώματα που περιέχουν υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια όπως είναι οι διατομίτες. Τη μικρότερη προσροφητική ικανότητα παρουσιάζουν τα όξινα πετρώματα της σχιστολιθικής σειράς, με απουσία ασβεστίτη και την παρουσία σερικίτη.

Τα υγρά απόβλητα ελαιουργείων, διαλυτοποιούν τον ασβεστίτη που περιέχουν τα πετρώματα, καθώς και ορυκτά του σιδήρου, όπως ο αιματίτης και ο γκαιτίτης, αυξάνοντας αντίστοιχα την περιεκτικότητα CaO και Fe_2O_3 στο διάλυμα.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Παραγωγή και χαρακτηριστικά του κατσίγαρου

Ένας σημαντικός τομέας της ελληνικής γεωργίας είναι η καλλιέργεια της ελιάς και η επεξεργασία του ελαιοκάρπου. Η παραγωγή του ελαιόλαδου εντοπίζεται κυρίως στις Μεσογειακές χώρες με την Ελλάδα να είναι η τρίτη ελαιοπαραγωγός χώρα στον κόσμο, μετά την Ισπανία και την Ιταλία με ετήσια παραγωγή κατά το έτος 1998 430.000 τόνους ελαιόλαδο (Gendebien 2001). Η καλλιέργεια της ελιάς στην Ελλάδα είναι σημαντική όχι μόνο σε οικονομικό, αλλά και σε κοινωνικό επίπεδο, αν αναλογιστεί κανείς ότι 450.000 περίπου οικογένειες ασχολούνται με την καλλιέργεια της ελιάς. Η διαδικασία όμως επεξεργασίας του ελαιοκάρπου για την παραγωγή του ελαιόλαδου, δίνει ένα υγρό απόβλητο, με πολύ υψηλό ρυπαντικό φορτίο. Το απόβλητο αυτό, ονομάζεται «κατσίγαρος» ή «μούργα». Η επεξεργασία του ελαιοκάρπου, γίνεται κυρίως με τρία είδη ελαιουργείων: τα κλασσικά, τα φυγοκεντρικά τριών φάσεων και τα φυγοκεντρικά δύο φάσεων. Στην Ελλάδα, έχουν επικρατήσει τα τελευταία χρόνια, τα φυγοκεντρικά ελαιουργεία τριών φάσεων. Τα ελαιουργεία αυτά, για κάθε κι-

λό ελαιόλαδου, δίνουν 1-1,25 kg κατσίγαρου (Μπαλατσούρας 1997). Στην Κρήτη μόνο, παράγονται κάθε χρόνο περίπου 700.000 τόνοι κατσίγαρου (Βουτυράκης 2003). Τα στάδια επεξεργασίας σε αυτού του τύπου τα ελαιουργεία είναι συνοπτικά: παραλαβή ελαιοκάρπου, τροφοδοσία, αποφύλλωση, πλύσιμο. Ακολουθεί σπάσιμο - άλεση του ελαιοκάρπου και μάλαξη, προκειμένου να μετατραπεί σε ομογενή πούλπα, την ελαιοζύμη. Η παραγωγή του ελαιόλαδου από την ελαιοζύμη γίνεται με φυγοκέντρηση. Ο κατσίγαρος περιέχει το υδάτινο κλάσμα του χυμού του ελαιοκάρπου, το νερό έκπλυσης του ελαιοκάρπου και του εξοπλισμού, το νερό που προστίθεται κατά τη μάλαξη της ελαιομάζας και το νερό που προστίθεται στο διαχωριστήρα του λαδιού.

Η σύσταση και η ποσότητα του κατσίγαρου επηρεάζεται από πλήθος παραγόντων, όπως ο τύπος του ελαιουργείου, η ποικιλία της ελιάς, η περιοχή καλλιέργειας, το στάδιο ωριμότητας του ελαιοκάρπου, οι κλιματικές συνθήκες, η χρήση παρασιτοκτόνων και λιπασμάτων.

Στον πίνακα 1 φαίνονται τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων τριών φάσεων (Fiestas 1994).

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων (κατσίγαρος) ελαιουργείων τριών φάσεων.

Παράμετρος	**Φυγοκεντρικό ελαιουργείο τριών φάσεων**	**Οργανικές ουσίες**		**Ανόργανα στοιχεία**	
PH	4,7-5,2	Ολικά σάκχαρα	1%	P	96ppm
BOD (Biochemical Oxygen Demand)	30.000-40.000ppm	Αζωτούχες ουσίες	0,28%	K	1200ppm
COD (Chemical Oxygen Demand)	45.000-60.000ppm	Οργανικά οξέα	0,3%	Ca	120ppm
Στερεά αιωρούμενα	0,9	Πολυαλκοόλες	1,1%	Mg	48ppm
Στερεά ολικά	4,0%	Πολυπηκτίνες, ταννίνες κ.λ.π.	1,37%	Na	245ppm
Στερεά οργανικά	3,5%	Πολυφαινόλες	0.5%	Fe	16ppm
Στερεά ανόργανα	0,5%				

Από τα συστατικά του κατσίγαρου, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι φαινόλες, οι οποίες δρουν ως αντιοξειδωτικές ουσίες, που εμποδίζουν τη διάσπαση των λιπαρών οξέων και βοηθούν στη διατήρηση του λαδιού (Tsimidou et al. 1992, Ryan and Robards 1998). Είναι όμως ουσίες τοξικές για την πανίδα των υδάτινων οικοσυστημάτων (Βορεάδου 1993, Σαββίδης 1994), για κάποιες ομάδες μικροοργανισμών (Ramos-Cormenzana 1996 Tardioli et al 1997) και για τα φυτά όταν αυτά βρίσκονται σε βλαστικό στάδιο . Λόγω της παρουσίας των φαινολών στον κατσίγαρο και του υψηλού ρυπαντικού φορτίου του, δεν επιτρέπεται η απ' ευθείας διάθεσή του στο έδαφος ή σε υδάτινους αποδέκτες. Αν και έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες, δεν έχει ακόμη βρεθεί ολοκληρωμένη λύση για την διαχείρισή του. Στην Κρήτη, η λύση που έχει επιλεχθεί, είναι η διοχέτευσή του σε εξατμισοδεξαμενές. Οι δεξαμενές αυτές είναι τεχνητές κοιλότητες, σκαμμένες μέσα στο έδαφος, συχνά χωρίς μόνωση και χωρίς να έχει γίνει σωστός υπολογισμός του μεγέθους τους. Στο παρελθόν έχει μελετηθεί η επίδραση του κατσίγαρου στο έδαφος (Paredes et al 1987), σε έδαφος που προήλθε από περιοχή που χρησίμευε στο παρελθόν σαν εξατμισοδεξαμενή (Sierra et al. 2001), η συμπεριφορά ασβεστολιθικών πετρωμάτων στα οποία διοχετεύεται κατσίγαρος (Cabrera 1996). Στην παρούσα εργασία, ερευνήθηκε η σχέση προσρόφησης φαινολών που περιέχονται στον κατσίγαρο, με την ορυκτολογική σύσταση εδαφών διαφορετικών γεωλογικών σχηματισμών από περιοχές στις οποίες έχουν κατασκευαστεί τέτοιου είδους δεξαμενές, καθώς και η επίδραση του αποβλήτου αυτού σε άμεσα ελεγχόμενες παραμέτρους στο έδαφος (pH, αγωγιμότητα) και ορυκτολογική σύσταση.

1.2 Γεωλογικό περίγραμμα

Στη Δυτική Κρήτη είναι ευρύτατα διαδεδομένα τα μεταϊζήματα της Φυλλιτικής- Χαλαζιτικής Σειράς που αποτελείται από εναλλαγές χαλαζιτικών πάγκων με φυλλίτες και χλωριτικούς, σερικιτικούς/γραφιτικούς σχιστολίθους. Τα ορυκτά που δομούν στην πλειονότητα τη μεταμορφωμένη αυτήν ακολουθία είναι χαλαζίας, σερικίτης/ιλλίτης, αλβίτης και χλωρίτης. Ποσοστιαία ακολουθεί ο ασβεστίτης από τις ελάχιστες ενδιαστρώσεις μαρμάρων. Σε αντίθεση, οι σχηματισμοί του Νεογενούς σε ολόκληρη την Κρήτη ποικίλουν λιθοφασικά. Αυτό είναι αποτέλεσμα μακροχρόνιων μορφοτεκτονικών διεργασιών: α) των πολύπλοκων τεκτονικών - μεταμορφικών διαδικασιών του Αλπικού Ορογενετικού Κύκλου στον χώρο της Κεντρικής Μεσογείου που δημιούργησε την καλυμματική δομή των Ελληνίδων Οροσειρών, που αντιπροσωπεύεται τυπικά στην Κρήτη, β) τα διάφορα καλύμματα δομούνται από ενότητες που αποτελούν λιθοστρωματογραφικές ομάδες πετρωμάτων που διέφεραν όχι μόνο στην αρχική τους παλαιογεωγραφική θέση και εξάπλωση, αλλά και στην ορυκτολογική τους σύσταση γ) οι διεργασίες αποσάθρωσης και διάβρωσης που επέδρασαν στις ανωτέρω ενότητες οδήγησαν στην λιθοφασική ανομοιομορφία των ιζημάτων που αποτέθηκαν στις λεκάνες ιζηματογένεσης του Νεογενούς. Αυτό όμως που και εδώ μπορεί να διαπιστώσει κανείς είναι ότι οι σχηματισμοί τους Νεογενούς υπερτερούν σε μάργες, με αποτέλεσμα τα χαρακτηριστικά δομικά - ορυκτά να αποτελούν ο ασβεστίτης και ο ιλλίτης ακολουθούμενα από δολομίτη, τον κλαστικό χαλαζία, αλβίτη και χλωρίτη. Η δημιουργία μεγάλους βάθους λεκανών απόθεσης σε συνδυασμό με παροχή χερσαίων διαλυμάτων πλούσιων σε SiO_2 δημιούργησε παλαιοπεριβαλλοντικές συνθήκες για την ανάπτυξη θαλάσσιων οργανισμών με πυριτικό σκελετικό ιστό, όπως πυριτιοσπόγγων και διατόμων. Αποτέλεσμα αυτών ήταν η δημιουργία κατά θέσεις μέσα στις λεκάνες του Νεογενούς ιζηματογενών πετρωμάτων, όπως οι σπογγόλιθοι και οι διατομίτες. Σε αυτά τα πετρώματα υπάρχει αφθονία άμορφου οπαλίου. Στην Κεντρική ιδιαίτερα Κρήτη εμφανίζονται σαν εναλλαγές μαργών – διατομιτικών μαργών σε πάχος απόθεσης δεκάδων μέτρων.

Και οι τρεις κατηγορίες πετρωμάτων που αναφέρθηκαν πιο πάνω έχουν ένα κοινό χαρακτηριστικό γεωτεχνικό γνώρισμα, σκάπτονται ευκολότερα σε σύγκριση με γειτονικά πετρώματα :

1. Οι σχιστολιθικοί σχηματισμοί σκάπτονται ευκολότερα σε σύγκριση με γειτονικούς χαλαζιτικούς πάγκους στην περιοχή της Σαρακίνας.
2. Οι μάργες-μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι του Νεογενούς σκάπτονται ευκολότερα σε σύγκριση με γειτονικούς ασβεστολίθους της Σειράς της Τρίπολης στην περιοχή του Πλατάνου.
3. Οι εναλλαγές μαργών-διατομιτικών μαργών του Νεογενούς σκάπτονται ευκολότερα σε σύγκριση με γειτονικούς ψαμμίτες που επικρατούν στην περιοχή των Βασιλειών του νομού Ηρακλείου.

Εκμεταλλευόμενοι το γεωτεχνικό αυτό προτέρημα, οι ντόπιοι ελαιοπαραγωγοί κατασκεύασαν τις εξατμισοδεξαμενές κατσίγαρου στα αντίστοιχα πετρώματα χωρίς βέβαια να υπάρχουν μέχρι τώρα στοιχεία για την αλληλοεπίδραση του κατσίγαρου με το έδαφος και τα ορυκτά που δομούν τα εν λόγω πετρώματα.

2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

2.1 Υλικά και διαδικασία

Δείγματα εδάφους από τις τρεις περιοχές, καθαρά από κατσίγαρο, που πάρθηκαν από σημεία παρακείμενα των εξατμισοδεξαμενών, ξηράνθηκαν, στους 75^{0}C για 72h, κοσκινίστηκαν και το κλάσμα <425μm χρησιμοποιήθηκε για σειρά αναλύσεων. Κλάσμα του κάθε δείγματος, λειοτριβήθηκε επιπλέον σε αχάτη, προκειμένου να γίνουν αναλύσεις για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Στη συνέχεια της εργασίας, τα δείγματα αυτά, θα αναφέρονται σαν «δείγματα ελέγχου».

Οι εργαστηριακές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων που πάρθηκαν από τις τρεις περιοχές, είναι η χημική ανάλυση (XRF) με φασματόμετρο ακτίνων Χ τύπου Siemens SRS303, η ορυκτολογική ανάλυση (X-ray diffraction) με περιθλασίμετρο κόνεως τύπου Siemens D500 με λυχνία χαλκού και μονοχρωμάτορα γραφίτη. Η ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση έγινε με τη μέθοδο εκλέπτυνσης Rietveld. Χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Autoquant της εταιρίας Seifert. Το ποσοστό του άμορφου υλικού προσδιορίστηκε με την παραπάνω μέθοδο και την προσθήκη εσωτερικού προτύπου αναφοράς και συγκεκριμένα 20% κορουνδίου. Χαρακτηριστικό διάγραμμα περιθλασιμετρίας με την αντίστοιχη ποσοτική ανάλυση, δίνεται στο σχήμα 1. Άλλες δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων, είναι η μέτρηση του pH σε εδαφικό

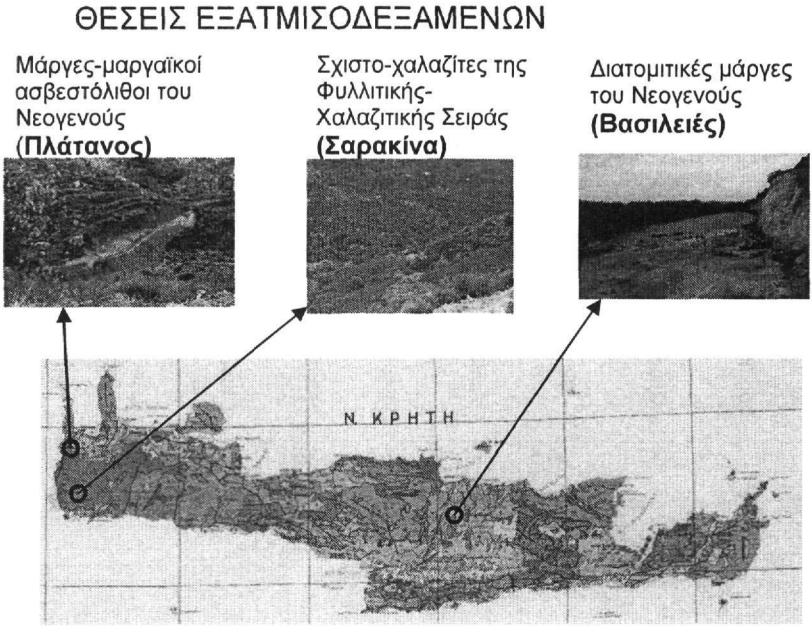
υδατικό διάλυμα 1:2 (w/v), μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (CEC) με τη μέθοδο κορεσμού με οξικό αμμώνιο (CH_3COONH_4) σε συσκευή Kjeldahl, και η υγρή κοκκομετρική ανάλυση.

Στη συνέχεια, έγιναν δύο σειρές αναλύσεων στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα ελέγχου.

Στο πρώτο είδος αναλύσεων, 100g κοσκινισμένου εδάφους d<425μm από κάθε περιοχή αναμίχτηκαν με 100g κατσίγαρο και αφέθηκαν σε γυάλινα δοχεία, σε συνθήκες εργαστηρίου. Ο κατσίγαρος που χρησιμοποιήθηκε, πάρθηκε από ελαιουργείο τριών φάσεων.

Σε τακτά χρονικά διαστήματα, έγιναν μετρήσεις της αγωγιμότητας, του pH και των συνολικών υδατοδιαλυτών φαινολών που περιέχονταν σε υδατικό εκχύλισμα του εδάφους. Η εκχύλιση έγινε με τη βοήθεια φυγοκέντρου σε μίγμα εδάφους/ νερού 1:25 (w/v).Ο προσδιορισμός των φαινολών έγινε με τη χρωματομετρική μέθοδο Folin Ciocalteau (Gutfinger 1981) με φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους τύπου Spectronic 20D της Milton Roy Company. Χρησιμοποιήθηκε γαλλικό οξύ σαν πρότυπο και μετρήθηκε η απορρόφηση σε λ=725nm.

Στο δεύτερο είδος αναλύσεων, προστέθηκε κατσίγαρος σε ποσότητα εδάφους κάθε περιοχής σε αναλογία βάρους 6:1 έτσι ώστε να διατηρείται υπερκείμενη στοιβάδα με σημαντική ποσότητα υγρού κατσίγαρου, μετά την προσρόφηση, πάνω από κάθε δείγμα και αφέθηκαν και αυτά σε συνθήκες εργαστηρίου. Τα μίγματα αναδεύονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα, αφήνονταν σε ηρεμία και στη συνέχεια γινόταν λήψη υπερκείμενου υγρού. Τα δείγματα υγρού που πάρθηκαν μετά απο πάροδο μερικών ημερών (Πίνακας 6), χρησίμευσαν για τη μέτρηση των συγκεντρώσεων των στοιχείων Ca, Fe και τη συσχέτιση τους με την επίδραση του κατσίγαρου στα εδάφη. Επίσης, μετρήθηκαν οι μεταβολές στο pH του υπερκείμενου υγρού. Οι μετρήσεις για τις συγκεντρώσεις των στοιχείων έγιναν με φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης Analyst 100 της Perkin Elmer.



Σχήμα 1. Γεωλογικός χάρτης της Κρήτης με τις θέσεις δειγματοληψίας (για υπόμνημα σύγκρινε γεωλογικό χάρτη ΙΓΜΕ κλίμακας 1:500.000)

2.2 Πειραματικά Αποτελέσματα

Ο χαρακτηρισμός των εδαφών των τριών περιοχών έδειξε ότι το δείγμα από τη Σαρακίνα περιέχει το μικρότερο ποσοστό λεπτόκοκκου υλικού (Σχ. 2) και το χαμηλότερο pH (Πιν. 2), γεγονός που αιτιολογείται από την σχιστο-χαλαζιακή σειρά και την ταυτόχρονη έλλειψη ασβεστίτη (Πιν. 4). Χαρακτηρίζεται επίσης από ιδιαίτερα χαμηλή ιοντοεναλλακτική ικανότητα (Πιν. 3) και μικρό ποσοστό αρ-

γιλικών ορυκτών γιατί το ποσοστό του ιλλίτη που δίνεται στον πίνακα 4, αντιστοιχεί στην πραγματικότητα σε σερικίτη.

Το δείγμα από τις Βασιλειές έχει το υψηλότερο ποσοστό ασβεστίτη και τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άμορφο υλικό (Πιν. 4). Από τη γεωλογία της περιοχής, είναι γνωστό, ότι το εν λόγω δείγμα περιέχει διατομίτες, που χαρακτηρίζονται από υψηλή προσροφητικότητα λόγω της μεγάλης τους ειδικής επιφάνειας. Εμφανίζει επίσης τη μεγαλύτερη αγωγιμότητα, λόγω της περιεκτικότητας του σε NaCl και μεγάλη ιοντοεναλλακτική ικανότητα.

Το δείγμα από τον Πλάτανο έχει το μεγαλύτερο ποσοστό λεπτόκοκκων υλικών και αργιλικών ορυκτών (Ιλλίτη), και τη μεγαλύτερη ιοντοεναλλακτική ικανότητα. Περιέχει επίσης υψηλό ποσοστό ασβεστίτη που συνδέεται με το υψηλό pH των δύο τελευταίων δειγμάτων.

Η σχετικά μεγαλύτερη ιοντοεναλλακτική ικανότητα του Πλατάνου, συνδέεται με το μεγάλο ποσοστό σε ιλλίτη, σε αντίθεση με το δείγμα από τη Σαρακίνα που όπως αναφέρθηκε ο ιλλίτης που δίδεται στον πίνακα 4, αντιστοιχεί σε σερικίτη.

Τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των τριών εδαφών, φαίνονται στα σχήματα και τους πίνακες που ακολουθούν.

Πίνακας 2. pH και CEC των δειγμάτων ελέγχου

	SAR	VAS	PLA
Ιοντοεναλλακτική ικανότητα			
CEC meq/100g * Οι χαρακτηριστικές τιμές CEC για τα εδάφη είναι 5-20meq/100g	7,3	20,6	23,6
pH σε εδαφικό υδατικό διάλυμα 1:2	6,7	8,4	8,5
Αγωγιμότητα μS	11,7	93,8	32,9

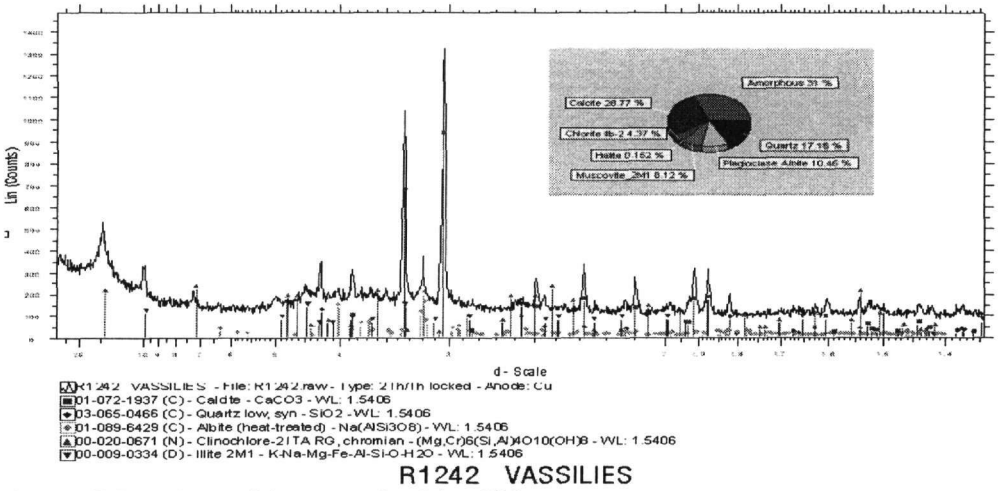
Πίνακας 3. Χημική ανάλυση (XRF) των δειγμάτων ελέγχου

Sample	SAR	VAS	PLA
SiO_2	62,41	64,74	51,34
Al_2O_3	20,87	5,44	13,81
CaO	0,32	13,10	12,95
MgO	0,81	5,47	3,19
Fe_2O_3	5,18	3,11	4,13
MnO	0,04	0,02	0,18
TiO_2	1,21	0,38	0,82
P_2O_5	0,09	0,08	0,08
K_2O	2,51	0,91	2,91
Na_2O	0,85	0,80	0,56

Πίνακας 4. Η ορυκτολογική σύσταση, όπως προέκυψε από την περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ

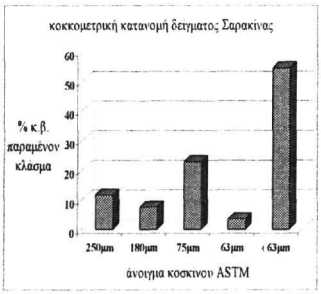
Sample	Calcite %	Dolomite %	Quartz %	Mica %	Albite %	Orthoclase%	Kaolinite %	Chlorite %	Montmorillonite%	Halite %	Amorphous %
SAR	_	_	43,1	38,6	3,4	2,5	12,1	_	_	_	_
VAS	27,6	3,8	15,2	7,1	5,3	_	_	4	4	2	31,1
PLA	26,2	3,6	24,7	33,1	6,6	_	_	5,7	_	_	_

* Η Mica που αναφέρεται στον πίνακα αντιστοιχεί σε σερικίτη και ιλλίτη

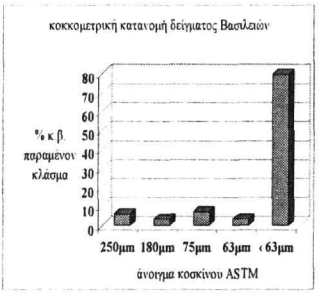


R1242 VASSILIES

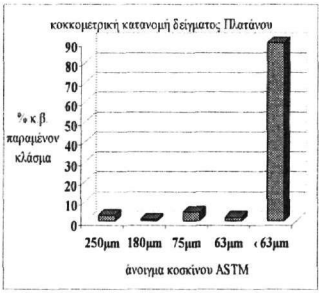
Σχήμα 1. Ενδεικτικό ακτινοδιάγραμμα από το δείγμα VAS



Σχήμα 2. Αποτελέσματα υγρής κοκκομετρίας του SAR



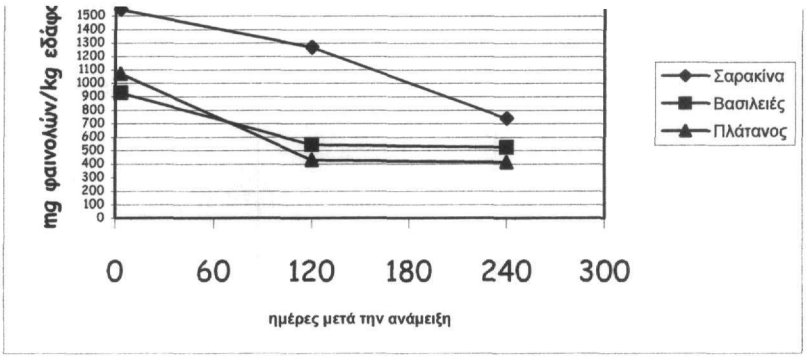
Σχήμα 3. Αποτελέσματα υγρής κοκκομετρίας του VAS



Σχήμα 4. Αποτελέσματα υγρής κοκκομετρίας του PLA

Μετά την ανάμειξη του αποβλήτου με τα δείγματα, παρατηρήθηκε εμφανής ανάπτυξη μικροβιακής χλωρίδας σε όλα τα δείγματα, η οποία ήταν περισσότερο έντονη στο δείγμα SAR, πιθανόν γιατί το συγκεκριμένο δείγμα δεν απορρόφησε άμεσα τον κατσίγαρο, αφήνοντας αρκετό θρεπτικό υλικό για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Από τα δύο άλλα δείγματα, περισσότεροι μικροοργανισμοί παρατηρήθηκαν στο δείγμα VAS.

Μία ημέρα μετά την ανάμειξη των εδαφών με το απόβλητο, έγινε η πρώτη εκχύλιση, όπου φάνηκε ότι το δείγμα από τις Βασιλειές εμφανίζει την καλύτερη προσροφητική ικανότητα έναντι των φαινολών (Σχ. 5). Λόγω της ύπαρξης των διατομιτών και του υψηλού ποσοστού αργιλικών ορυκτών στο δείγμα αυτό, το αποτέλεσμα ήταν αναμενόμενο. Στις επόμενες όμως εκχυλίσεις, οι μετρήσεις έδειξαν ότι το δείγμα από τον Πλάτανο είναι εκείνο που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα έναντι αυτής της ομάδας των χημικών ενώσεων (φαινολών), που μπορεί να εξηγηθεί από την παρουσία του ιλλίτη και τη σχετικά μεγαλύτερη ιοντοεναλλακτική ικανότητα. Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να αναφερθεί, ότι στο σχήμα 5 εμφανίζονται οι ποσότητες φαινολών που εκχυλίστηκαν από συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος, επομένως, όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό που εκχυλίζεται, τόσο μικρότερο είναι το ποσοστό αυτών που συγκρατήθηκαν. Η αρχική ποσότητα φαινολών που προστέθηκε στα δείγματα ήταν 6,536mg/kg εδάφους.



Σχήμα 5. Ποσότητες φαινολών που εκχυλίζονται από υδατικό διάλυμα των δειγμάτων εδάφους

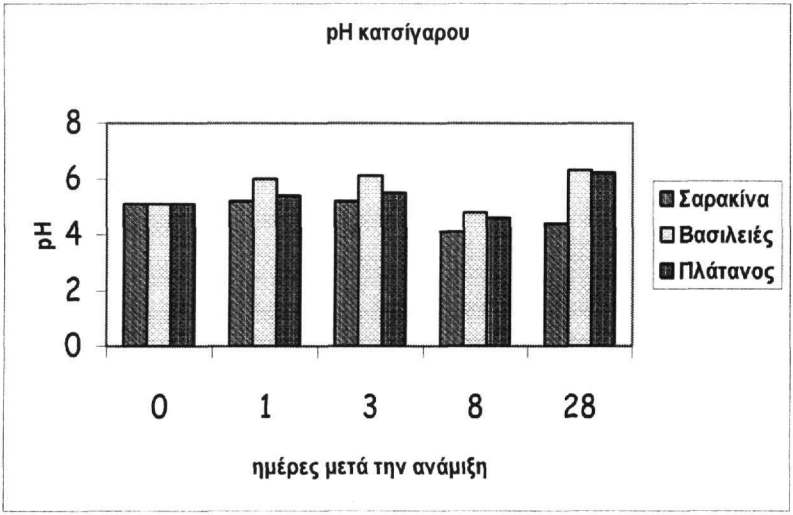
Το pH του κατσίγαρου που χρησιμοποιήθηκε, βρέθηκε 5,1. Στον πίνακα 5 φαίνεται, όπως άλλωστε αναμενόταν, ότι το pH των δειγμάτων με το μεγαλύτερο ποσοστό ασβεστίτη (VAS) επηρεάζεται περισσότερο από την προσθήκη κατσίγαρου. Η αγωγιμότητα των δειγμάτων επηρεάζεται και αυτή σημαντικά, ιδιαίτερα του SAR που φαίνεται να τριπλασιάζεται. Η αγωγιμότητα δεν μειώνεται στα αρχικά επίπεδα, ούτε μετά την παρέλευση των 4 μηνών που διήρκεσαν οι μετρήσεις.

Πίνακας 5. Μεταβολή του pH και της αγωγιμότητας σε έδαφος αναμιγμένο με κατσίγαρο

Sample	pH	Αγωγιμότητα (μS)
Κατσίγαρος	5,1	8350
$SAR_{δείγμα ελέγχου}$	6,7	11,7
SAR_2	6	-
SAR_4	5,9	29,5
$VAS_{δείγμα ελέγχου}$	8,4	93,8
VAS_2	7,1	-
VAS_4	7,2	114
$PLA_{δείγμα ελέγχου}$	8,5	32,9
PLA_2	7,3	-
PLA_4	7,5	47,6

* Με τους δείκτες 2,4 φαίνονται οι μήνες μετά την ανάμειξη του εδάφους με τον κατσίγαρο.

Στη δεύτερη σειρά αναλύσεων, κατά την οποία προστέθηκε κατσίγαρος πάνω από έδαφος σε μεγάλη αναλογία ώστε να διατηρείται σημαντική ποσότητα υγρού κατσίγαρου, η μεταβολή στο pH κατά τις πρώτες ημέρες μετά την ανάμειξη, ήταν η αναμενόμενη. Στο δείγμα από τις Βασιλειές, που έχει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ασβεστίτη, το pH αυξήθηκε αρκετά, έφθασε την τιμή 6,1, λόγω της διαλυτοποίησης του ασβεστίτη και επομένως της εξουδετέρωσης της οξύτητας του κατσίγαρου, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις συγκέντρωσης του Ca (Πιν. 6). Στη συνέχεια όμως, το pH έπεσε δραστικά και στα τρία δείγματα. Οι τιμές του pH που μετρήθηκαν, ήταν αρκετά χαμηλότερες από το pH του αρχικού κατσίγαρου Στο δείγμα SAR, 8 ημέρες μετά την ανάμειξη, το pH έφθασε την τιμή 4,1, αλλά και στα δείγματα VAS και PLA που περιέχουν μεγάλο ποσοστό ασβεστίτη, η τιμή του κατσίγαρου μειώθηκε στο 4,7 (Σχ. 6, Πιν. 6), γεγονός που μπορεί να εξηγηθεί από την έντονη μικροβιακή δραστηριότητα που παρατηρήθηκε. Από τη δράση των μικροοργανισμών, εκλύεται CO_2 που οδηγεί σε περισσότερο όξινο περιβάλλον. Και σε αυτή την περίπτωση οι μικροοργανισμοί που παρατηρήθηκαν ήταν περισσότεροι στο δείγμα SAR, λιγότεροι στο VAS και ακόμη λιγότεροι στο PLA. Η διαλυτοποίηση του ασβεστίτη συνεχίστηκε παρά τις αυξομειώσεις του pH στο υγρό (Πιν. 6). Η συγκέντρωση του Fe, παρουσιάζει αυξομειώσεις στα δείγματα VAS, PLA οι οποίες δεν συμφωνούν πάντα με τις αναμενόμενες σε σχέση με την τιμή του pH, ενώ στο δείγμα SAR παρατηρείται συνεχής αύξηση της διαλυτοποίησης του Fe, ακόμη και στην περίπτωση που το pH αυξάνει. Σημειώνεται ότι το δείγμα SAR είναι ελεύθερο από ασβεστίτη και έτσι η το pH στο δείγμα αυτό παραμένει σε χαμηλές τιμές και ίσως αυτό το γεγονός σε συνδυασμό με την έλλειψη ανθρακικών ιόντων να διατηρεί τη διαλυτοποίηση του Fe σε υψηλές τιμές.



Σχήμα 6. Μεταβολή pH του κατσίγαρου στον οποίο προστέθηκε ποσότητα εδάφους.

Πίνακας 6. Μεταβολή στο pH και στις συγκεντρώσεις των Ca, Fe στον κατσίγαρο, μετά από ανάμειξή του με έδαφος

Sample	pH	Ca(ppm)	Fe(ppm)
Κατσίγαρος	5,1	99	6,1
VAS_1	6	706,2	51,2
VAS_3	6,1	738,9	15,1
VAS_7	5,2	921,3	38,2
VAS_{28}	6,3	2897,2	78,9
PLA_1	5,3	171,8	35,4
PLA_3	5,5	184,7	24,7
PLA_7	4,7	196,8	96,6
PLA_{28}	6,1	217,9	98,5
SAR_1	5,1	548,4	15,4
SAR_3	5,1	634,2	17,4
SAR_7	4,3	658,9	53,2
SAR_{28}	4,4	1788,8	539,1

* Με τους δείκτες 1,3,7,28 φαίνονται οι ημέρες μετά την ανάμειξη του εδάφους με το απόβλητο.

3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη μελέτη της επίδρασης των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων τριών φάσεων σε εδάφη διαφόρου λιθολογίας, προκύπτει ότι:

Ο κατσίγαρος επηρεάζει σημαντικά ιδιότητες των εδαφών, όπως το pH και την ηλεκτρική αγωγιμότητα, αφού, ούτε μετά από 4 μήνες δεν έχουν επανέλθει οι τιμές τους στα αρχικά επίπεδα. Ειδικότερα το pH των ασβεστολιθικών εδαφών επηρεάζεται μέσω της διάσπασης του ασβεστίτη.

Πετρώματα που περιέχουν ιλλίτη (PLA) εμφανίζουν σημαντική προσροφητική ικανότητα έναντι οργανικών ρύπων όπως των φαινολών που περιέχει ο κατσίγαρος. Ανάλογα συμβαίνουν και με πετρώματα που περιέχουν υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια όπως είναι οι διατομίτες (VAS). Σημειώνεται ότι η παρουσία του ιλλίτη επηρεάζει περισσότερο την προσροφητική ικανότητα των εδαφών σε σχέση με το άμορφο κλάσμα των διατομιτικών δειγμάτων.

Η μικρότερη προσροφητική ικανότητα του δείγματος SAR εξηγείται από τη χαμηλή τιμή ιοντοεναλλακτικής ικανότητας. Σημειώνεται ότι τα υψηλά ποσοστά του δείγματος σε μαρμαρυγία (mica), οφείλονται περισσότερο στην παρουσία σερικίτη και λιγότερο στην παρουσία ιλλίτη.

Τα υγρά απόβλητα ελαιουργείων διαλυτοποιούν τον ασβεστίτη που περιέχουν τα πετρώματα, και διασπούν ορυκτά του σιδήρου αυξάνοντας τις συγκεντρώσεις σε CaO και Fe_2O_3 στον κατσίγαρο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Βορεάδου Α, 1993 Υγρά απόβλητα ελαιουργείων-επιπτώσεις στα φυσικά υδάτινα οικοσυστήματα της Κρήτης. *Πρακτικά Διημερίδας για τη Διαχείριση Αποβλήτων των Ελαιουργείων* Σητεία, σελ.8-14

Βουτυράκης Ε. 2003 Έγκριση μελέτης περιβαλλοντικών επιπτώσεων ελαιουργείων, *web page http://www.patris.gr/articles* 16/12/2003

ΙΓΜΕ (1983): Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, κλίμακα 1:500.000, Αθήνα

Μπαλατσούρας Γ. 1997 *Το Ελαιόλαδο* Αθήνα Κεφάλαιο 13 σελ. 595

Σαββίδης Γ. 1994 Απόβλητα ελαιουργείων και υδατοκαλλιέργειες. *Πρακτικά Διημερίδας για τη Διαχείριση Αποβλήτων των Ελαιουργείων* Σητεία 42-46

Cabrera F. 1996 Land Treatment of Olive Oil Mill Wastewater. International *Biodeterioration & Biodegradation* 215-225

GendebienA. 2001 European Communities Survey of Wastes Spread on Land- Final Report Luxembourg Office of the Official Publication of the European Communities, 34-35

Gutfinger T. 1981 Polyphenols in olive oils *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 966-8

Fiestas Ros De Ursinos J. , Lopez Camino J. 1994 Evaluacion de la experiencia de las plantas prototipo de depuracion de alpechines en la cuenca del rio Gualdalquivir. *Πρακτικά Διημερίδας για τη Διαχείριση Αποβλήτων των Ελαιουργείων* Σητεία 102-124

Paredes M. J., Moreno E., Ramos-Cormenzana A. and Martinaz J. 1987 Characteristics of soil after pollution with wastewater from olive oil extraction plants. *Chemosphere*, 16,7,1557-1564

Ramos-Cormenzana A. , Juarez-Jimenez B. & Garcia-Pareja M.P. 1996 Antimicrobial Activity of Olive Mill Wastewater (Alpechin) and Biotransformed Olive Oil Mill Wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation* 283-290

Ryan D & Robards K. 1998 Phenolic compounds in olives. *Analyst*, 123, 31R-44R

Sierra J. , Marti E. , Montserrat G. , Cruanas R. , Garau M.A. 2001 Characterisation and evolution of a soil affected by olive oil mill wastewater disposal. *The Science of a Total Environment*, 279, 207-214

Tardioli S. , Bannet E. , Santori E. 1997 Species-specific selection on soil fungal population after olive mill wastewater treatment. *Chemosphere*, 32, 2329-2336

Tsimidou M. , Papadopoulos G. , Boskou D. 1992 Phenolic compounds and stability of virgin olive oil- Part I. *Food Chemistry* 45, 141-144

ABSTRACT

BEARING REACTION OF OLIVE OIL MILL WASTEWATER IN VARIOUS LITHOLOGY ROCKS

Perdikatsis B.[1] , Manoutsoglou E.[2] , Spartali N.[1] , Moraetis D.[1] , & Pentari D.[1]

[1] *Labaratory of Inorganic and Organic Geochemistry, Department of Mineral Resources Engineering, Technical University of Crete, vperdik@mred.tuc.gr, mihalisb@cha.forthnet.gr, moraetis@mred.tuc.gr, pentari@mred.tuc.gr*

[2] *Division of Mining Technology - Geology, Department of Mineral Resources Engineering, Technical University of Crete, emanout@mred.tuc.gr*

The olive oil production countries are currently faced with the major problem of dealing with olive oil mill wastewater. Effective treatment of these organic liquid wastes (katsigaros) has not been proposed yet. The common practice followed the last fifteen years in the island of Crete includes the creation of open wastewater evaporation ponds. The present work studies the sorption of organic agents, more specifically the phenolic compounds, in various lithology rocks. Three different samples were tested including Neogene marl-calcareous marl from Platania/Kissamou (PLA) area, schistolithic rock from Sarakina/Selinou (SAR) area and Neogene marl-siliceous (diatomite) marl successions from Basilies/Heraklion (VAS). The organic liquid wastes affect differently the pH and electrical conductivity from the studied rocks with different mineralogical composition. Rocks

containing Illite show a significant adsorption of the phenolic compounds. Similar behavior is observed for the Neogene marl-siliceous (diatomite) samples, while the schistolithic rock show the lowest adsorption. The katsigaros dissolve the calcite and iron minerals and increases the CaO and Fe_2O_3 in the liquid waste.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

Η ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΑΣΒΕΣΤΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

Τριανταφύλλου Γ. και Μανούτσογλου Ε.
Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης. 731 33 Χανιά, gtriant@mred.tuc.gr, emanout@mred.tuc.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η άσβεστος είναι ένα προϊόν με πάρα πολλές χρήσεις. Οι κυριότερες περιλαμβάνουν τη χρήση ασβέστου στη μεταλλουργία, στην παραγωγή χαρτιού, γυαλιού, χρωμάτων και ζάχαρης, στον κλάδο των κατασκευών και σε περιβαλλοντικές εφαρμογές. Στην εργασία αυτή γίνεται περιγραφή των σημαντικότερων χρήσεων της ασβέστου σε διεργασίες σχετικές με την προστασία του περιβάλλοντος. Το περιβάλλον αποτελεί τον τομέα διάθεσης των προϊόντων της βιομηχανίας παραγωγής ασβέστου με τις πιο σημαντικές προοπτικές ανάπτυξης. Η επεξεργασία του πόσιμου νερού, η επεξεργασία των αστικών λυμάτων, η συμβολή στην εξουδετέρωση όξινων απορροών και η αποθείωση των καπναερίων αποτελούν τις κυριότερες περιβαλλοντικές εφαρμογές της ασβέστου. Εκτιμάται πως η ολοένα αυξανόμενη ζήτηση προϊόντων και τεχνολογιών φιλικών προς το περιβάλλον την επόμενη δεκαετία, θα έχει ως συνέπεια την αύξηση της παραγωγής της ασβέστου, ιδιαίτερα μετά και από την εφαρμογή των διαφόρων νομοθεσιών για το περιβάλλον τόσο σε εθνικό, όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο όρος "άσβεστος" αποτελεί συμβατική ονομασία των προϊόντων της πύρωσης και της μετέπειτα κατεργασίας ανθρακικών πετρωμάτων όπως ασβεστόλιθοι, δολομίτες και μάρμαρα. Χρησιμοποιείται κυρίως για να περιγράψει το οξείδιο του ασβεστίου, ή άνυδρη άσβεστος (CaO), που προκύπτει από τη θερμική διάσπαση σε θερμοκρασίες πάνω από τους 900 °C ανθρακικών πετρωμάτων, υψηλής περιεκτικότητας σε ανθρακικό ασβέστιο (συνήθως πάνω από 97%). Σε αυτό το χαρακτηριστικό στηρίζεται η βιομηχανία της άσβεστου, χρησιμοποιώντας τη διεργασία που γενικά είναι γνωστή ως «ασβεστοποίηση». Καθορισμένη χημικά με μοριακά βάρη η αντίδραση ασβεστοποίησης, για ανθρακικά πετρώματα υψηλής περιεκτικότητας σε ανθρακικό ασβέστιο δίνεται παρακάτω:

$$CaCO_3\ (100) + \text{θερμότητα} \rightarrow CaO\ (56) + CO_2\ (44) \uparrow \qquad (1)$$

Η άσβεστος αντιδρά ραγδαία με το νερό, απελευθερώνοντας θερμότητα και δίνει υδράσβεστο, $[Ca(OH)_2]$. Η ενυδάτωση της ασβέστου είναι μια αμφίδρομη αντίδραση που περιγράφεται από την ακόλουθη χημική εξίσωση:

$$CaO + H_2O \leftrightarrow Ca(OH)_2 + \text{θερμότητα} \uparrow \qquad (2)$$

Υπάρχουν ωστόσο και οι μορφές της ασβέστου που προκύπτουν από την κατεργασία δολομιτικών ασβεστολίθων. Αυτές περιλαμβάνουν τη δολομιτική άσβεστο ($CaO \bullet MgO$), την δολομιτική υδράσβεστο τύπου N $[Ca(OH)_2 \bullet MgO]$ και S $[Ca(OH)_2 \bullet Mg(OH)_2]$ (Boynton, 1980). Στην παρούσα εργασία γίνεται αναφορά στις περιβαλλοντικές χρήσεις της ασβέστου που προκύπτει από την κατεργασία ασβεστολιθικών κυρίως πετρωμάτων, μιας και αυτός ο τύπος χρησιμοποιείται σε μεγαλύτερη κλίμακα (Miller 2002).

Οι απαιτήσεις για την ποιότητα του ασβεστόλιθου που προορίζεται για την παραγωγή άνυδρης ασβέστου, εξαρτώνται από την προβλεπόμενη χρήση και συνδέονται με τη χημική σύσταση, την ενεργότητα και την κοκκομετρία της τελευταίας. Αυτοί οι παράγοντες συνδέονται με (Christidis et al. 2001, Καντηράνης 2001):

α) τη χημική και ορυκτολογική σύσταση και τις φυσικές ιδιότητες της πρώτης ύλης,

β) το μέγεθος και τη μορφή των κόκκων της πρώτης ύλης,

γ) το είδος του κλιβάνου στον οποίο ψήνεται ο ασβεστόλιθος και

δ) το είδος και την ποσότητα του καυσίμου.

Η πύρωση ασβεστολιθικών πετρωμάτων πολύ υψηλής καθαρότητας (με περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο πάνω από 98.5%), έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή υψηλού-Ca ασβέστου. Διάκριση γίνεται επίσης και όταν το προϊόν προέρχεται από την πύρωση της ασβεστολιθικής πρώτης ύλης σε υψηλές ή χαμηλές θερμοκρασίες. Στην πρώτη περίπτωση (έψηση σε υψηλές θερμοκρασίας) η παραγόμενη άσβεστος χαρακτηρίζεται από υψηλή πυκνότητα και χαμηλή δραστικότητα, ενώ στη δεύτερη από υψηλό πορώδες και υψηλή δραστικότητα (Triantafyllou et al. 2003, Καντηράνης 2001).

Τόσο η άσβεστος όσο και η υδράσβεστος έχουν πολύ σημαντικές χρήσεις και ευρεία κατανάλωση. Χρησιμοποιούνται ευρύτατα στις κατασκευές – οικοδομική (κονιάματα, πλίνθοι, σκυροδέματα), στην οδοποιία, στη μεταλλουργία, τη χημική βιομηχανία, στη παραγωγή ζάχαρης, χαρτιού και γυαλιού και στην επεξεργασία τροφίμων. Επίσης στη βιομηχανία ελαστικών και χρωμάτων, στη παρασκευή πολφών γεωτρήσεων και σε πλήθος εφαρμογών που έχουν σχέση με το περιβάλλον, οι κυριότεροι από τους οποίους αναπτύσσονται πιο αναλυτικά στη συνέχεια.

Οι Η.Π.Α μαζί με την Κίνα και κατά δεύτερο λόγο τη Ρωσία αποτελούν τις χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή, αλλά και κατανάλωση των προϊόντων της βιομηχανίας ασβέστου παγκοσμίως. Την τελευταία πενταετία η παγκόσμια παραγωγή όσο αφορά το οξείδιο του ασβεστίου, την υδράσβεστο και τη δολομιτική άσβεστο κυμαίνεται στους 116 εκατομμύρια μετρικούς τόνους, με το οξείδιο του ασβεστίου να καταλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό. Την ίδια περίοδο ο μέσος όρος της τιμής των παραπάνω προϊόντων διαμορφώθηκε στα 62,30 δολάρια ανά μετρικό τόνο, κατατάσσοντας τα προϊόντα αυτά στη κατηγορία αυτών με σημαντική προστιθέντη αξία (Amey & Hilliard 2002).

Για το 2002 τα γενικά στατιστικά στοιχεία απορρόφησης της παραγωγής ήταν: 35% για χρήσεις στη μεταλλουργία και πιο ειδικά στην παραγωγή χάλυβα, 28% για περιβαλλοντικές χρήσεις, 24% ως χημική ουσία σε βιομηχανικές εφαρμογές, 12% για κατασκευαστικούς σκοπούς και μόλις 1% στη βιομηχανία πυρίμαχων υλικών (Miller 2002).

Ειδικότερα στις Η.Π.Α τη προηγούμενη δεκαετία οι τομείς των κατασκευών και του περιβάλλοντος παρουσίασαν τη μεγαλύτερη αύξηση κατανάλωσης προϊόντων ασβέστου, με τον δεύτερο σε ποσοστό 27.5%. Το μεγαλύτερο κομμάτι του τομέα περιβάλλοντος καταλαμβάνει η χρήση ασβέστου στην αποθείωση των καπναερίων, όπου η αύξηση ήταν μεγαλύτερη (74.4% για το ίδιο διάστημα), (Harris 2000).

2 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΣΒΕΣΤΟΥ

2.1 Επεξεργασία νερού (Αποσκλήρυνση – Μικροβιακός καθαρισμός)

Η ποιότητα του νερού που προορίζεται για ύδρευση επηρεάζεται κυρίως από δυο παράγοντες. Την σκληρότητα και την παρουσία παθογόνων μικροοργανισμών. Η σκληρότητα διακρίνεται σε παροδική και μόνιμη. Η παροδική σκληρότητα οφείλεται στα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου $[Ca(HCO_3)_2]$ και του μαγνησίου $[Mg(HCO_3)_2]$. Η διαδικασία της απομάκρυνσης της σκληρότητας από το νερό ονομάζεται αποσκλήρυνση του νερού. Η σκληρότητα εκφράζεται με βάση την αντιστοιχία σε ανθρακικό ασβέστιο, των περιεχομένων αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου. Τούτο σημαίνει ότι αρχικά βρίσκεται η περιεκτικότητα του νερού σε ιόντα ασβεστίου (Ca^+) και μαγνησίου (Mg^+) και κατόπιν υπολογίζεται, ποια ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου αντιστοιχεί στις ποσότητες που υπολογίστηκαν (Montgomery 1985).

Στην αποσκλήρυνση του νερού η λειτουργία της ασβέστου έγκειται στην απομάκρυνση της παροδικής σκληρότητας. Όταν υφίσταται μόνο παροδική σκληρότητα, τότε η άσβεστος χρησιμοποιείται από μόνη της. Ωστόσο, συνήθως είναι παρούσα και η μόνιμη σκληρότητα και σε αυτές τις περιπτώσεις ενδείκνυται η διαδικασία αποσκλήρυνσης με τη χρήση ασβέστου και ανθρακικού νατρίου. Το ανθρακικό νάτριο χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση της μόνιμης σκληρότητας. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε πολλές εγκαταστάσεις το ανθρακικό νάτριο αντικαθίσταται από ζεόλιθο, αφού το ακατέργαστο υλικό που χρησιμοποιείται για την αναγέννηση του ζεόλιθου (που είναι το αλάτι), είναι πολύ πιο οικονομικό. Η διαδικασία αυτή συναντάται στη βιβλιογραφία με τον όρο «*split lime – zeolite treatment*» (Boynton 1980).

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα όταν προστίθεται άσβεστος σε νερά που χαρακτηρίζονται «σκληρά», είναι οι εξής:

$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O$ (3)

$Mg(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow MgCO_3 + CaCO_3 + 2H_2O$ (4)

Από την επεξεργασία του νερού με άσβεστο, παράγεται σε μεγάλες ποσότητες ένα αδιάλυτο καθίζημα που είναι επιδεκτικό στο φιλτράρισμα, το ανθρακικό ασβέστιο. Στις μεγάλες εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού ο όγκος του αδιάλυτου μέσου είναι τέτοιος που αρκετές φορές παρουσιάζονται προβλήματα διάθεσής του. Επειδή αυτή η ουσία είναι πλούσια σε ασβέστιο, χρησιμοποιείται πολλές φορές από αγρότες για εμπλουτισμό των καλλιεργήσιμων εδαφών. Βιομηχανικές μονάδες και μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, χρησιμοποιούν επίσης το ανωτέρω παραγόμενο ανθρακικό ασβέστιο στις διαδικασίες ουδετεροποίησης των αποβλήτων τους (Bergman 1995).

Η ποσότητα προσθήκης ασβέστου στο νερό για τη διαδικασία της αποσκλήρυνσης κυμαίνεται μεταξύ 150 – 450 mg/l, ταπεινώνοντας έτσι την ολική σκληρότητα σε επίπεδα που κυμαίνονται στα 50 – 100 mg/l, εκπεφρασμένη σε συγκέντρωση $CaCO_3$. Προσθέτοντας περίσσεια ασβέστου σε δεξαμενές κατακράτησης για χρονικό διάστημα από 24 έως 48 ώρες, είναι πιθανό, σε συνδυασμό με την ελάττωση της σκληρότητας, να επιτύχουμε και τον καθαρισμό του νερού από διάφορα παθογόνα βακτήρια και ενώσεις. Έχει αποδειχθεί ότι η υψηλή τιμή του pH, περίπου 11+, που παράγεται από την προσθήκη ασβέστου θανατώνει τους περισσότερους τύπους βακτηρίων.

Σημαντικός αριθμός εργασιών αναφέρει τη συμβολή της ασβέστου στην εξάλειψη των παθογόνων μικροοργανισμών. Η προσθήκη ασβέστου μειώνει το παθογόνο μικροβιακό φορτίο τόσο με τις υψηλές τιμές του pH που μπορούν να επιτευχθούν, όσο και με την αύξηση της θερμοκρασίας που μπορεί να φτάσει μέχρι και τους 80 °C, από τη σβέση της άνυδρης ασβέστου (Viero et al. 2002). Σε περιοχές του τρίτου κόσμου είναι συνήθης η προσθήκη ασβέστου στο νερό σε περιπτώσεις μολυσματικής νόσου ηπατίτιδας, με στόχο την αποφυγή εξάπλωσης της επιδημίας. Μετά την παρακράτηση αυτών των οργανισμών, το νερό ενανθρακώνεται με CO_2 κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα την καθίζηση περίσσειας ασβέστου και την ελάττωση της τιμής του pH μεταξύ 8 και 9 (Khawaji et al. 2002).

2.2 Επεξεργασία λυμάτων

Τα νερά επηρεάζονται από ρύπους που καταλήγουν σε αυτά υπό μορφή απορριμμάτων ή λυμάτων, καθώς και από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους που φτάνουν άμεσα ή έμμεσα σε αυτά. Μέχρι σήμερα έχουν δοκιμασθεί με διαφορετικό βαθμό επιτυχίας διάφορες τεχνικές, με τις οποίες αντιμετωπίζεται ο καθαρισμός των λυμάτων. Οι τεχνικές αυτές στοχεύουν στην απομάκρυνση των επιβαρυντικών και επιβλαβών στοιχείων, τα οποία διακρίνονται στις εξής κύριες ομάδες: αιωρούμενα στερεά, οργανικές ουσίες, φωσφορικές ενώσεις, ενώσεις του αζώτου, παθογόνοι μικροοργανισμοί, άλατα και βαρέα μέταλλα. Οι παράμετροι, που επιβαρύνουν και υποβαθμίζουν την ποιότητα του νερού των αστικών λυμάτων, διαχωρίζονται σε φυσικές (οσμές, θολότητα κ.λ.π.), χημικές (αζωτούχες μεγαλομοριακές ενώσεις που εύκολα διασπώνται σε αμινοξέα, λιπαρά και αρωματικά οξέα, H_2S και ενώσεις θείου και φωσφόρου) και μικροβιολογικές (π.χ. σαλμονέλα, δονάκιο της χολέρας, διάφοροι ιοί όπως ηπατίτιδα, καθώς και εντερικά παράσιτα), (Tsimas et al. 1998).

Πολύ πριν την εξέλιξη των μεθόδων βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων, η άσβεστος χρησιμοποιείτο στην εξουδετέρωση της δυσοσμίας των λυμάτων. Για μακρύ χρονικό διάστημα η χημική επεξεργασία λυμάτων με άσβεστο εφαρμόσθηκε ως μία αξιόπιστη εναλλακτική λύση του βιολογικού καθαρισμού. Η εμπειρική αντιμετώπιση παρόμοιας φύσεως προβλημάτων με άσβεστο έχει σήμερα τεκμηριωθεί με πολλές δημοσιεύσεις και ανακοινώσεις σε διεθνή συνέδρια (Rossouw 1985). Η χρήση της ασβέστου είτε με τη μορφή του οξειδίου, είτε του υδροξειδίου του ασβεστίου, επιφέρει σε όλα τα στάδια ενός βιολογικού καθαρισμού, τόσο πριν τη συμπύκνωση των υγρών λυμάτων όσο και στην παραγόμενη λάσπη, εντυπωσιακά αποτελέσματα. Τούτο βασίζεται στη χημική της συμπεριφορά και πιο συγκεκριμένα στο ότι αυτή (Boyd 1982):

- Συντελεί στην κατακρήμνιση πολλών ρύπων (όπως φωσφορικά άλατα και βαρέα μέταλλα), οι οποίοι συμπαρασύρονται με τον τρόπο αυτό στη λάσπη.
- Δρα ως ένα πολύ καλό κροκιδωτικό συντελώντας με τον τρόπο αυτό στον εγκλωβισμό αιωρούμενων ρύπων προς ταχέως καθιζάνοντα στερεά, των οποίων η απομάκρυνση είναι ευχερής.

- Παρέχει τη δυνατότητα ρυθμίσεως του pH.
- Εξουδετερώνει την οξύτητα των λυμάτων.
- Αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τη μείωση της οσμής και των παθογόνων οργανισμών.

Οι Schmid & McKinney (1985), εξήγαγαν το συμπέρασμα ότι με την προσθήκη 150 mg CaO ανά λίτρο ανεπεξέργαστων λυμάτων, επιτυγχάνεται απομάκρυνση 80% του φωσφόρου, 60% του BOD και 90% των αιωρούμενων στερεών. Ο κυριότερος αντικειμενικός σκοπός της χημικής επεξεργασίας των λυμάτων είναι η ανάγκη της απαλλαγής από τις φωσφορικές ενώσεις, ώστε να αποφευχθεί ο ευτροφισμός. Η αντίδραση, που δείχνει τη σχετική δράση της ασβέστου στα ακατέργαστα λύματα, είναι η εξής:

$$5Ca^{2+} + 3H_2PO_4^- + 7OH^- \rightarrow Ca_5OH(PO_4)_3 + 6H_2O \qquad (5)$$

Κατά τον πρωτογενή καθαρισμό και με προσθήκη ασβέστου στα προσαγόμενα λύματα για επίτευξη pH ίσο με 10 τα BOD και COD δύνανται να μειωθούν κατά 60% σύμφωνα με τον Bernhoff (1974), σε σχέση με το 30-35% που μειώνονται, όταν χρησιμοποιηθούν άλλες τεχνικές. Εξάλλου, η προσθήκη ασβέστου αποκλειστικά ή σε συνδυασμό με χλωριούχο σίδηρο καθιστά δυνατή την αφυδάτωση των πυκνόρρευστων ιλύων και υποβοηθείται με τον τρόπο αυτό η διήθηση της λάσπης, που προκύπτει από την επεξεργασία των λυμάτων, ενώ παράλληλα παράγεται ένα προϊόν με επαρκώς υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά, ώστε να είναι δυνατή η μεταφορά τους σε σχετικά μεγάλες αποστάσεις για τελική διάθεση.

Όσο αφορά τους παθογόνους μικροοργανισμούς που περιέχει η λάσπη, η επίδραση της χρήσης ασβέστου είναι θετική. Η αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από 70 °C ή/και η παράλληλη αύξηση του pH >12 που συνεπάγεται η χρήση ασβέστου, είναι δυνατόν να προκαλέσει σημαντική καταστροφή παρασίτων. Ειδικότερα, οι Malone & May (1987) αναφέρουν ότι σε pH =12,5 χρησιμοποιώντας ως μέσο σταθεροποίησης της λάσπης άσβεστο, διαπίστωσαν καταστροφή του ανθεκτικού στο περιβάλλον κοπρανώδους προελεύσεως στρεπτόκοκκου. Στην ίδια εργασία γίνεται ιδιαίτερη μνεία για τα πλεονεκτήματα της χρήσης ασβέστου στη λάσπη, η οποία μπορεί εν συνεχεία να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό πρόσθετο.

Οι Tsimas et al. (1998), μελέτησαν την συμβολή της ασβέστου στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων στο Κέντρο ελέγχου της Ψυτάλλειας. Με δείγματα που προέρχονταν από το Κέντρο Λυμάτων, πραγματοποιήθηκε προσθήκη ασβέστου και υδρασβέστου στα προσαγόμενα λύματα, στα ύδατα που απορρίπτονται στη θάλασσα μετά τον καθαρισμό που υφίστανται, καθώς και στη λάσπη που προκύπτει. Οι έλεγχοι δεν περιελάμβαναν μόνο χημικούς ρύπους, αλλά επεκτάθηκαν σε μια σειρά μικροβιολογικών προσδιορισμών. Σε όλες τις περιπτώσεις, η προσθήκη ασβέστου δεικνύει θεαματική μείωση τόσο των χημικών ρύπων όσο και των παθογόνων μικροοργανισμών. Ειδικότερα για τη λάσπη, που προκύπτει μετά την εφαρμογή οποιασδήποτε μεθοδολογίας για την επεξεργασία των λυμάτων, αποδεικνύεται ότι η προσθήκη CaO είχε θετικότερα αποτελέσματα: α) λόγω των θερμοκρασιών που αναπτύσσονται κατά τη σβέση του οξειδίου του ασβεστίου και συντείνουν στην περαιτέρω μείωση των παθογόνων οργανισμών και β) λόγω της κοκκώδους μορφής που παίρνει το υλικό, το οποίο μπορεί πλέον να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό.

2.3 Εξουδετέρωση οξέων

Η μεταλλευτική, η μεταλλουργική και γενικά η βιομηχανική δραστηριότητα επιβαρύνουν σημαντικά το περιβάλλον. Μία από τις πιο σημαντικές επιπτώσεις των δραστηριοτήτων αυτών είναι η δημιουργία όξινων αποβλήτων τα οποία ρυπαίνουν μεγάλες εκτάσεις εδαφών και επιφανειακά / υπόγεια υδατικά συστήματα. Η όξινη απορροή χαρακτηρίζεται από εξαιρετικά χαμηλές τιμές pH και υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων βαρέων και τοξικών μετάλλων, όπως επίσης και θειϊκών ιόντων. Το φαινόμενο της όξινης απορροής έχει λάβει πολύ μεγάλες διαστάσεις και αποτελεί το κυριότερο ίσως περιβαλλοντικό πρόβλημα, που πηγάζει από την εκμετάλλευση μεταλλείων μικτών θειούχων, ανθρακωρυχείων και λιγνιτωρυχείων, καθώς επίσης από την μεταλλουργική επεξεργασία μεταλλευμάτων, που αποτελούν την κυριότερη πηγή παραγωγής μετάλλων όπως ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος (Κομνίτσας & Ξενίδης 2001, Φιλιππίδης 2002).

Η εξουδετέρωση, ή ουδετεροποίηση της όξινης απορροής έχει ως πρωταρχικό στόχο την αύξηση του pH, χρησιμοποιώντας μια αλκαλική ουσία. Η ανθρακική σόδα, το υδροξείδιο του μαγνησίου, η καυστική σόδα και η άσβεστος είναι τα κυριότερα μέσα που χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση της όξινης απορροής. Η άσβεστος χρησιμοποιείται στην ουδετεροποίηση του θειικού οξέος και

στην κατακρήμνιση των αλάτων του σιδήρου από τα απόβλητα της μεταλλουργίας και της χαλυβουργίας. Στις εγκαταστάσεις επιμεταλλώσεων, καταναλώνεται για την εξουδετέρωση και κατακρήμνιση των τοξικών κυανιούχων αλάτων, των οξέων του χρωμίου και του χαλκού από τα απόβλητα.

Στις περισσότερες από τις προαναφερθείσες χρήσεις και κυρίως στην επεξεργασία της όξινης απορροής θειούχων μεταλλευμάτων, χρησιμοποιείται είτε άσβεστος (άνυδρη ή υδράσβεστος) υψηλής καθαρότητας, είτε δολομιτική άσβεστος ή ανθρακικό ασβέστιο με το τελευταίο να παρουσιάζει αρκετά χαμηλότερη ικανότητα εξουδετέρωσης. Σε αρκετές περιπτώσεις έχει αναφερθεί η χρήση και άλλων μέσων εξουδετέρωσης. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι η καυστική (NaOH) και η ανθρακική σόδα (Na_2CO_3). Ο προσδιορισμός του πιο αποτελεσματικού, αλλά και οικονομικού από τα παραπάνω μέσα είναι μια διαδικασία που εξαρτάται κυρίως από παράγοντες όπως (National Lime Association 1995):

- Το κόστος του μέσου, ανά τόνο του προς εξουδετέρωση υλικού.
- Το απαιτούμενο ποσοστό σε αλκάλια, ανά τόνο του προς εξουδετέρωση υλικού.
- Την ικανότητα αντίδρασης του μέσου και το χρόνο αυτής.
- Τον όγκο και την τελική διάθεση των αποβλήτων.

Η σύγκριση της ασβέστου με τα υπόλοιπα αντιδραστήρια την κατατάσσει ως το πιο οικονομικό υλικό και αυτό που εξυπηρετεί καλύτερα τις απαιτήσεις σε αλκάλια. Επίσης πολύ σημαντική παράμετρος είναι τόσο η μικρή τιμή του συνόλου των διαλυμένων στερεών, όσο και ο μικρός όγκος των παραγόμενων μετά την διαδικασία ουδετεροποίησης προϊόντων, που προκύπτουν από τη χρήση ασβέστου. Η άσβεστος υστερεί μόνο ως προς το χρόνο της αντίδρασης με τα διάφορα οξέα, όπου εκεί υπερισχύει η καυστική σόδα.

2.4 Αποθείωση των καπναερίων

Ο σπουδαιότερος ρόλος της ασβέστου στην προστασία του περιβάλλοντος και πιο ειδικά στην ελάττωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, είναι η δυνατότητα αποθείωσης αεριωδών εκπομπών που προέρχονται από την καύση γαιανθράκων, αλλά και προϊόντων του πετρελαίου με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο. Η συμβολή της ασβέστου έγκειται στη δυνατότητα απομάκρυνσης των επιβλαβών για το περιβάλλον όξινων αερίων του SO_2, αλλά και δευτερευόντως του HCl από τα αέρια των καπναγωγών.

Το κομμάτι αυτό της αγοράς προϊόντων ασβέστου για την προστασία του περιβάλλοντος είναι ιδιαίτερα ανεπτυγμένο στις Η.Π.Α, λόγω και της νομοθεσίας για την προστασία της ατμόσφαιρας από τις εκπομπές ρύπων (Clean Air Act) που στις αρχές της δεκαετίας του 1990 εκτόξευσε στα ύψη την κατανάλωση ασβέστου με την ανάπτυξη της τεχνικής της αποθείωσης των καπναερίων. Στην Ευρώπη η τεχνική δεν είναι τόσο ευρέως διαδεδομένη, αλλά εκτιμάται πως μέχρι το 2010 η κατανάλωση ασβέστου θα προσεγγίσει επίπεδα αντίστοιχα με αυτά της Αμερικάνικης αγοράς (Johnson 2003).

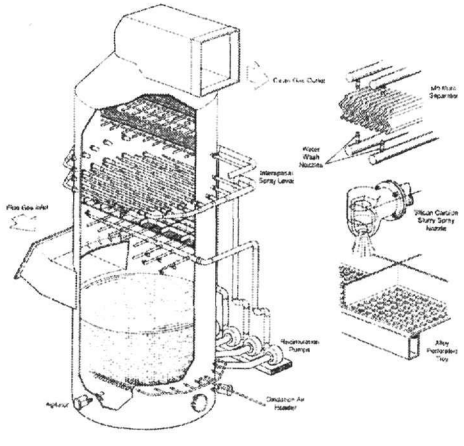
Στα πρώτα στάδια εφαρμογής της μεθόδου χρησιμοποιήθηκε λειοτριβημένος ασβεστόλιθος. Η άσβεστος είναι ωστόσο χημικά πιο ενεργή από τον ασβεστόλιθο και απαιτεί μικρότερο εξοπλισμό. Η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης SO_2 χρησιμοποιώντας για τον καθαρισμό άσβεστο, κυμαίνεται μεταξύ 95 έως 99%, ενώ το ποσοστό απομάκρυνσης των ρύπων χρησιμοποιώντας ασβεστόλιθο είναι σημαντικά μικρότερο (Willis 2002).

Υπάρχουν δυο κύριες μέθοδοι για την αποθείωση των καπναερίων. Η άνυδρη και η ένυδρη. Η ένυδρη μέθοδος καθαρισμού είναι παγκοσμίως πιο διαδεδομένη. Σε σύνολο 678 συστημάτων αποθείωσης καπναερίων σε όλο τον κόσμο, το 79% αυτών χρησιμοποιούν την ένυδρη μέθοδο καθαρισμού με άσβεστο. Το 18% των μονάδων λειτουργούν με τη άνυδρη (ξηρή) μέθοδο καθαρισμού, και το υπόλοιπο μικρό ποσοστό χρησιμοποιεί άλλες διαδικασίες απορρόφησης των αερίων (IEA Coal Research 1988). Στην ένυδρη τεχνική η αποθείωση επιτυγχάνεται με την επαναλαμβανόμενη κυκλοφορία ενός υδαρούς διαλύματος ασβέστου ή ασβεστόλιθου ή και των δύο μαζί, σε ένα πύργο (δοχείο – σιλό) απορρόφησης, κάτι που έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη επαφή με τα καπναέρια. Τα προς καθαρισμό αέρια εισχωρούν στη βάση του πύργου και κινούνται ανοδικά διαμέσου των σταγονιδίων του υδαρούς διαλύματος που ψεκάζεται μέσα στον πύργο (Σχ. 1). Το SO_2 απορροφάται από το διάλυμα και στη συνέχεια κατακρημνίζεται ως υγρό $CaSO_3$, ενώ το καθαρισμένο αέριο εξέρχεται από την κορυφή του πύργου. Το άλας αυτό μπορεί να μετατραπεί σε γύψο ($CaSO_4$), η οποία μπορεί ως παραπροϊόν της διαδικασίας, να χρησιμοποιηθεί στη τσιμεντοβιομηχανία ή σε α-

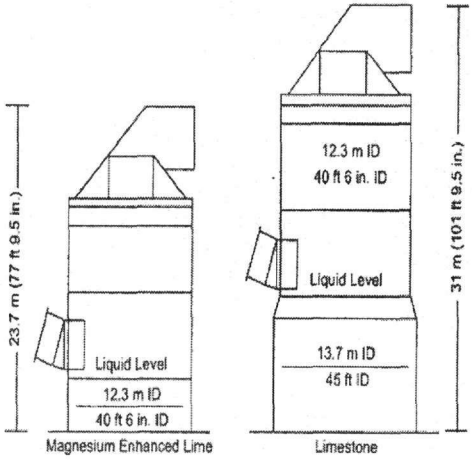
γροτικές καλλιέργειες σαν βελτιωτικό του εδάφους. Στη τεχνική αυτή που χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στην αποθείωση καυσίμων υψηλής περιεκτικότητας σε θείο, η άσβεστος ενισχύεται σε ένα ποσοστό 3 έως 5% και από δολομιτική άσβεστο (MgO). Με τον τρόπο αυτό, αυξάνεται η αλκαλικότητα, άρα και η ικανότητα απομάκρυνσης του SO_2.

Υπάρχει μια διαμάχη ως προς την επιλογή της χρήσης ασβεστόλιθου ή ασβέστου στην τεχνική του ένυδρου καθαρισμού των καπναερίων. Η χαμηλότερη αξία του ασβεστόλιθου έναντι της ασβέστου αποτελεί ένα κριτήριο. Ωστόσο, ο κυριότερος λόγος για τη χρησιμοποίηση ασβεστόλιθου ως μέσο καθαρισμού είναι άλλος. Στα συστήματα αυτά η εισαγωγή αέρα στο διάλυμα μπορεί να οδηγήσει σε οξείδωση σε ποσοστό μέχρι και 100% του $CaSO_3$ σε $CaSO_4$. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται σε μεγάλο ποσοστό η δημιουργία επικαθήσεων αλάτων στα συστήματα καθαρισμού και ταυτόχρονα παράγεται ένα ομοιογενές διάλυμα που αφυδατώνεται πιο εύκολα (Nolan 2000). Η μέθοδος αυτή απαντάται στη βιβλιογραφία με τον όρο LSFO (Limestone Forced Oxidation).

Από την άλλη πλευρά όμως η χρήση της ασβέστου παρουσιάζει μεγαλύτερα πλεονεκτήματα. Τα συστήματα αυτά, ειδικά με τη χρήση και ποσοστού δολομιτικής ασβέστου, (Magnesium Enhanced Lime, systems), επιτυγχάνουν αποθείωση των καπναερίων σε ποσοστό μέχρι και 98%, ακόμα και σε γαιάνθρακες που περιέχουν 3 έως 4% θείο. Με τη χρήση ασβεστόλιθου το ποσοστό αποθείωσης δε ξεπερνά το 95%. Επίσης, τόσο το μέγεθος του εξοπλισμού (πύργοι καθαρισμού – Σχ. 2) όσο και της ποσότητας του προστιθέμενου διαλύματος, είναι στην περίπτωση της ασβέστου πολύ μικρότερο. Τυπικά, αναφέρεται πως για ένα κυβικό μέτρο αερίου καταναλώνεται ποσότητα 3 με 5 λίτρων διαλύματος ασβέστου και 15 λίτρων διαλύματος με ασβεστόλιθο αντίστοιχα. Η σύγκριση είναι προφανής και αντισταθμίζει σε μεγάλο ποσοστό τη διαφορά τιμής μεταξύ των δυο προϊόντων. Επίσης, η κατανάλωση ενέργειας είναι πολύ μικρότερη στην περίπτωση της ασβέστου, αφού τα συστήματα ασβέστου καταναλώνουν ποσοστό 0.8 – 1.3% από την παραγόμενη ενέργεια των ηλεκτρικών σταθμών, ενώ η χρήση ασβεστόλιθου απαιτεί κατανάλωση που φτάνει και 2.5%. Ακόμη και η γύψος που παράγεται από τις μονάδες που χρησιμοποιούν άσβεστο, είναι πιο καθαρή (σε ποσοστό 97 – 99%) από εκείνη που προκύπτει από τη χρήση ασβεστόλιθου. Γίνεται λοιπόν αντιληπτό, πως τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι πιο πολλά, αφού εξασφαλίζει μεγαλύτερη απόδοση άρα και πιο καθαρή ατμόσφαιρα σε περιοχές που είναι ήδη βεβαρημένες.



Σχήμα 1. Σχηματική απόδοση διάταξης που περιλαμβάνει τα βασικά εξαρτήματα από τα οποία απαρτίζεται ένας πύργος αποθείωσης καπναερίων. Πηγή: (Nolan, 2000).



Σχήμα 2. Διαστάσεις των πύργων καθαρισμού που χρησιμοποιούν άσβεστο και ασβεστόλιθο σε μια μονάδα παραγωγής ενέργειας. Πηγή: (Nolan, 2000).

3 ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα προϊόντα της βιομηχανίας ασβέστου βρίσκουν πολλές εφαρμογές στην προστασία του περιβάλλοντος. Οι χρήσεις στην επεξεργασία του πόσιμου νερού, των αστικών λυμάτων, στην εξουδετέρωση της οξύτητας και τη μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης με την αποθείωση των καπναερίων αναδεικνύουν το υλικό αυτό σε ένα εξαιρετικά αποτελεσματικό μέσο στην αντιμετώπιση της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Τα προϊόντα της βιομηχανίας παραγωγής ασβέστου που προορίζονται για περιβαλλοντικές εφαρμογές χαρακτηρίζονται από την υψηλή δραστικότητα και καθαρότητά τους. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται όχι μόνο την ανάγκη για επιλογή των κατάλληλων πρώτων υλών, αλλά και τον προσεκτικό σχεδιασμό του συστήματος παραγωγής με ταυτόχρονο έλεγχο όλων των παραγόντων που το επηρεάζουν.

Η άσβεστος είναι ένα προϊόν που στον ελληνικό χώρο είναι συνδεδεμένο με υλικά χαμηλής προστιθέμενης αξίας. Αυτό έχει προκύψει από πολλούς παράγοντες. Σε μια χώρα με ευρέως διαδεδομένα ανθρακικά πετρώματα, η κάλυψη των παραδοσιακών αναγκών, κυρίως της οικοδομικής δραστηριότητας, δεν οδήγησε στην παραγωγή αυτού του προϊόντος από μεγάλες βιομηχανικές μονάδες, οι οποίες θα είχαν την δυνατότητα προσθετικά να διαφοροποιήσουν τα αρχικά προϊόντα και να δημιουργήσουν νέα, υψηλότερης προστιθέμενης αξίας. Όπως συνήθως έχει γίνει και με την πλειονότητα των φυσικών πόρων, οι ανάγκες τις αγοράς διαμορφώνουν όχι μόνο τις τιμές, αλλά και την αναγκαιότητα ύπαρξης νέων προϊόντων.

Στις Ελληνίδες Οροσειρές είναι πολλές δεκάδες οι θέσεις εξόρυξης ανθρακικών πετρωμάτων. Είναι επίσης ακόμη περισσότερες οι θέσεις ύπαρξης ανθρακικών πετρωμάτων, που δεν ενδείκνυνται για έναν συγκεκριμένο τύπο εκμετάλλευσης (π. χ. λατομείο). Αυτό βέβαια δεν αποκλείει την δυνατότητα αξιοποίησης τους όταν πληρούν όλες εκείνες τις προϋποθέσεις που θα το καθιστούσαν «κοίτασμα». Είναι γνωστό ότι έχουν ήδη δρομολογηθεί και υλοποιούνται δεσμεύσεις που αφορούν το περιβάλλον σε παγκόσμιο, ευρωπαϊκό και εθνικό επίπεδο. Σε αυτά τα πλαίσια, ο περιορισμός ατμοσφαιρικών ρύπων κατέχει την πρώτη θέση. Όπως περιγράφηκε, η άσβεστος είναι ένα προϊόν του οποίου η προστιθέμενη αξία αυξάνει συναρτήσει της ενεργότητάς της, που και αυτή με την σειρά της εξαρτάται άμεσα κυρίως από την καθαρότητα του αρχικού υλικού τροφοδοσίας. Ενώ η αναζήτηση μαρμάρων σχεδόν μονοπωλεί την έρευνα στην περιοχή των ανθρακικών, ο τομέας εξόρυξης ανθρακικών για βιομηχανική παραγωγή ασβέστου υψηλής καθαρότητας, για χρήση του σε περιβαλλοντικές εφαρμογές, μπορεί να αποτελέσει τον μελλοντικό δυναμικό ανταγωνιστή του χώρου.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Καντηράνης Ν. 2001. Μελέτη ασβεστοποίησης των κρυσταλλικών ασβεστόλιθων Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας. Διδακτορική διατριβή, Α.Π.Θ., 196 σελ.

Κομνίτσας Κ. & Ξενίδης Α. 2001. Όξινη Απορροή Μεταλλείων. Δημιουργία – Επιπτώσεις και Τεχνικές Αντιμετώπισης σε Μεταλλεία Μικτών Θειούχων. Τεχν. Χρον. Επιστ. Έκδ. ΤΕΕ, V, τεύχ. 1&2 2001.

Φιλιππίδης Α. 2002. Εφαρμοσμένη και περιβαλλοντική γεωχημεία. Υπηρ. Δημοσ. Α.Π.Θ., 121 σελ.

Amey E.B. & Hilliard H.E. 2002. Precious metals in March 2002: U.S. Geological Survey Minerals Industry Surveys, June, 10 p.

Boyd A.K. 1988. Sludge treatment before chamber filter presses, Boston, U.S.A, Umwelt, (20) 533 – 535pp.

Boynton R. S. 1980. Chemistry and Technology of Limestone, 2nd ed. N. York, Wiley & Sons.

Bergman R.A. 1995. Membrane softening versus lime softening in Florida: A cost comparison update. Desalination 102 (1995) 11 –24.

Christidis G., Triantafyllou G. & Markopoulos T. 2001. Evaluation of an Upper Cretaceous limestone from the area of Arta for lime production. Bull. Geol. Soc. Greece, 34, 1169 – 1175pp.

Harris P. 2000. North America's lime industry reviewed, Industrial Minerals, January 2000.

IEA Coal Research, Coal Power 3, London, United Kingdom (1998).

Johnson P. 2003. Lime, toxic crusader, Industrial Minerals, Issue 427, 60 – 62pp.

Khawaji A.D. & Wie J.M. Potabilization of desalinated water at Madinat Yanbu Al-Sinaiyah. Desalination vol. 98, Issues 1-3, 1994, pp. 135 – 146.

Malone K. & May P. 1987. Use of lime in the design of landfills for waste disposal, ASTM Spec. Tech. Publ., 42 – 51 pp.

Miller M. 2002. Lime, Ch. in Minerals Commodity Summaries, annual. U.S Geological Survey Publications.

National Lime Association, Acid Neutralization with Lime, Bulletin No. 216, 1995.
Nolan P. 2000. Flue Gas Desulfurization Technologies for Coal – Fired Power Plants, Coal – Tech 2000 International Conference.
Oates J.A.H. 1998. Lime and Limestone - Chemistry and Technology, production and Uses, Weinem, Germany, Wiley – VCH, 1- 10pp, 455pp.
Schmid L.A. & McKlnney R.E. 1985. Waste water treatment. J. Environmental Eng., 111(4), pp. 460 – 471.
Rossouw M. 1985. Lime in Wastewater and sewage sludge, Schriftenr. Inst. Wasserversorg. Hochsch. Darmstadt.
Tsimas S. Velonakis E.N., & Leontzakos M. 1998. Study of use of lime in wastewater treatment plants. The case of Psittalia. Tech. Chron. Sci. J. TCG, V, No 1- 2.
Triantafyllou G., Christidis G. & Markopoulos Th. 2003. Influence of porosity and grain size of carbonate rocks in the reactivity of lime. Mineral Exploration and Sustainable Development, Eliopoulos et al. (eds), Rotterdam, ISBN 90 77017771.
Viero A.F, Mazzarollo A.C.R., Wada K. & Tessaro I.C. 2002. Removal of hardness and COD from retanning treated effluent by membrane process. Desalination 149 (2002) 145 – 149.

ABSTRACT

THE USE OF LIME IN THE TREATMENT OF ENVIRNOMENTAL PROBLEMS

Triantafyllou G and Manutsoglu E.
Laboratory of Petrology and Economic Geology, Dpt. Of Mineral Resources Engineering, Technical University of Crete, 731 33, Chania, gtriant@mred.tuc.gr, emanout@mred.tuc.gr

Lime is a product with several uses. The most important are in metallurgy, in the manufacture of paper, glass, paints and sugar, for construction and environmental uses. At the present study the contribution of lime in the protection of environment is described. The lime industry product constitutes a significant segment of the environment industry with future prospects of growth. The treatment of municipal potable water, the treatment of urban sewages, the contribution in the neutralisation of acid industrial discharges and the flue gas desulfurization, constitute the main environmental applications of the lime industry products. It is appreciated that the continuously increasing demand of products and technologies friendly to the environment over the next decade will have as a consequence the increase of lime production, particularly after the increasing application of stricter environmental legislation in national, as well as in global level.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ORGANIC POLLUTANTS IN THE INDUSTRIAL AREA EAST OF KAVALA, NORTHERN GREECE

A. Grigoriadou[1], A. Georgakopoulos[1], J. Schwarzbauer[2], A. Kassoli-Fournaraki[1], A. Filippidis[1] and G. Papastergios[1]

[1] *Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geolofy, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24, Thessaloniki, Greece, agrigo@geo.auth.gr, ageorgak@geo.auth.gr*

[2] *Institute of Geology and Geochemistry of Petroleum and Coal, Aachen University, Germany, schwarzbauer@lek.rwth-aachen.de*

ABSTRACT

The occurrence and distribution of organic pollutants were studied at in an industrial area situated at the coastal zone east of Kavala, Northeastern Greece. The study focused especially on the area, where the oil facilities of Kavala Oil Co. are located. Three surface water samples were collected and investigated by means of non-target screening analyses to evaluate the level of organic pollution, as well as to reveal molecular markers representing the industrial emissions. The analytical procedure included a sequential extraction of the samples, GC-FID as well as GC/MS analyses (Franke et al., 1995). In the three water samples halogenated compounds, technical additives and synthetic fragrances, phosphates, phthalates, benzothiazoles, esters, ketones, phenols, ethers and PAH's were detected. Quantitative analyses of selected pollutants were additionally performed. Source-specific marker compounds were identified and used to trace different types of emissions throughout the affected environment.

1 INTRODUCTION

The Prinos-Kavala sedimentary basin, located in the northern arc of the Aegean Sea, is, up to now, the most important hydrocarbon province in Greece (Georgakopoulos et al., 1995). Three hydrocarbon reservoirs, the Prinos and Prinos-North Oil Fields and the South Kavala Gas Field, have been developed offshore, and operation facilities for producing, treating, pipelining, processing, sulfur treating, storing and shipping of the hydrocarbons are constructed and placed in the Gulf of Kavala. Principal areas for location of the facilities are the Prinos and Prinos – North Oil Fields, the South Kavala Gas Field, a mainland site near Kavala, and pipelines right-of-way (R.O.W.) between these sites. The mainland site located approximately 13 km east of Kavala has a useable area of over 16 ha. It accommodates a crude oil treatment facility, sulfur and natural gas liquids (N.G.L.) extraction facilities and storage for these products (Georgakopoulos, 1992; Speel, 1982). The mainland facilities are connected by submarine pipelines to the production treatment platforms and to a conventional spread mooring for shipment of crude oil by tankers. The operating function of the mainland site near Kavala is the final processing of the oil and gas streams from the Prinos Production Treatment Platform into hydrocarbon liquids, elemental sulfur and natural gas to meet sales specifications.

The petroleum and petrochemical industries keep society supplied with large amounts of energy and organic chemicals, and like any other major industrial organizations they have an impact on the environment. In addition to the more known effects of accidental spills on the sea, the routine activities of coastal oil facilities could contribute to environmental damaging (Shell Group Co., 1983; Reis, 1996). Many different potential pollutants (organic and inorganic) can be transferred to the environment from the petroleum installations. These industrial activities, also introduce severe changes in the regional landscape, drainage system, and infrastructures. Additionally, they generate significant volumes of solid and liquid wastes (Reis, 1996). The environmental importance of these features is a consequence mainly of the quality and quantity of the emissions. These waste

discharges can also introduce severe changes in the water and soil quality. The main economic activities of the area investigated are agriculture, fisheries, aquaculture, marble quarrying, oil production and refinery, trade and tourism (Euroconsultants, 2001). Furthermore, this area is characterized by intense maritime activities and is of enormous tourist interest.

In summary, the aim of our investigation included:

1. The identification of several organic pollutants in the area around Kavala Oil facilities.
2. The evaluation of their spatial distribution within the area investigated.
3. The quantitation of selected organic pollutants.
4. A linkage of qualitative and quantitative data of specific compounds with their usage, their risk for human health and their environmental concern.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Samples

Sampling was performed in different distances from the main emission point (as illustrated in Fig. 1). Two surface water samples (KP_{w2} and KP_{w4}) have been taken directly from a canal in front of the Kavala Oil Co, in which liquid wastes were discarded. One further surface water sample was located in a swale, in which the uncontrolled discarding of solid waste was obvious (KP_{w1}). The samples were collected in dark glass flasks that were filled free of air bubbles. The glass flasks were washed before the sampling with tap water, ultra pure water and acetone. The collected samples were stored in dark at temperatures of approx. 4°C and were extracted within two weeks.

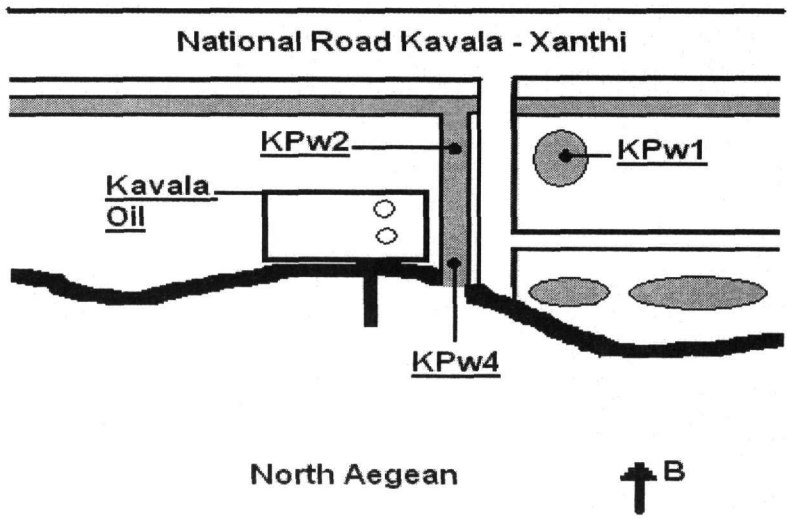


Figure 1. Sampling locations in the area of Kavala Oil Co. facilities.

2.2 Extraction and fractionation

A sequential liquid/liquid extraction procedure was applied to approximately 1L of the water samples using the solvents dichloromethane and dichloromethane after acidification to pH 2. Each extraction step was carried out in separating funnel with 50mL solvent. The second extraction was applied to the pre-extracted water samples after addition of 2mL of concentrated hydrochloric acid that was pre-cleaned by intense extraction with *n*-hexane. Subsequently, the organic layers were separately dried by filtration over 1g of granulated anhydrous sodium sulfate and 50μL of an internal standard solution containing 5,08ngμL^{-1} of anthracene was added. Prior to gas chromatographic and gas chromatographic – mass spectrometric analyses the extracts were reduced to final volume of approximately 50μL by rotary avaporation at room temperature. Acidic compounds in the second extract were methylated with diazomethane. The analytical procedure is illustrated in Fig. 2.

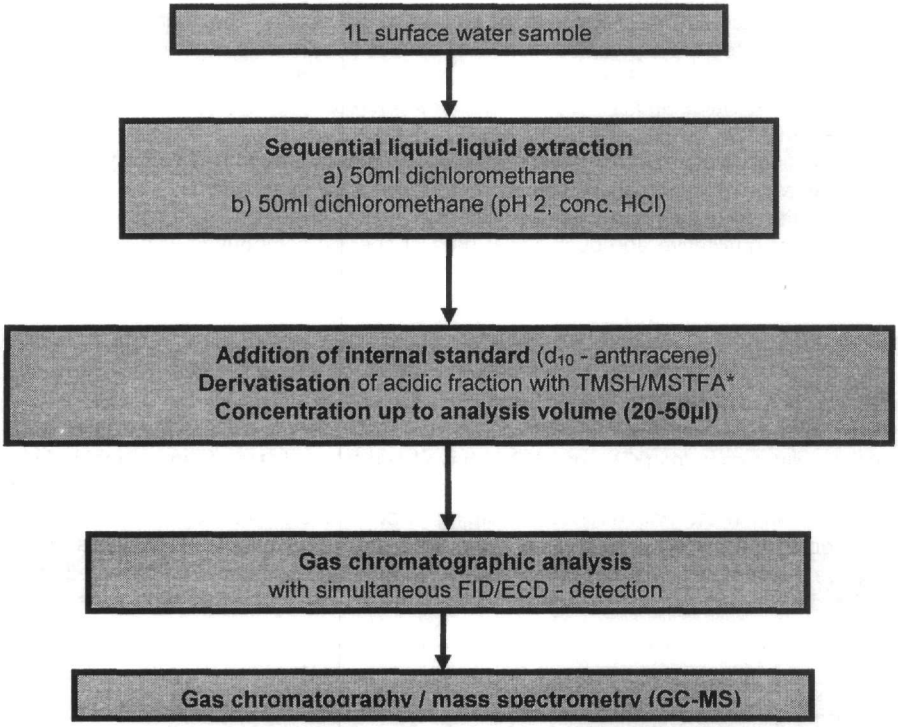


Fig. 2. Analytical procedure used for nontarget-screening analyses of surface water samples.
* TMSH/MSTFA: Trimethyl-sulfonium-hydroxide/N-methyl-N-(trimethylsilyl)-trifluoro-acetamide.

2.3 Gas chromatographic/mass spectrometric analyses

Gas chromatographic analysis was carried out on a GC6000 gas chromatograph (Carlo Erba, Vega Series 2) equipped with a 30m x 0.25mm i.d. x 0.25µm film DB1 fused silica capillary column. Chromatographic conditions were: 1µL split/splitless injection at 60°C, splitless time 60s, 3 min hold, then programmed at $3°Cmin^{-1}$ to 300°C. Hydrogen carrier gas velocity was 40cm/s. GC/MS analyses were performed on a Finnigan Trace MS, Thermo Quest linked to a Carlo Erba, HRGC 5160 gas chromatograph, which was equipped with a 25m x 0.22mm i.d. x 0.25µm film BPX5 column. Chromatographic conditions were: 1µL split/splitless injection at 60°C, splitless time 60s, 3 min hold, then programmed at $3°Cmin^{-1}$ to 300°C. Helium carrier gas velocity was 2ml/min. The mass spectrometer was operated in electron impact ionization mode (EI^+, 70eV) at a source temperature of 200°C, a scanning from 35-500amu at a rate of 1s/decade, and an inter-scan time of 0.1s.

2.4 Identification of organic compounds

Identification of individual compounds was based on the comparison of EI^+ - mass spectra and gas chromatographic retention times with those of reference compounds. First evidence of identification derived from comparison of mass spectra with mass spectral databases (NIST / EPA / NIH Mass Spectral Library NIST98, Wiley / NBS Registry of Mass Spectral Data, 7th Ed., electronic versions). For correction of inaccuracies of injection time, the retention times of the internal standard compound were used.

2.5 Quantitative analyses

Quantitative data of selected target compounds were obtained by integration of specific ion chromatograms extracted from the TIC. Injection volume and sample volume inaccuracies were corrected by using d_{10}-anthracene (*m/z* 188) as a surrogate standard. An external four-point-calibration curve generated from a mixture of reference compounds was used for quantification. The detection limit was approximately $1 ngL^{-1}$. No attempts were made to quantify components at concentrations less $10 ng\mu L^{-1}$.

3 RESULTS AND DISCUSSION

Qualitative analyses of the three water samples derived from the coastal area near Kavala Oil Co. facilities revealed a wide variety of organic substances, which were attributed to the groups of technical additives and metabolites, halogenated compounds, phosphates, phthalates, benzothiazoles, esters, polycyclic aromatic hydrocarbons, alcohols, phenols and ethers (Table 1). Several of these compounds are known contaminants of surface and waste waters as well as corresponding sediments (Franke et al., 1995; Schwarzbauer et al., 2002; Ricking et al., 2003; Labunska et al., 2000; Oros et al., 2002).

Table 1. Organic compounds identified in surface water samples near Kavala Oil Co facilities.

	KPw1	KPw2	KPw4
Halogenated compounds			
1,2,3 Trichloropropene	+		
Tribromomethane (Bromoform)			++
Technical additives and metabolites			
Carbamodithioic acid diethylmethyl ester (Disulfiram)	+	++	++
Carbamodithioic acid dimethylmethyl ester		+	0
1-(Hydroxycyclohexyl)phenylketone (Irgacure 184)	++	++	+
2,4,7,9-Tetramethyl-5-decine-4,7-diol (Surfynol)	++	+	+
2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexene-1,4-dione (4-Oxoisophorone)	+	0	+
Phosphates			
Tris(chloropropyl)phosphate (PCF), (2 isomers)	++	0	
Tris(2-chloroethyl)phosphate	+		
Tri-n-butylphosphate	0	+	0
Benzothiazoles			
Benzothiazole	++	0	
2-(Methylthio)benzothiazol	+		
2(3H)-Benzothiazone	+		
Ester			
Hexanedioic acid dibutyl ester (Di-*iso*-butyl adipate)	++	++	+
Hexanedioic acid bis(2-ethylhexyl) ester			++
2-Ethylhexanoic acid 2-hydroxypropyl ester	++	++	++
2,4,4-Trimethylpentan-1,3-dioldi-*iso*-butyrate	+	++	+
Isopropylmyristate		0	0
Ketones			
2,6-Di-*tert*-butyl-4-hydroxy-4-methyl-2,5-cyclohexadien-1-one	++	+	++
Phenoles and ethers			
2,4-Di-*tert*-butylphenol		+	0
3-*tert*-Butyl-4-hydroxyanisol	++	+	+
Polycyclic aromatic hydrocarbons			
Naphthalene			0
Phthalates			
Di-iso-butylphthalate	++	+	+
Di-n-butylphthalate	+	++	++
Butylphenylphthalate		+	++

0 = low concentrations as compared to the internal standard
+ = similar concentrations as compared to the internal standard
++ = high concentrations as compared to the internal standard

Several compounds were pre-selected for quantitative analyses (Table 2). The selection was focused on the availability and source specificity of the compounds. In the following we present and discuss all compounds identified with respect to their source specificity.

Table 2.Quantitative data of selected contaminants in surface water samples near Kavala Oil Co facilities (ng/L).

	KPw1	KPw2	KPw4
Halogenated compounds			
Tribromomethane (Bromoform)			98400
Technical additives and metabolites			
1-(Hydroxycyclohexyl)phenylketone (Irgacure 184)	1700	2100	400
2,4,7,9-Tetramethyl-5-decine-4,7-diol (Surfynol)	460	120	150
2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexene-1,4-dione (4-Oxoisophorone)	110	39	78
Phosphates			
Tris(chloropropyl)phosphate (PCF), (2 isomers)	1650	30	
Benzothiazoles			
Benzothiazole	690	50	
2-(Methylthio)benzothiazol	1300		
Ester			
Hexanedioic acid dibutyl ester (Di-*iso*-butyl adipate)	1200	670	120
Hexanedioic acid bis(2-ethylhexyl) ester			490
Isopropylmyristate		55	17
Phenoles and ethers			
3-*tert*-Butyl-4-hydroxyanisol	690	140	98
Polycyclic aromatic hydrocarbons			
Naphthalene			32
Phthalates			
Di-iso-butylphthalate	950	150	67
Di-n-butylphthalate	640	2000	1500
Butylphenylphthalate		83	660

3.1 Kavala Oil Co. specific compounds

Several organic compounds representing anthropogenic contamination were identified in the surface water sample KP_{w4} taken in front of Kavala Oil facilities. Due to their limited spatial distribution, they might characterize Kavala Oil waste discharges. This point source emission was reflected in particular by industrial markers including halogenated compounds, PAHs, as well as plasticizers.

In the present study bromoform was detected at a concentration of 98.4 μg/L. Small amounts of tribromomethane (bromoform) can be formed naturally by plants in the oceans. But most of the bromoform detected especially in the terrestrial and coastal environment is introduced anthropogenically, as by-product of chlorine based drinking water production. Additionally, bromoform was used in the past as solvent, flame retardant, or synthesis material, but nowadays it is used mainly as laboratory reagent. Interestingly, bromoform was also detected formerly as a contaminant from oil facilities (N.P.D.E.S., 2003). In water, this chemical will evaporate to the air and/or be broken down slowly by bacteria and it does not build up in the food chain. Several recorded cases indicate that high doses affect the central nervous system causing unconsciousness, loss of reflexes, shallow breathing, erratic heart rate, and respiratory failure. Milder cases resulted in rapid breathing, constricted pupils, and tremors. There is evidence that ingestion of bromoform causes intestinal cancer in rats, but the International Agency for Research on Cancer (IARC) stated that the human carcinogenicity of bromoform is not classifiable. The Environmental Protection Agency (EPA) has set a Maximum Contaminant Level (MCL) of 1μg/L for bromoform that occur in chlorinated drinking water (A.T.S.D.R., 1990). It has to be noted, that our results exceeded this value by a factor of approx. 100.

Naphthalene is a well-known organic contaminant, which was identified in sample KP_{w4} and determined at a concentration of 32ng/L. It belongs to the group of the high hazardous compounds for the human being (E.C.L., 1996). It is found naturally in fossil fuels, and as pyrolytic product e.g. of tobacco, fuels and wood. The major commercial use of naphthalene is the technical synthesis of

polyvinyl chloride plasticizers (PVC). Additionally, it is used as constituent of moth repellents and toilet deodorant blocks as well as paints additive. Naphthalene is also detected as a contaminant from oil facilities and also commonly found in heavy fuels, such as diesel (N.P.D.E.S., 2003).

Exclusively in sample KP_{w4}, we determined hexanedioic acid bis(2-ethylhexyl) ester [bis(2-ethylhexyl) adipate] at a concentration of 490 ng/L. It is a liquid of low volatility, widely used as a plasticizer in flexible poly(vinyl chloride) products (notably food films), and further plastics as well as in a number of other minor applications, such as lubricants and cosmetics (bath oils, eye shadow, cologne, foundations, etc.). It is also known as a contaminant derived from oil facilities (Spectrum, 2003). However, food is the major source for human uptake of this plasticizer as a result of migration from poly(vinyl chloride) packaging, particularly, into fatty foods such as cheese and meat. Additionally, it is released into the environment during its manufacture and distribution, during PVC blending operations and from commercial and consumer use of finished product sand subsequent emissions from waste deposit. As a result, concentrations of 130 ng/L and 35 ng/L were detected in Mississippi River water, collected from Lake Itasca, Minnesota (source of the river), and from New Orleans, LA, respectively (Spectrum, 2003).

3.2 Specific compounds

Another group of contaminants, identified in higher concentrations exclusively in sample KP_{w1}, represent another source of pollution. The pollution in this specific point is probably due to the uncontrolled discarding of solid wastes in the area. A wide variety of anthropogenic substances including 1,2,3-trichloropropene, benzothiazoles, 2,4-di-*tert*-butylphenol and phosphates were detected.

1,2,3-trichloropropene is a halogenated compound, which is toxic, corrosive, and can readily absorbed through skin (Sigma-Aldrich, 2003). This compound is referred as a byproduct formed during epichlorohydrin synthesis. Epichlorohydrin is mainly used for the manufacture of glycerine and unmodified epoxy resins. It is also used in the manufacture of elastomers, glycidil ethers, cross-linked food starch, wet strength resins for the paper industry, water-treatment resins, surfactants, ion-exchange resins, plasticizers, dyestuffs, pharmaceutical products, oil emulsifiers, lubricants, and adhesives. It may also be used as a solvent for resins, gums, cellulose, esters, paints, and lacquers, and as a stabilizer in chlorine-containing substances such as rubber, pesticide formulations, and solvents (Strizhakova et al., 2000). Hence, the widespread use of epichlorhydrin might also cause the emission of its technical byproduct 1,2,3-trichloropropene.

Tris(chloropropyl)phosphates (2 isomers) (Fyrol PCF) appeared in the samples KP_{w1} and KP_{w2}, in the first one at a concentration of 1650ng/L and in the second one at a concentration of 30ng/L. It is a common xenobiotic, used as PVC plasticizer and as component in fertilizers, additive in nitro-based paint, hydraulic fluids, gasoline and as flame-retardants. It may also be used in thermoset and thermoplastic materials as well as for textile finishes. However, it is not recommended either for direct application to, or use in, formulations which will be applied to fabrics intended for apparel uses (Saeger et all., 1979). Tris(2-chloroethyl)phosphate, mainly used as a flame retardant appeared only in sample KP_{w1}. Also tris-*n*-butylphospate, a common plasticizer, occurred only in this sample (Table 1).

Benzothiazole appeared in samples KP_{w1} (690ng/L) and KP_{w2} (50ng/L). It is the major leachate compound of automobile tires (Suwanchaichinda et al., 2002). Biotranformation by fungies forms 2-(methylthio)benzothiazole, but this compound is also a byproduct of rubber production processes (Kind et al., 2000). 2-(methylthio)benzothiazole also appeared exclusively in the sample KP_{w1} with a high concentration of 1300 ng/L. Both benzothiazoles are associated with automobile tire residues and exhausts. Therefore, their occurrence can be attributed mainly to urban runoff from the nearby national road or rubber waste discharge.

2,4-di-*tert*-butylphenol, also was identified in the highest concentration in sample KP_{w2}, is an intermediate for antioxidants and other products (in solid samples of the most frequently used rubber) (O'Malley et all., 1988). It is also known as byproduct from the phenolic hydrolysis (Haider and Karlsson, 2002).

3.3 Non-specific contaminants

The distribution of numerous compounds including technical additives, fragrances, personal care products and plasticizers indicated no source specificity due to their occurrence in all samples investigated.

Phthalates are well-known and ubiquitous pollutants as a result of their persistence and long-range transport. They have been developed in the last century and they are used mainly as plasticizers (P.I.C., 2003). The compounds di-*iso*-butylphthalate and di-*n*-butylphthalate appeared in all samples investigated. The highest concentrations of di-*iso*-butylphthalate and di-*n*-butylphthalate were determined in sample KP_{w1} (950ng/L) and sample KP_{w2} (2000ng/L), respectively. On the contrary, butylphenylphthalate appeared in the samples KP_{w2} (83ng/L) and KP_{w4} (660ng/L). Di-*iso*-butyl adipate occurred in all samples with concentrations between 120 and 1200 ng/L. It is a plasticizer for imparting low temperature flexibility to various polymers, with a good balance of salvation and low temperature properties. Di-*iso*-butyl adipate is also a constituent in fingernail enamel, mail enamel remover, hair spray, adhesives and coatings. It is particularly recommended for plasticizing resinous and polymeric coatings that are intended for direct contact with foodstuffs.

Carbamodithioic acid dimethylmethyl ester was detected in all samples with very high concentrations in samples KP_{w4} and KP_{w2}. It is a component of fungicides, parasiticides and insecticides. The corresponding carbamodithioic acid diethylmethyl ester appeared in two samples (KP_{w2} and KP_{w4}) and is the major metabolite of Thiram. Thiram is a dimethyl dithiocarbamate based compound used as a fungicide to prevent crop damage in the field and to protect harvested crops from deterioration in storage or transport. Thiram is also used as a seed protectant and to protect fruit, vegetable, ornamental, and turf crops from a variety of fungal diseases. In addition, it is used as an animal repellent to protect fruit trees and ornamentals from damage by rabbits, rodents, and deer (Glauser et al., 1993). Thiram is moderate toxic by dermal adsorption. Another major use of thiram is as an accelerator and vulcanization agent in the rubber industry (EX.TOX.NET., 2004).

Additional compounds associated with fragrance and cosmetic products were identified in all water samples. 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decine-4,7-diol, appeared at concentrations between 39 and 110 ng/L. It is a multifunctional surfactant (Surfynol 104). Due to its volatile nature, it evaporates from a system under used conditions. Therefore, it is useful in applications like silicon water and glass cleaning. This compound is also a constituent of perfumes and cosmetics (S.F.S., 2001). Further on, 2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1,4-dione (4-oxoisophorone) is also a constituent of perfumes and cosmetics. It is produced by a direct oxidation of isophorone (Papa et al., 1981). It appeared in all samples in the range between 460ng/L (sample KP_{w1}) and 120ng/L (sample KP_{w2}). 2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexen-1,4-dione has been recently reported as a contaminant in surface sediments (Ricking et al., 2003). 3-*tert*-Butyl-4-hydroxyanisole appears in all samples with highest concentration of 690ng/L in KP_{w1} and lowest in KP_{w4} (98ng/L). This compound is also added to perfumes and cosmetics. It is an antioxidant known to promote renal and bladder carcinogenesis in the rat, although the mechanisms of these effects are unclear (Peters et al., 1996). Isopropyl myristate is widely used in cosmetics, but also as a pesticideand for topical medicinal preparations, where good absorption through the skin is desired.

1-(Hydroxycyclohexyl)phenylketone (trade name: Irgacure 184) is a highly efficient non-yellowing photoinitiator which is used to initiate photopolymerisation of chemically unsaturated pre-polymers – e.g. acrylates – combined with mono- or multifunctional vinyl monomers (S.F.S., 2001). It was determined in all samples between 400ng/L (sample KP_{w4}) and 2100ng/L (sample KP_{w2}).

For the compounds 2(3H)-benzothiazone, 2-ethylhexanoic acid 2-hydroxypropionic acid ester, 2,2,4-trimethylpentan-1,3-dioldi-*iso*-butyrate and 2,6-di-*tert*-butyl-4-hydroxy-4-methyl-2,5-cyclohexadienone, information is very limited and they are rarely reported as environmental contaminants.

4 SUMMARY AND OUTLOOK

A wide variety of organic compounds were determined in surface waters in the area near Kavala Oil facilities by detailed screening analyses. Specific organic markers were isolated and

characterized in terms of their spatial distribution indicating the contribution of emissions derived from different anthropogenic activities.

The disposal of liquid wastes from Kavala Oil facilities is probably the main cause of the presence of a first group of organic pollutants such as tribromomethane, naphthalene, and of hexanedioic acid bis(2-ethylhexyl) ester, all detected exclusively in water sample KP_{w4}.

A second group of contaminants defined different point source pollution. The presence of the compound 1,2,3-trichloropropene as well as phosphate based plasticizers is possibly due to the uncontrolled disposal of solid wastes, plastic and synthetic. The presence of pollutants of the benzothiazole group is possibly caused by surface runoff derived from the nearby Kavala-Xanthi highway.

On the other hand, with respect to the third group as non-specific contaminants, diethyldithiocarbamodithioic acid, dimethyldithiocarbamodithioic acid (both detected as methyl esters), were identified. These compounds are components of fungicides, parasiticides and insecticides. They possibly constitute drainage material from the surrounding agricultural areas.

The compounds di-*iso*-butylphthalate and di-*n*-butylphthalate as well as, adipic acid di-*iso*-butyl ester are also present in all water samples. These compounds, found in large quantities, are probably derived from widespread and uncontrolled solid wastes disposal in the area.

In all water samples we also detected compounds which are constituents of perfume and cosmetics, and probably are emitted by sewage water emissions in the surrounding areas [e.g. (1-hydroxycyclohexyl)phenylketone, 2,4,7,9-tetramethyl-5-decine-4,7-diol, 2,6,6-trimethyl-2-cyclohe--xene-1,4-dione, 3-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole, 4-oxoisophorone].

In summary, this study evaluated specific marker characterizing specific source point emissions in the area where the Kavala Oil facilities are located. In the future, a comprehensive overview on the pollution in the coastal zone of the industrial area of Kavala in terms of pollution level and spatial distribution can be estimated.

REFERENCES

A.T.S.D.R. (1990). Agency for Toxic Substances and Disease Registry (A.T.S.D.R.). Toxicological Profile for Bromoform. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1990. Internet link: http://www.cla.sc.edu/geog/hrl/sctrap/toxfags/chlorodi.htm. [Search: 5/2003].

E.C.L. (1996). European Community Legislation Official Journal of the European Communities, No L 275 (28 Oct 1996). Publication of Annexes A and B to Council Directive 94/55/EC of 21 November 1994.

EUROCONSULTANTS, S.A. (2001). Terra CZM Project: Integrated management plan for the Kavala Prefecture Coastal zone, 53 pp.

EX.TOX.NET. (2004). Extension Toxicology Network. Internet link: http://extoxnet.orst.edu/pips/thiram.htm. [Search: 3/2004]

Franke, S., Hildebrandt, S., Schwarzbauer, J., Link, M., France, W. (1995). Organic compounds as contaminants of the Elbe river and its tributaries. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 353, 39-49.

Georgakopoulos, A. (1992). History, status and future considerations of hydrocarbon exploration in Greece. First Break, 10(11), 413-416.

Georgakopoulos, A., Papaconstantinou, C., Papaioannou, Ch. (1995). Natural gas storage in the South Kavala Field: geological and seismological characteristics. Petroleum Geoscience, 1(2), 129-133.

Glauser, T.A., Nelson, A.N., Zembower, D.E., Lipsky, J.J., Weinshilboum, R.M. (1993). Evidence for catalysis by human liver thio methyltransferase and thiopurine methyltransferase. Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics, 266(1), 23-32.

Kind, T., Vrana, B., Brack, W., Schurmann, G. (2000). Fractionation and chemical analysis of watercourse SPMD extracts. UFG Center for Environmental Research, Brighton. Internet link: http://www.amdis.net/setac2000-Tobias-Kind.pdf. [Search: 5/2003]

Labunska, I., Santillo, D., Johnston, P., Stringer, R., Stephenson, A. (2000). Heavy metals and organic contaminants in the vicinity of the Teshima Island illegal dumpsite, Kagawa Prefecture, Japan. Greenpeace Research Laboratories, Technical note 02/00.

Haider, N., Karlsson, S. (2002). Loss and transformation products of the aromatic antioxidants in MDPE film under long-term exposure to biotic and abiotic conditions. Journal of Applied Polymer Science, 85(5), 974-988.

O'Malley, M.A., Mathias, C.G., Priddy, M., Molina, D., Grote, A.A., Halperin, W.E. (1988). Occupational vitiligo due to unsuspected presence of phenolic antioxidant byproducts in commercial bulk rubber. Journal of Occupational Medicine, 30(6), 512-516.

Oros, D.R., David, N. (2002). Identification and evaluation of Unidentified Organic Contaminants in the San Francisco Estuary. Regional Monitoring Program for Trace Substances Technical Report. SFEI Contribution 45. San Francisco Estuary Institute, Oakland, CA.

Papa, A.J., Sherman, P.D. (1981). In: *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., **13**, 894-941

Peters, M.M, Rivera, M.I., Jones, T.W., Monks, T.J., Lau, S.S. (1996). Glutathione conjugates of tert-butyl-hydroquinone, a metabolite of the urinary tract tumor promoter 3-tert-butyl-hydroxyanisole, are toxic to kidney and bladder. Cancer Research, 56, 1006-1011.

P.I.C. (Phthalate Information Center) (2003). Internet link: http://www.phthalates.org/. [Search: 5/2003]

Reis, J.C. (1996). *Environmental Control in Petroleum Engineering.* Gulf Publishing Company, Houston, 274 pp.

Ricking, M., Schwarzbauer, J., Franke, S. (2003). Molecular markers of anthropogenic activity in sediments of the Havel and Spree rivers (Germany). Water research, 37(11), 2607-2617.

Saeger, V.W., Hicks, O., Kaley, R.G., Michael, P.R., Mieure, J.P., Tucker, E.S. (1979). Environmental fate of selected phosphate esters. Environmental Science and Technology, 13, 840-844.

S.F.S. (2001). Internet link: http://www.cas.org/SCIFINDER/SCHOLAR/index.html. [Search: 5/2003].

Shell Group of Companies (1983). *The Petroleum Handbook.* Elsevier, AE Amsterdam, The Netherlands, 710 pp.

Sigma-Aldrich (2003). Internet link: http://www.sigmaaldrich.com. [Search: 5/2003].

Spectrum (2003). Internet link: http://www.speclab.com/compound/c103231.htm. [Search: 5/2003].

Speel, L. (1982). Development of the Oil and Gas Fields Prinos and South Kavala. Oil-Gas European Magazine, 8(2), 6-12.

Strizhakova, Y.A., Levanova, S.V., Sokolov, A.B., Pechatnikov, M.G., Saed, A. (2000). Liquid-phase chlorination of saturated hydrocarbons in the presence of olefins and initiating systems based thereon. Russian Journal of Organic Chemistry (Translation of Zhurnal Organicheskoi Khimi), 36(5), 645-649.

Suwanchaichinda, C., Brattsten, L.B. (2002). Induction of microsomal cytochrome P450s by tire-leachate compounds, habitat components of *Aedes albopictus* mosquito larvae. Archives of Insect Biochemistry and Physiology, 49, 71-79.

Schwarzbauer, J., Heim, S., Brinker, S., Littke, R. (2002). Occurrence and alteration of organic contaminants in seepage and leakage water from a waste deposit landfill (Germany). Water Research, 36, 2275-2287.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

HEAVY METALS AND TOXIC TRACE ELEMENTS CONTENTS IN SOILS OF SELECTED AREAS OF THE KAVALA PREFECTURE, NORTHERN GREECE

G. Papastergios[1], A. Georgakopoulos[1], J.L. Fernández–Turiel[2], D. Gimeno[3], A. Filippidis[1], A. Kassoli-Fournaraki[1], and A. Grigoriadou[1].

[1] *Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, gpapaste@geo.auth.gr*

[2] *Consejo Superior de Investigaciones Cientificas (CSIC), Institute of Earth Sciences "Jaume Almera", Barcelona, Spain, jlfernandez@ija.csic.es*

[3] *Department of Geochemistry, Petrology and Geological Exploration, University of Barcelona, Spain, domingo@natura.geo.ub.es*

ABSTRACT

In the present study a total of sixteen samples (3 surrounding rocks and 13 uncultivated topsoils) from the industrial zone east of the city of Kavala, Northern Greece, was collected and analyzed for their content in 41 elements. The extraction of the elements was based on the digestion of 0.1 g of each sample with 2 ml HNO_3 and the soil fraction used was the < 200μm. The analytical methods used were ICP-OES for the elements Ca, Mg, K, B, Sr, Fe, Na, Si, S, P, and Al and ICP-MS for the elements Mn, Zn, Cu, Ti, V, Cr, Rb, Ba, Th, La, Ce, As, Sn, Co, Se, Y, Zr, Mo, Cd, Cs, W, Sb, Li, U, Ag, Ni, Hg, Ga, Ge and Pb. The mean element concentrations of the thirteen topsoil samples were compared with the mean values for soil types Fluvisols and Leptosols. The results showed that they are enriched for the elements Ag, As and Pb by 21, 15 and 3 times, respectively. Moreover, the topsoils were compared with the three surrounding rock samples. The results showed that the concentrations of Ca, Mg, K, Fe, Si, S, Al, P Na, B, Ce, Co, Cs, Ga, Ge, Hg, La, Li, Mo, Ni, Rb, Se, Sn, Sr, Th, U and W in the topsoils are mainly influenced by their concentrations in the surrounding rocks. The elements Ag, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Sb, Ti, Y, V, Zn, and Zr are enriched in the topsoils. The enrichment of Ag, As, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Sb, and Zn is mainly due to the widespread presence of PBG sulphides, Mn, Cd, and As in the surrounding mineralizations. The enrichment took place, quite possibly, during the formation of Drama and Nestos basins, during Tertiary, and is possibly being continued until today. However, the human activities that take place in the area are also, at least partially, responsible for this enrichment.

1 INTRODUCTION

Man's impact on the geosphere has been very broad and complex, and often has led to irreversible changes. Natural geological and biological alterations of the earth's surface are generally very slow. On the other hand, man-made or stimulated changes have accumulated extremely quickly in the last decades. These changes disturb the natural balance of the geosphere, which has been formed evolutionarily during a long period of time. These changes most often lead to a degradation of the natural human environment. Although man's impact on the biosphere has been dated from the Neolithic Period, the deterioration of ecosystems due to pollution has become increasingly acute during the latter decades of the 20th century (Kabata-Pendias & Pendias 1992, UN 2002).

Such a case is studied in the present work. The study area is the industrial area of the city of Kavala. It is located at the northeastern part of Greece, approximately 180 km to the east of Thessaloniki and 680 km from Athens and has approximately 150.000 inhabitants. Important geographical features of the wider area are the mountains Pangeo, Lekani, Phalakro and Menikio, as well as the Drama basin and Nestos River. The climate shows central European features with cold winters

and warm summers. The annual average precipitation ranges from 500 to 700 mm. The mean temperature is 4.0°C in January and 24.5 °C in July and the prevailing wind is from the SE (H.N.M.S. 1978, Georgakopoulos et al. 2001)

The Kavala area has a long history; such demonstrate the findings in several important archaeological sites. The visit of Apostle Paul at 49-50 A.C. is one of the most historical events and, in general, the human occupation is notable, through ancient, Roman, Byzantine and contemporary times. Land in the area is mainly used for agricultural, industrial and residential purposes. Several recreational and tourist activities take place along the coastline. Kavala was a major warehousing and export centre for the tobacco-growing districts of northern Greece. East of the town, the Philippi peatland supports among others, maize cultivation. Bee keeping is also important, and local vineyards produce table grapes and table wines (Prefecture of Kavala 2004).

The industrial zone of Kavala city is situated about 10 km to the east of the city. The main industrial activities are the Phosphoric Fertilizers Industry (P.F.I.), the Kavala Oil plant, the "Xifias" Fishery and some medium-size enterprises that exploit and commerce industrial rocks (marbles) (Georgakopoulos et al. 2002). The top quality marble of the area has been traveling all over the world since antiquity. Other activities that take place in the area are the new national highway (Egnatia odos) and the construction of a new port (Philippos B). These activities, although accompanied by some reclamation plans to minimise their environmental impacts, generate significant volumes of solid wastes and air emissions. The environmental importance of these features is consequence mainly of the magnitude of the involved products.

1.1 Geological setting

The study area (Fig. 1) is a part of the Rhodope massif, which mainly consists of: a) gneisses, schists and amphibolites (Permian-Eocene), b) marbles (Permian-Eocene), c) granitic and granodioritic rocks (Cretaceous-Oligocene), d) lacustrine, continental and marine deposits (Mio-Pliocene), e) lacustrine and continental deposits (Pleistocene), and f) alluvial deposits and talus cones (upper Pleistocene-Holocene) (IGME 1973, 1999, Kilias & Mountrakis 1998, Georgakopoulos et al. 2001, Christofides et al. 2001).

2 METHODOLOGY

The methodology used included the following steps: a) careful sampling of the study area, b) preparation of all collected samples for analytical purposes, and c) chemical determination of major and trace elements, by ICP- OES and ICP- MS.

2.1 Sampling

Uncultivated surface soil, very sensible to anthropogenic influences, has been selected for the purposes of the present study. This kind of samples is well suited for gaining information on the long-term impact of trace metals accumulation (Kabata-Pendias & Pendias 1992, Llorens 1996, Ramsey 1997, Fernández-Turiel et al. 2001, Gallego et al. 2002, Self & Soltanpour 2002). A total of thirteen surface soil samples and three surrounding rocks were collected (Fig. 1).

2.2 Sample preparation

The samples were dried in an oven at 40°C (USEPA 1996, Fernández-Turiel et al. 2001, Gallego et al. 2002, Navas & Machín 2002). All the samples were sieved and splitted into three fractions: a) > 1cm, b) 0.2mm – 1cm, and c) < 0.2mm (200μm).), from which the third split was selected for further treatment and analysis. The < 200 μm fraction is usually used due to the fact that the environmental available trace elements mainly remain in this fraction (Tobías et al. 1997, Fernández-Turiel et al. 2001). The > 200 μm fraction is usually made up of rock fragments not related to anthropogenic activities. It is likely that larger particles and rocks would contain, on a weight basis, considerably less contaminant than the smaller ones and, also it is well known that the bioavailability of particles decreases with grain size (Gallego et al. 2002).

The elements of interest were extracted by a leaching procedure using analytical quality nitric acid (HNO_3). The HNO_3 extraction procedure is a very strong acid digestion that will dissolve almost all elements that could become "environmentally available" (Pickering 1986, USEPA 1996, 1998a, Llorens 1996, Walsh et al. 1997, Quevauviller 1998a, 1998b, 2002, Chen & Ma 2001). Analytical

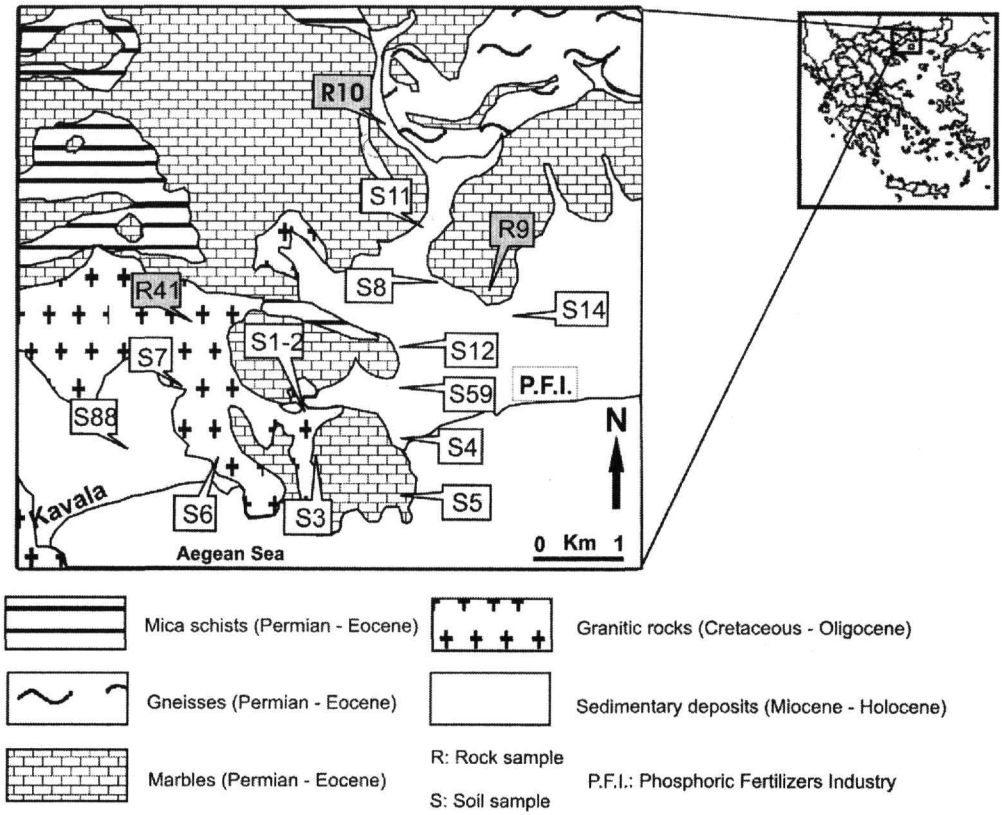


Figure 1. Geology, sampling sites of the study area and location of the Phosphoric Fertilizers Industry.

grade HNO_3 has been selected in order to work with extreme conditions, and maintain, at the same time, the compatibility of the leachate with the input solution in ICP-MS and ICP-OES (direct determination after dilution).

In this study, a split of 0.1g of each sample was placed into 14mm diameter polyethylene tubes. Then, 2ml of HNO_3 were added. All samples were placed in a rotary shaker for 24 h. After the extraction procedure, the solution was filtered (Schleicher & Schmell 5892 white ribbon, ash-less, filter paper circles of 125mm diameter) in 100 ml volume flasks. The volume flasks were made up volume with Milli-Q type purified water of 18.2 MΩ/cm. The final solution was placed in HDPE (high-density polyethylene) bottles, labelled, and stored in dark at 4°C until analysis (such solutions can sustain their trace elements content for several months).

2.3 Analytical methods

In the present case, the geochemical determination has been carried out by means of the combination of a) Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), and b) Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). The analyses were performed at the Faculty of Geology of the University of Barcelona, the SCT – UB (Scientific Technical Services of the University of Barcelona), and IJA – CSIC (Institute of Earth sciences "Jaume Almera" – Spanish Council for Scientific Research), Barcelona (Spain). A PERKIN ELMER OPTIMA 3200RL with a PERKIN ELMER Autosampler AS-90plus was used for the ICP-OES analyses, while a PERKIN ELMER SCIEX ELAN 6000 with a PERKIN ELMER AS-91 automatic sampler was used for the ICP-MS analyses.

2.4 Quality control

In order to check the quality of the results, the same procedure as the samples of the present study was followed by six standards (CANMET SO-1, SO-2, SO-3, SO-4, CANMET NRCC-MESS-2, and NIST SRM 2704), as well as by four duplicates of a randomly selected soil sample. Then, the analytical repeatability, the extraction procedure repeatability, and the extraction procedure recovery were calculated. All three factors gave values that were very satisfying for the majority of the elements. Moreover, to compare the extraction procedure recovery using HNO_3 with other extraction methods, the standard reference material NIST SRM 2704 was used. The recoveries obtained with HNO_3 are similar to those using the method 3051a and the extraction with aqua regia (Chen & Ma 1998, 2001). It can be concluded that the HNO_3 leaching procedure is an excellent alternative for soil environmental studies. It is a fast, simple, and low cost extraction procedure, directly compatible with the most powerful techniques of inorganic analysis (ICP-OES and ICP-MS).

3 RESULTS AND DISCUSSION

From the major elements (Ca, Mg, K, Fe, Na, Si, S, Al, P) the most abundant is Ca with an average concentration of 46.7 g kg^{-1} and the highest being 131.36 g kg^{-1} in sample S88. This was expected since limestone is the dominant type of rock in the study area. The average concentration values for the rest of the major elements are between 0.1 g kg^{-1} (for Na) and 7.31 g kg^{-1} (for Fe). Sulphur has an average concentration of 0.28 g kg^{-1}, Si of 0.31 g kg^{-1}, P of 1.02 g kg^{-1}, K of 2.06 g kg^{-1} Mg of 4.1 g kg^{-1}, and Al of 6.81 g kg^{-1}. The overuse of fertilizers can be responsible for the accumulation of Ca, Mg, Fe, and Al in the topsoils of an area (Wilden et al. 2001). However, this accumulation can only happen temporarily, since these elements can migrate to deeper soil horizons. Caution is needed when the concentrations of Fe and Al are relatively high, because Fe can lead to the release of other elements (e.g. As) and Al could become toxic for plants (Kabata-Pendias & Pendias 1992, Chen et al. 2000). Nevertheless, this is not valid in the present study because Fe is negatively correlated to As (Fig. 2).

The most abundant trace element is Mn with an average concentration of 693.99 mg kg^{-1}. Other trace elements with average concentrations higher than 100 mg kg^{-1} are As, Ba, Mn, and Ti. Boron, Ce, Cr, Cu, La, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Y, and Zn have average concentrations between 10 and 100 mg kg^{-1}, while the rest of the elements (Ag, Cd, Co, Cs, Ga, Ge, Hg, Li, Mo, Sb, Se, Sn, Th, U, W, and Zr) have average concentrations lower than 10 mg kg^{-1} (Tab. 1).

Arsenic shows the highest value with 1634.46 mg kg^{-1} for sample S7. It also has a high average concentration (168.24 mg kg^{-1}). Arsenic is considered to be a class A human carcinogen element in the USA (USEPA 1998b, Chen et al. 2000) and its tolerance concentration limits in topsoils vary from 0,8 – 20 mg kg^{-1} for some states in the USA to 25 – 50 mg kg^{-1} in Canada (Chen, 2001). Lead is another element with a high average value (74.63 mg kg^{-1}) and single observations (e.g. 481.51 mg kg^{-1}). Lead is considered as Hazardous Air Pollutant (HAP) and as the number one element on the "National Priority List" of the USEPA (Cappuyns et al. 2002, USEPA 2003). It is also considered to be toxic to the plants in concentrations exceeding 100 – 500 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). The higher concentrations of Pb and As always occur in the same samples (Fig. 3). Other elements with relatively high average concentration values are Cu (35.19 mg kg^{-1}), and Cr (12.37 mg kg^{-1}). Soils normally contain around 34 mg kg^{-1} Cu (Manta et al. 2002). Non-polluted soils contain less than 0.1 mg kg^{-1} Cr (Abrahim & Parker 2002).

The mean trace element concentrations of the topsoils of the present study were compared with the world average value for soil types Fluvisols and Leptosols (FAO, 1974, Kabata-Pendias & Pendias, 1992). These two types of soils were selected due to the fact that they are the most abundant types of soils in the study area. The enrichment of an element was described by an enrichment factor, which was defined as the ratio of an element concentration in a sample to the world average given by Kabata-Pendias and Pendias (1992). The results showed that the elements Ag, As and Pb are enriched by 21, 15, and 3 times, respectively (Tab. 2).

Moreover, the topsoils were compared with the three surrounding rock samples. According to the enrichment factors calculated, the concentrations of Ca, Mg, K, Fe, Si, S, Al, P Na, B, Ce, Co, Cs, Ga, Ge, Hg, La, Li, Mo, Ni, Rb, Se, Sn, Sr, Th, U, and W in the topsoils are mainly influenced

Table 1. Concentration values for the thirteen soil samples and the three surrounding rock samples of the present study. Major elements (Ca, Mg, K, Fe, Na, Si, S, Al, P) in g kg^{-1} and trace elements in mg kg^{-1}. LOD, Limit of detection.

	Soil samples								
Element	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S11
Ca	5,8	28,2	32,1	62,6	128,8	2,8	16,4	131,4	86,1
Mg	3,6	5,9	5,3	6,2	2,2	1,0	2,5	1,8	1,7
K	1,4	2,1	1,0	2,0	1,3	1,2	0,8	1,5	1,2
Fe	6,6	9,8	4,9	9,3	3,2	2,7	5,3	4,7	3,9
Na	0,3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Si	0,3	0,3	0,4	0,3	0,2	0,4	0,3	0,3	0,5
S	0,2	0,2	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,5	0,4
Al	6,0	7,9	6,7	8,6	4,4	2,8	3,3	5,7	6,3
P	0,6	0,8	0,8	1,0	1,0	0,5	0,6	1,1	0,7
Ag	8,3	0,3	0,3	9,3	0,2	0,1	2,0	1,9	0,6
As	9,3	1,6	48,4	7,3	28,6	6,9	1634,5	126,7	30,8
B	21,0	17,3	16,1	14,3	10,9	8,3	26,6	13,9	23,4
Ba	79,0	122,8	170,3	165,1	101,7	75,8	77,8	99,1	166,3
Cd	0,6	0,3	1,3	0,3	0,9	0,2	1,0	1,2	1,2
Ce	10,9	6,1	34,0	5,5	31,7	15,2	16,8	23,3	33,8
Co	4,8	10,0	11,0	9,6	9,7	4,4	5,8	5,3	7,2
Cr	5,0	15,0	11,6	13,2	11,2	2,2	11,3	9,2	10,9
Cs	1,9	2,3	0,6	2,6	0,5	1,2	0,5	0,3	0,4
Cu	10,1	9,3	97,7	13,2	17,5	11,7	112,4	22,1	22,0
Ga	3,3	4,4	1,7	4,6	1,3	1,2	1,3	1,2	1,4
Ge	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
Hg	0,1	0,1	0,5	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1
La	5,4	2,4	18,4	2,7	17,0	7,3	8,3	12,8	17,5
Li	8,0	11,2	3,6	11,9	2,2	2,0	2,7	1,8	2,3
Mn	396,5	732,7	1391,6	591,4	549,1	278,1	669,6	481,4	636,4
Mo	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
Ni	3,3	8,6	15,2	9,6	26,8	2,9	14,9	13,1	14,9
Pb	15,2	4,8	73,2	12,0	33,8	14,8	481,5	68,1	38,8
Rb	19,0	29,2	6,3	17,6	8,7	17,3	6,2	6,5	6,1
Sb	0,7	0,2	1,0	0,3	0,2	0,2	1,9	0,5	0,3
Se	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1,6	<LOD	<LOD	2,1	1,7
Sn	0,4	0,5	0,4	0,3	0,5	0,5	1,4	0,5	0,4
Sr	5,7	8,1	16,7	19,1	36,6	16,6	19,5	43,9	24,0
Th	4,3	2,9	3,8	1,2	1,9	11,1	5,9	1,8	3,3
Ti	224,7	335,4	21,2	382,8	18,6	44,7	21,6	27,1	15,2
U	0,4	0,3	0,4	0,7	0,3	1,2	1,5	0,4	0,3
V	25,1	39,2	22,5	37,1	19,4	14,8	18,5	14,9	21,6
W	0,7	0,4	8,7	0,5	0,5	0,3	1,2	0,4	0,5
Y	7,9	6,3	25,3	5,7	10,1	6,4	8,7	16,7	19,2
Zn	97,3	62,2	34,1	54,5	30,1	16,8	91,7	35,5	25,0
Zr	0,8	0,2	2,7	0,4	1,9	0,3	3,2	3,1	3,6

Table 1. (continued).

	Soil samples				Surounding rocks		
Element	S12	S14	S59	S88	Limestone	Gneiss	Granite
Ca	32,7	43,4	30,1	6,4	372,2	12,0	2,6
Mg	2,4	2,0	5,6	13,1	3,8	1,9	1,8
K	1,3	0,8	3,1	9,0	<LOD	2,0	1,4
Fe	6,9	5,1	8,1	24,5	0,3	6,5	5,1
Na	0,1	0,6	0,3	<LOD	0,3	<LOD	0,0
Si	0,2	0,2	0,4	0,3	0,1	0,4	0,3
S	0,6	0,2	0,1	0,0	0,7	0,0	0,1
Al	8,4	6,3	6,2	16,0	0,0	3,7	3,2
P	3,5	0,6	0,8	1,4	0,5	1,3	0,6
Ag	0,3	0,6	0,5	<LOD	0,1	0,1	0,3
As	42,5	40,6	207,7	2,3	5,2	0,9	2,3
B	10,2	7,6	2,0	7,4	11,1	20,1	1,1
Ba	165,4	323,8	126,9	260,4	19,5	57,8	41,5
Cd	1,3	0,8	0,8	0,2	0,4	0,1	0,2
Ce	28,9	31,2	11,5	7,3	0,4	2,9	17,8
Co	9,8	7,1	9,5	13,0	4,5	2,8	3,5
Cr	22,2	9,8	31,9	7,0	0,6	5,8	7,8
Cs	1,0	0,8	1,8	11,6	0,0	0,9	1,5
Cu	52,0	19,6	43,2	26,6	2,3	11,1	5,9
Ga	2,6	1,8	2,9	7,4	0,0	2,4	1,7
Ge	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Hg	0,1	0,2	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0
La	15,9	16,4	5,6	3,2	1,0	1,4	8,4
Li	3,7	3,2	7,9	38,3	0,1	5,4	6,0
Mn	1041,4	847,5	686,0	720,3	24,9	230,3	207,7
Mo	0,2	0,8	<LOD	0,1	0,1	0,4	0,0
Ni	19,8	12,9	28,8	7,8	17,2	2,6	7,4
Pb	60,6	37,1	119,9	10,1	3,1	2,5	13,7
Rb	16,6	9,2	26,8	133,8	0,1	20,9	17,5
Sb	0,4	0,2	0,4	0,0	0,1	0,1	0,1
Se	1,9	<LOD	<LOD	<LOD	2,6	<LOD	<LOD
Sn	0,9	0,4	0,2	0,2	0,4	1,0	0,2
Sr	32,3	19,8	15,0	32,7	151,9	11,1	6,1
Th	2,8	4,5	2,6	8,2	0,1	1,2	5,4
Ti	80,5	12,6	96,4	1114,7	0,7	150,2	108,9
U	0,4	0,3	0,2	0,9	0,0	0,5	1,3
V	20,3	22,8	26,1	82,6	0,5	14,8	12,8
W	0,9	1,4	0,3	0,2	3,6	0,1	0,1
Y	15,3	18,6	6,2	5,1	4,0	4,3	6,9
Zn	72,4	25,5	56,7	66,0	8,9	26,3	30,4
Zr	3,4	3,1	0,9	0,4	0,2	0,3	1,1

Table 2. Comparison between the mean elemental concentrations of the thirteen topsoils and the mean values for soil types Fluvisols and Leptosols (Kabata-Pendias & Pendias 1992). (Concentrations in mg kg^{-1}).

	Present study		Kabata-Pendias & Pendias (1992)		Present study	Kabata-Pendias & Pendias (1992)	
Element	min	max	min	max	mean	mean (Fluvisols and Leptosols)	Enrichment factor
Ag	0.09	9.30	0.03	3.2	1.9	0.09	21.0
As	1.56	1634.46	0.7	197	168.2	11.4	14.7
B	2.04	26.62	1	467	13.8	38.8	0.4
Ba	75.83	323.81	10	2368	148.8	622.0	0.2
Cd	0.16	1.29	0.01	2.7	0.8	0.49	1.6
Ce	5.47	33.99	<5	225	19.7	50.2	0.4
Co	4.36	13.05	0.1	70	8.2	12.6	0.7
Cr	2.20	31.87	1.4	1500	12.4	70.9	0.2
Cs	0.34	11.57	0.3	26	2.0	13.00	0.2
Cu	9.33	112.44	1	323	35.2	28.2	1.2
Ga	1.19	7.44	1	70	2.7	28.0	0.1
Ge	0.02	0.06	<0.1	2.1	0.0	1.25	0.0
Hg	0.02	0.54	0.004	5.8	0.1	0.12	1.2
La	2.40	18.37	<2	231	10.2	33.4	0.3
Li	1.82	38.34	0.01	175	7.6	36.0	0.2
Mn	278.13	1391.63	7	9200	694.0	571.8	1.2
Mo	0.08	0.83	0.01	17.8	0.2	2.00	0.1
Ni	2.90	28.78	0.2	660	13.7	17.8	0.8
Pb	4.85	481.51	1.5	286	74.6	28.4	2.6
Rb	6.11	133.77	<20	210	23.3	62.5	0.4
Sb	0.04	1.87	0.05	2.32	0.5	0.98	0.5
Se	0.58	2.13	0.01	3.5	1.0	0.48	2.0
Sn	0.17	1.41	<0.1	7.7	0.5	1.13	0.4
Sr	5.74	43.94	5	1000	22.3	172.1	0.1
Th	1.19	11.06	0.4	76	4.2	6.35	0.7
Ti	12.62	1114.71	200	24000	184.3	3600	0.1
U	0.24	1.47	0.1	45	0.6	1.98	0.3
V	14.78	82.59	0.7	530	28.1	68.2	0.4
W	0.25	8.67	na	na	1.2	1.50	0.8
Y	5.13	25.34	<10	150	11.7	26.3	0.4
Zn	16.77	97.30	3	770	51.4	67.8	0.8
Zr	0.22	3.62	70	550	1.8	140.0	0.0

by their concentrations in the surrounding rocks. On the other hand, the elements Ag, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Sb, Ti, Y, V, Zn, and Zr are enriched in the topsoils. The enrichment of Ag, As, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Sb and Zn is mainly due to the widespread presence of PBG sulphides, Mn, Cd, and As in the surrounding mineralizations (Psilovikos 1990, Filippidis et al. 1996, Christanis et al. 1998). The enrichment took place, quite possibly, during the genesis of the Drama and Nestos basins, in Tertiary, and is possibly being continued until today. As and Pb show the highest enrichment factors, a fact that is mainly attributed to the extreme values of these elements in sample S7 (As: 1634.5 mg kg^{-1}, Pb: 481.5 mg kg^{-1}).

The enrichment of Ba and V is probably a consequence of the human activities in the area. Both elements are correlated with the production and usage of fertilisers. The high concentration values

of Mg, K, and Fe in one sample (S88) are quite possibly due to the usage of fertilisers. These elements are among the main constituents in the chemical composition of the P.F.I. products (P.F.I., 2004). Sample S88 also shows high values for Al, Co, Cs, Li, and Rb. These high values could be related to the presence of clay minerals in elevated concentrations in this sample. All four elements tend to be adsorbed in clay minerals and Co can also be "hidden" in Fe-Mn-oxides (Kabata-Pendias & Pendias 1992). The high value of P in sample S12 is probably also due to the use of phosphoric fertilisers. Arsenic, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, and Zn are found with high concentration values in almost all topsoil samples of the study area. There is information that connects the former elements with the production and usage of fertilisers and pesticides, as well as with combustion of petrol and diesel (for Pb) (Kabata-Pendias & Pendias 1992). Furthermore, As, Cd, Cu, Mn and Zn are found enriched in the products (phosphoric fertilizers and pesticides) produced in Kavala area (P.F.I., 2004). Moreover, the national highway connecting Kavala and Xanthi, passes through the study area. Hence, the leaching of the above elements from their potential sources and their enrichment in the local soils is another possible way of how the topsoils are being affected by the human activities.

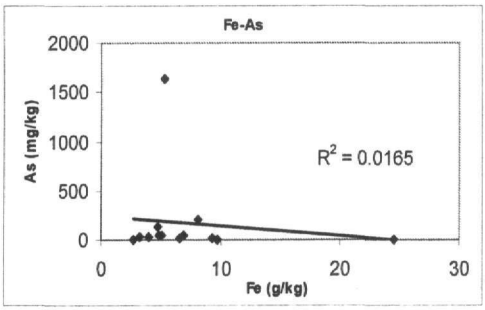


Figure 2. Iron *vs.* Arsenic in Kavala soils.

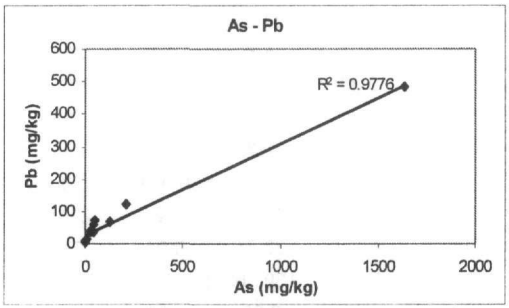


Figure 3. Arsenic *vs.* Lead in Kavala soils.

4 CONCLUSIONS

The concentrations of Ca, Mg, K, Fe, Si, S, Al, P Na, B, Ce, Co, Cs, Ga, Ge, Hg, La, Li, Mo, Ni, Rb, Se, Sn, Sr, Th, U, and W in the topsoils of the study area are mainly influenced by their concentrations in the surrounding rocks. The enrichment of Ag, As, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Sb, and Zn is mainly due to the widespread presence of PBG sulphides, Mn, Cd, and As in the surrounding mineralizations. Arsenic and Pb show the highest enrichment factors. The high concentration values of Ba and V, as well as those of Mg, K, Fe, Al, and P in some samples, are probably a consequence of the human activities in the area.

Arsenic, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, and Zn show high concentration values in almost all topsoil samples of the study area. Because information exists that connects these elements with the production and usage of fertilisers and pesticides, as well as with combustion of petrol, these human activities in the area could be, at least partially, responsible for their elevated concentrations. Leaching processes of the elements from their potential sources is the main reason for their enrichment in the local soils.

REFERENCES

Abrahim, G. & Parker R. 2002. Heavy metal contaminants in Tamaki Estuary: impact of city development and grouth, Auckland, New Zealand. Environmental Geology, 42: 883-890.

Cappuyns, V., Herreweghe, S.V., Swennen, R., Ottenburgs, R. & Deckers, J. 2002. Arsenic pollution at the industrial site of Reppel-Bocholt (north Belgium). The Science of The Total Environment, 1-3: 217-240.

Chen, M. & Ma, Q.L., 1998. Comparison of Four USEPA Digestion Methods for Trace Metal Analysis Using Certified and Florida Soils. J. Environ. Qual. 26: 1294-1300.

Chen, M., Ma, L.Q. & Li, Y., C., 2000. Concentrations of P, K, Al, Fe, Mn, Cu, and As in Marl Soils from South Florida. Soil Crop Sci. Soc. Florida Proc. 59: 124-129

Chen, M. 2001. Arsenic Background Concentrations in Florida, U.S.A. Surface Soils: Determination and Interpretation. Environmental Forensics, 2: 117-126.

Chen, M. & Ma, L.Q. 2001. Comparison of Three Aqua Regia Digestion Methods for Twenty Florida Soils. Soil. Soc. Am. J. 65: 491-499.

Christanis, K., Georgakopoulos, A., Fernández-Turiel, J.L., Bouzinos, A., 1998. Geological factors influencing the concentration of trace elements in the Philippi peatland, eastern Macedonia, Greece. International Journal of Coal Geology, 36: 295-313.

Christofides, G., Koroneos, A., Soldatos, T., Eleftheriadis, G. & Kilias, A., 2001. Eocene magmatism (Sithonia and Elatia plutons) in the Internal Hellenides and implications for Eocene-Miocene geological evolution of the Rhodope Massif (Northern Greece). Acta Vulcanologica, 13(1-2): 73-89.

De la Guardia, M., & Garrigues, S., 1998. Strategies for the rapid characterization of metals and organic pollutants in solid wastes and contaminated soils by using mass spectrometry. Trends Anal. Chem., 17(5): 263-272.

H.N.M.S. (Hellenic National Meteorological Service), 1978. Climatic data of the Greek network, period 1930 – 1975, 100pp, (in Greek).

FAO, (Food and Agriculture Organisation of the United Nations), 1974. Legend of the Soil Map of the World, Internet link: Key to the FAO Soil Units in the FAO/Unesco Soil Map of the World, internet link: http://www.fao.org/ag/agl/agll/key2soil.stm, [Search: 4/2003].

Fernández-Turiel, J.L., Aceñolaza, P., Medina, M.E., Llorens J.F. & Sardi, F. 2001. Assessment of a smelter impact area using surface soils and plants. Environ. Geochem. Health, 23: 65-78.

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. International Journal of Coal Geology, 29: 219-234.

Gallego, J.L.R., Ordóñez, A. & Loredo, J., 2002. Investigation of trace element sources from an industrialised area (Avilés, Northern Spain) using multivariate statistical methods. Environ. Intern. 27: 589-596.

Georgakopoulos, A., Fernández-Turiel, J.L., Christanis, K., Kalaitzidis, S., Kassoli-Fournaraki, A., Llorens, J.F., Filippidis, A. & Gimeno, D., 2001. The Drama basin water: quality and peat/lignite interaction. Environ. Geol. 41:121-127.

Georgakopoulos, A., Fernández-Turiel & Gimeno, D., 2002. Influence of oil facilities in seawater quality: Trace element distribution near Kavala, Northern Aegean Sea (Greece). 6th Pan-Hellenic Geographical Congress of the Hellenic Geographical Society, Thessaloniki, 3-6 October 2002, II:343-348.

IGME (Institute of Geology and Mineral Exploration), 1973. Geological map of Greece, Kavala sheet, Scale 1:50.000, Athens.

Kabata-Pendias, A. & Pendias, H., 1992. Trace Elements in Soils and Plants, 2nd Edition, CRC Press, Boca Ratón, Florida, 315pp.

Kilias, A.A., Falalakis, G.and Mountrakis, D.M., (1999): Cretaceous – Tertiary structures and kinematics of the Serbomacedonian metamorphic rocks and their relation to the exhumation of the Hellenic hinterland (Macedonia, Greece), Int. Journ. Earth Sciences, 88: 513-531.

Llorens, J.F., 1996. Determinación por métodos indirectos del área de impacto de una central térmica de carbón, unpublished PhD Thesis, Univ. of Barcelona, 198pp (in Spanish).

Manta, D.S., Angelone, M., Bellanca, A., Neri, R. & Sprovieri, M. 2002. Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. The Science of the Total Environment, 1-3: 229-243.

Navas, A. & Machín, J., 2002. Spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils of Aragón (northeast Spain): controlling factors and environmental implications. Applied Geochemistry 17: 961–973.

P.F.I. (Phosphoric Phertilizers Industry), 2004. P.F.I. Group of companies, Brochures, Internet link: http://www.pfi.gr/gr/index.asp?link=12345# [search: 10/2004].

Pickering, W.F., 1986. Metal ion speciation – Soils and sediments (a review). Ore Geology Reviews 1, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, pp. 83-146.

Prefecture of Kavala, 2004. Helenic Republic, Prefecture of Kavala. Internet link: http://www.kavala.gr/defaulte.htm, [Search: 3/2004].

Psilovikos, A., 1990. Neotectonic impact on the modification of drainage networks of the Southwestern Rhodope, Bulletin of the Geological Society of Greece, 22: 171-182, (in Greek).

Quevauviller, Ph., 1998a. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis, I. Standardisation. Trends Anal. Chem., 17(5): 289-298.

Quevauviller, Ph., 1998b. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis, II. Certified reference materials. Trends Anal. Chem., 17(10): 632-642.

Quevauviller, Ph., 2002. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis. Part 3: New CRMs for trace-element extractable contents. Trends Anal. Chem., 21(11): 774-785.

Ramsey, M.H., 1997. Sampling and sampling preparation. In: Modern Analytical Geochemistry. An introduction to Quantitative Chemical Analysis Techniques for Earth, Environmental and Materials Scientists, Gill, R., (Editor), Pearson Education, England, 329pp.

Self, J.R. & Soltanpour P.N., 2002. Colorado State University, Cooperative Extension, Soil Sampling, 3p. Internet link: http/www.ext.colostate.edu/pubs/crops/00500.html, [Search:12/2002].

Tobías, F.J., Bech, J. & Sánchez-Algarra, P., 1997. Statistical approach to discriminate background and anthropogenic input of trace elements in soils of Catalonia, Spain, Water, Air, Soil Pollut., 100: 63-78.

UN (United Nations), 2002. Johannesburg Summit, Report of the World Summit on Sustainable Development, Johannesburg, South Africa, 173pp, Internet link: http://www.johannesburgsummit.org/html/documents/documents.html, [Search: 3/2003].

USEPA (United States Environmental Protection Agency), 1996. Soil screening guidance: User's guidance, USEPA 540/R-96/018, USEPA, Washington DC.

USEPA (United States Environmental Protection Agency), 1998a. Method 3051a, Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils, 24pp.

USEPA (United States Environmental Protection Agency), 1998b. Integrated risk information system (IRIS): arsenic, inorganic, CASRN 7440-38-2, Cincinati, OH.

USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2003. National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants Phosphoric Acid Manufacturing and Phosphate Fertilizers Production, Internet link: http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-AIR/1999/June/Day-10/a10412.htm, [Search: 5/2003].

Walsh, J.N., Gill, R. & Thirwall, M.F., 1997. Dissolution procedures for geochemical and environmental samples. In: Modern Analytical Geochemistry. An introduction to Quantitative Chemical Analysis Techniques for Earth, Environmental and Materials Scientists, Gill, R., (Editor), Pearson Education Limited, England, 329pp.

Wilden, Schaaf , W. & Hüttl, R.F., 2001. Element budgets of two afforested mine sites after application of fertilizer and organic residues. Ecological Engineering, 2-3: 253-273.

Ενεργειακές Πρώτες Ύλες

Energy Resources

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ ΕΝΔΙΑΜΕΣΩΝ ΑΓΟΝΩΝ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΣΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΛΙΓΝΙΤΗ ΠΟΥ ΕΞΟΡΥΣΣΕΤΑΙ ΑΠΟ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ

Μ. Γ. Γαλετάκης[1] και Κ. Παπανικολάου[2]

[1] *Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης*

[2] *Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών Ελλάδας*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Κατά την αξιολόγηση των στοιχείων των γεωτρήσεων πολυστρωματικών λιγνιτικών κοιτασμάτων, η έλλειψη ικανού αριθμού αναλυτικών στοιχείων ποιότητας των αγόνων και ανθρακομιγών ενστρώσεων, οδηγεί στην χρησιμοποίηση ενδεικτικών ενιαίων τιμών, γεγονός που έχει άμεση επίπτωση στην ακρίβεια της εκτίμησης της ποιότητας του απολήψιμου λιγνίτη. Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η δυνατότητα προσδιορισμού των βασικών ποιοτικών παραμέτρων των αγόνων και ανθρακομιγών ενστρώσεων με βάση τα στοιχεία των πυρήνων των γεωτρήσεων με τη χρήση ενός έμπειρου συστήματος. Η ανάπτυξη του έμπειρου συστήματος βασίστηκε στα διαθέσιμα αναλυτικά στοιχεία των αγόνων και ανθρακομιγών ενστρώσεων, στον τρόπο καταγραφής και κωδικοποίησης των περιγραφών των αντίστοιχων πυρήνων των γεωτρήσεων και στην αποκτηθείσα εμπειρία κατά την εκμετάλλευση των λιγνιτικών κοιτασμάτων. Το έμπειρο σύστημα χρησιμοποιήθηκε για την απόδοση τιμών για τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των αγόνων και ανθρακομιγών ενστρώσεων σε επιλεγμένη γεώτρηση του ορυχείου του Νοτίου Πεδίου της Πτολεμαΐδας και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με εκείνα της εφαρμοζόμενης σήμερα μεθοδολογίας. Οι τιμές ποιότητας του απολήψιμου λιγνίτη, που προέκυψαν με βάση την προτεινόμενη βελτιωμένη μεθοδολογία, παρουσιάζουν εντονότερη μεταβολή στο χώρο, επειδή λαμβάνεται υπόψη η μεταβολή των ποιοτικών χαρακτηριστικών τόσο των λιγνιτικών, όσο και των αγόνων και ανθρακομιγών ενστρώσεων.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η σημασία του λιγνίτη στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στη χώρα μας είναι αδιαμφισβήτητα καθοριστική, ώστε σήμερα να μην είναι δυνατόν να διανοηθεί κανείς την ενεργειακή μας ανάπτυξη, χωρίς να περιλάβει στον σχεδιασμό τον λιγνίτη και μάλιστα, σε ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά σε σχέση με τις άλλες πηγές ενέργειας (Πίνακας 1).

Η εντατικοποίηση της εκμετάλλευσης με επιλογή συνεχώς αυξανόμενης κλίμακας εξορυκτικού εξοπλισμού, κατόρθωσε μεν να εκπληρώσει τους στόχους της παραγωγής που είχαν τεθεί, εμφανίστηκε όμως και μια σειρά από προβλήματα που σχετίζονταν κυρίως με τη ποιότητα του παραγόμενου λιγνίτη. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε σε αρκετές θερμοηλεκτρικές μονάδες αδυναμία να προσεγγίσουν την ισχύ σχεδιασμού τους, ενώ ταυτόχρονα αυξήθηκε η συχνότητα επισκευών. Οι δυσλειτουργίες αυτές επιβαρύνουν το κόστος παραγωγής ενέργειας, επειδή η μειωμένη ισχύς σημαίνει απώλεια ενέργειας και η αύξηση της συχνότητας επισκευών βαρύνεται εκτός από το άμεσο κόστος και με το κόστος λόγω της απώλειας παραγωγής.

Η αδυναμία των ατμοηλεκτρικών μονάδων να λειτουργήσουν αποδοτικά, σύμφωνα με τον σχεδιασμό τους, οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην υποδεέστερη, των προδιαγραφών, ποιότητα του λιγνίτη τροφοδοσίας και στη μη ελεγχόμενη διακύμανσή του. Για τον έλεγχο της ποιότητας του εξορυσσόμενου λιγνίτη εφαρμόζονται μέθοδοι όπως ο έλεγχος της παραγωγής με καθορισμό των προς εξόρυξη στρωμάτων μετά από δειγματοληψία μετώπου και η ομογενοποίηση, ενώ υπό διερεύνηση είναι ο ποιοτικός έλεγχος με χρήση on-line αναλυτών τέφρας τοποθετημένων επί των ταινιόδρομων μεταφοράς. Για την αναβάθμιση της ποιότητας του λιγνίτη τροφοδοσίας των ατμοηλε-

κτρικών σταθμών (ΑΗΣ) χρησιμοποιούνται επίσης ενισχυτικά καύσιμα, όπως ο ειδικός ξηρός λιγνίτης. Οι τεχνικές όμως αυτές ενώ είναι κατάλληλες για την αντιμετώπιση ποιοτικών διακυμάνσεων μικρής χρονικής περιόδου (όπως οι διακυμάνσεις της ποιότητας εντός της ημέρας) δεν είναι αποτελεσματικές για τον έλεγχο των ποιοτικών διακυμάνσεων μεσαίας και μεγάλης χρονικής περιόδου (όπως οι διακυμάνσεις σε μηνιαία ή και σε ετήσια βάση). Για τον έλεγχο των διακυμάνσεων αυτών ο πλέον αποτελεσματικός τρόπος είναι ο σωστός σχεδιασμός της ανάπτυξης των μετώπων του ορυχείου και ο προγραμματισμός της παραγωγής του (Galetakis & Agioutantis, 2000). Καθοριστικό στοιχείο όμως για τον επιτυχή σχεδιασμό και προγραμματισμό αποτελεί η ακριβής εκτίμηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του κοιτάσματος και η γνώση της χωρικής τους κατανομής κατά τη φάση εκπόνησης της κοιτασματολογικής μελέτης. Είναι λοιπόν προφανές ότι η ανάπτυξη βελτιωμένων μεθόδων εκτίμησης της ποιότητας του εξορυσσόμενου λιγνίτη, που βασίζεται στα στοιχεία των γεωτρήσεων, που χρησιμοποιούνται για τον μεσοπρόθεσμο και μακροπρόθεσμο σχεδιασμό, θα συμβάλλει σημαντικά στην εξασφάλιση σταθερότερης και καλύτερης ποιότητας λιγνίτη τροφοδοσίας των ΑΗΣ.

Πίνακας 1. Συμμετοχή των ενεργειακών πηγών στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (Pavloudakis et al., 2003)

Έτος	Λιγνίτης		Φυσικό Αέριο		Πετρέλαιο		Υδροηλεκτρικά		Σύνολο	
	GWh	%	GWh	%	GWh	%	GWh	%	GWh	%
1997	27751	76.7	2851	0.8	4976	11.3	4048	11.2	36160	100.0
1998	29231	75.8	1616	4.2	3852	10.0	3841	10.0	38540	100.0
1999	29276	70.9	3700	9.0	3528	8.5	4781	11.6	41285	100.0
2000	31058	69.2	5596	12.5	4141	9.2	4062	9.1	44856	100.0
2001	32106	72.4	5801	13.1	3551	8.0	2668	6.0	44373	99.52
2002	31242	69.8	6730	15.0	3391	7.6	3381	7.6	44744	100.0

2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΛΙΓΝΙΤΙΚΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ

Οι δυσκολίες που αναφύονται κατά τη διαδικασία υπολογισμού των αποθεμάτων και της ποιότητας πολυστρωματικών κοιτασμάτων, που πρόκειται να εκμεταλλευθούν με υπαίθρια συνεχή μέθοδο εκμετάλλευσης (καδοφόροι εκσκαφείς-ταινιοδρόμοι-αποθέτες), προέρχονται τόσο από τη φύση του κοιτάσματος (εναλλασσόμενα στρώματα λιγνιτών με ενδιάμεσα στείρα και ανθρακομιγή, ποικίλλοντος πάχους και λιθολογικής σύστασης), όσο και την ειδική μέθοδο εκλεκτικής εξόρυξης που εφαρμόζεται. Η αναγκαιότητα ορθολογικής αξιοποίησης των λιγνιτικών κοιτασμάτων επιβάλλει αφ΄ ενός μεν την απόληψη των λιγνιτικών στρωμάτων με μικρό σχετικά πάχος, αφ΄ ετέρου δε την επίτευξη υψηλού ρυθμού παραγωγής με χρήση μεγάλης κλίμακας εξορυκτικού εξοπλισμού, ώστε να εξασφαλιστεί χαμηλό κόστος παραγωγής.

Οι παραπάνω λόγοι οδήγησαν στην ανάπτυξη μιας ειδικής μεθοδολογίας αξιολόγησης των πολυστρωματικών λιγνιτικών κοιτασμάτων που βασίζεται κυρίως στα στοιχεία που προκύπτουν κατά την έρευνα του κοιτάσματος με δειγματοληπτικές γεωτρήσεις και έχει σαν στόχο τον καθορισμό των απολήψιμων τμημάτων του κοιτάσματος. Η εφαρμοζόμενη σήμερα μεθοδολογία αξιολόγησης των στοιχείων των γεωτρήσεων είναι μια διαδικασία ενοποίησης διαδοχικών λιγνιτικών και αγόνων στρωμάτων σε τμήματα (απολήψιμα στρώματα) που ανταποκρίνονται στις προδιαγραφές ποιότητας και παχών εκλεκτικής εξόρυξης που έχουν τεθεί. Για την αξιολόγηση απαιτείται ο καθορισμός των παρακάτω βασικών παραμέτρων:

-Το ελάχιστο πάχος στρώματος που απαιτείται για την εκλεκτική εξόρυξη των λιγνιτικών ή των αγόνων στρωμάτων, που σχετίζεται άμεσα με τον χρησιμοποιούμενο εξοπλισμό και τη μέθοδο εξόρυξης.

-Το ποσοστό απωλειών και ρύπανσης κατά την εξόρυξη.

-Τα όρια προδιαγραφών ποιότητας για τον εξορυσσόμενο λιγνίτη.

Κατά τη διαδικασία αυτή εξετάζονται όλοι οι δυνατοί συνδυασμοί μεταξύ των στρωμάτων και τελικά δημιουργείται για κάθε γεώτρηση μια νέα συνθετική γεώτρηση που απαρτίζεται από τα τμήματα του απολήψιμου λιγνίτη και των απολήψιμων αγόνων υλικών. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του απολήψιμου λιγνίτη υπολογίζονται ως ο σταθμικός μέσος όρος των n (i=1,2, ...,n) αντίστοιχων επιμέρους λιγνιτικών και αγόνων ή και ανθρακομιγών στρωμάτων που απαρτίζουν το συγκεκριμένο τμήμα του απολήψιμου λιγνίτη. Στους υπολογισμούς αυτούς λαμβάνονται επίσης υπόψη τα φαινόμενα απωλειών και ρύπανσης κατά την εξόρυξη. Οι υπολογισμοί για τις κύριες παραμέτρους ποιότητας του απολήψιμου λιγνίτη, την υγρασία (W_ε), την τέφρα επί ξηρού (AWF_ε), και την κατώτερη θερμογόνο δύναμη ($K\Theta\Delta_\varepsilon$) δίνονται στις σχέσεις 1 έως 3 :

$$W_\varepsilon = \frac{(d_1 - d_o)\, W_1 \rho_1 + \sum_{i=2}^{n-1} d_i\, W_i \rho_i + (d_n - d_o)\, W_n \rho_n + d_\sigma W_\sigma \rho_\sigma}{\sum_{i=1}^{n} d_i \rho_i - d_o(\rho_1 + \rho_n) + d_\sigma \rho_\sigma} \qquad (1)$$

$$AWF_\varepsilon = \frac{(d_1 - d_o)\, AWF_1 \rho_1 + \sum_{i=2}^{n-1} d_i\, AWF_i \rho_i + (d_n - d_o)\, AWF_n \rho_n + d_\sigma AWF_\sigma \rho_\sigma}{\sum_{i=1}^{n} d_i \rho_i - d_o(\rho_1 + \rho_n) + d_\sigma \rho_\sigma} \qquad (2)$$

$$K\Theta\Delta_\varepsilon = \frac{(d_1 - d_o)\, K\Theta\Delta_1 \rho_1 + \sum_{i=2}^{n-1} d_i\, K\Theta\Delta_i \rho_i + (d_n - d_o)\, K\Theta\Delta_n \rho_n + d_\sigma K\Theta\Delta_\sigma \rho_\sigma}{\sum_{i=1}^{n} d_i \rho_i - d_o(\rho_1 + \rho_n) + d_\sigma \rho_\sigma} \qquad (3)$$

όπου:

W_i = Υγρασία επί φυσικού % του γεωλογικού στρώματος i, που συμμετέχει στον σχηματισμό του τμήματος του απολήψιμου λιγνίτη

AWF_i = Τέφρα επί ξηρού % του γεωλογικού στρώματος i, που συμμετέχει στον σχηματισμό του τμήματος του απολήψιμου λιγνίτη

$K\Theta\Delta_i$ = Κατώτερη θερμογόνος δύναμη σε cal/g του γεωλογικού στρώματος i, που συμμετέχει στον σχηματισμό του τμήματος του απολήψιμου λιγνίτη

d_i = Πάχος του στρώματος i της γεώτρησης (cm)

d_o = Αφαιρούμενο πάχος από κάθε απολήψιμη στιβάδα (από πρώτο και τελευταίο στρώμα) λόγω απωλειών εκμετάλλευσης (cm)

d_σ = Πάχος ρυπαντικού στρώματος (cm)

ρ_i = Πυκνότητα του στρώματος i (g/cm^3)

ρ_σ = Πυκνότητα ρυπαντικού στρώματος (g/cm^3)

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του απολήψιμου λιγνίτη που υπολογίζονται με τη μεθοδολογία αυτή, αποδείχθηκε μετά από πλήθος αναλύσεων και συγκρίσεων (Galetakis, 1996, Kolovos et al., 2002) ότι παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της παραγωγής. Η απόκλιση αυτή οφείλεται σε σημαντικό βαθμό στην ύπαρξη ελάχιστων αναλυτικών στοιχείων ποιότητας για τα άγονα και ανθρακομιγή στρώματα που συμμετέχουν στη διαμόρφωση των στιβάδων του απολήψιμου λιγνίτη. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού κατά τη διάρκεια αξιολόγησης των γεωτρήσεων χρησιμοποιούνται ενδεικτικές ενιαίες τιμές για τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των αγόνων και ανθρακομιγών στρωμάτων που αντιπροσωπεύουν τις μέσες τιμές των παραμέτρων ποιότητάς τους, όπως αυτές έχουν υπολογιστεί από έναν περιορισμένο αριθμό αναλύσεων. Η

πρακτική αυτή όμως οδηγεί σε δημιουργεί υπολογιστικά σφάλματα στην εκτίμησης της ποιότητας του απολήψιμου λιγνίτη, εφόσον είναι γνωστόν ότι υπάρχει μεταβολή στη σύσταση των ενδιάμεσων στείρων ενστρώσεων και κατά το βάθος και από θέση σε θέση, ακόμα και εντός του ίδιου τομέα ενός ορυχείου (Αναστόπουλος & Κούκουζας, 1972).

Πίνακας 2. Κωδικοποίηση των πετρογραφικών χαρακτηριστικών των πυρήνων των γεωτρήσεων.

ΕΙΔΟΣ ΠΕΤΡΩΜΑΤΟΣ (ΜΜ)	ΧΡΩΜΑ (C)	ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΥΣΑ ΣΥΣΤΑΣΗ (S)	ΙΣΤΟΣ (T)	ΠΡΟΣΜΙΞΕΙΣ (P)
AG=ΑΡΓ. ΓΚΥΤΤΙΑ	B=ΜΠΛΕ	A=ΚΕΡΑΤΟΛΙΘΙΚΟ	A=ΑΣΥΝΔΕΤΟ	A=ΑΠΟΛΙΘΩΜΑΤΑ
AL=ΑΡΓΙΛΟΣ	G=ΠΡΑΣΙΝΟ	B=ΣΧΙΣΤΟΛΙΘΙΚΟ	B=ΛΑΤΥΠΟΠΟΙΗΜΕ	B=ΟΣΤΑ
BC=ΛΑΤΥΠΟΠΑΓΕΣ	I=ΜΠΕΖ	C=ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΟ	NO	C=ΣΥΓΚΡΙΣΜΑΤΑ
CO=ΛΙΓΝΙΤΗΣ	M=ΜΑΥΡΟ	D=ΠΟΛΥΜΕΙΚΤΟ	C=ΣΥΜΠΑΓΕΣ	D=ΘΡΑΥΣΜΑΤΑ
CP=ΤΥΡΦΗ	O=ΚΑΣΤΑΝΟ	E=ΓΝΕΥΣΙΑΚΟ	D=ΣΤΙΦΡΟ	E=OPERCULUM
DA=ΓΗ ΔΙΑΤΟΜΩΝ	R=ΚΟΚΚΙΝΟ	F=ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΗ	E=ΓΑΙΩΔΕΣ	F=ΟΞΕΙΔ.ΣΙΔΗΡΟΥ
GC=ΨΗΦΙΔΟΠΑΓΕΣ	T=ΤΕΦΡΟ	G=ΧΑΛΙΚΟΜΙΓΕΣ	F=ΕΥΘΡΑΥΣΤΟ	G=ΓΑΣΤΕΡΟΠΟΔΑ
GR=ΧΑΛΙΚΙΑ	V=ΒΙΟΛΕΤΙ	H=ΧΟΥΜΩΔΕΣ	G=ΚΕΡΜΑΤΙΣΜΕΝΟ	J=ΟΞΕΙΔΙΑ Mn
KC=ΚΡΟΚΑΛΟΠΑΓΕΣ	W=ΛΕΥΚΟ	I=ΤΕΛΙΚΗ	H=ΣΚΛΗΡΟ	K=ΑΣΒΕΣΤ.ΣΥΓΚΡΙ.
KR=ΚΕΡΑΤΟΛΙΘΟΣ	Y=ΚΙΤΡΙΝΟ	J=ΕΝ/ΣΕΙΣ ΜΑΡΓΑΣ	I=ΤΑΙΝΙΩΔΕΣ	L=ΦΥΛΛΑ
LD=ΠΗΛΙΤΗΣ		K=ΑΣΒΕΣΤΟΥΧΟ	K=ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ	M=ΜΑΛΑΚΙΑ
LG=ΑΣΒ. ΓΚΥΤΤΙΑ	**ΕΝΤΑΣΗ ΧΡΩΜΑΤΟΣ (I)**	L=ΚΡΟΚΑΛΕΣ	L=ΦΥΛΛΩΔΕΣ	N=ΝΕΡΙΤΙΝΑ
LH=ΛΙΜΝΙΑΙΑ ΚΡΗΤΙΣ		M=ΜΑΡΜΑΡΥΓΙΑΚΟ	M=ΜΑΛΑΚΟ	O=ΟΣΤΡΑΚΩΔΗ
LO=ΠΗΛΟΣ		N=ΛΕΠΤΕΣ ΣΚΛΗΡΕΣ	N=ΑΣΤΡΩΤΟ	P=ΕΛΑΣΜΑΤΟΒΡΑΓ.
LK=ΑΣΒΕΣΤ. ΙΛΥΣ	1=ΑΝΟΙΚΤΟ	ΕΝΣΤΡΩΣΕΙΣ	P=ΠΛΑΣΤΙΚΟ	R=ΡΙΖΕΣ
LS=ΑΠΩΛΕΙΑ	5=ΕΝΤΟΝΟ	O=ΜΑΓΜΑΤΙΚΟ ΟΞΙ-	R=ΠΟΡΩΔΕΣ	S=ΠΡΟΙΟΝΤΑ
MA=ΜΑΡΓ. ΑΣΒΕΣΤ.	9=ΣΚΟΥΡΟ	ΝΟ	S=ΣΤΡΩΜΑΤΩΔΕΣ	ΚΑΥΣ.ΓΙΑΝΘΡΑΚΑ
MG=ΛΕΥΚΟΛΙΘΟΣ		P=ΠΛΟΥΤΩΝΕΙΟ	T=ΤΕΛΕΙΟΣΤΡΩΜ/Δ	T=ΚΑΡΠΟΙ-ΣΠΟΡΟΙ
MR=ΜΑΡΓΑ	**ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ**	Q=ΕΝ/ΣΕΙΣ ΠΗΛΙΤΗ	ΕΣ	V=ΦΥΤΙΚΑ ΛΕΙΨΑΝΑ
PA=ΠΑΛΑΙΟΕΔΑΦΟΣ	**(E)**	R=ΨΗΦΙΔΟΜΙΓΕΣ	X=ΧΥΛΩΔΕΣ	W=ΒΙΒΙΑΝΙΤΗΣ
SB=ΑΠΟΘΕΣΕΙΣ		S=ΑΜΜΟΥΧΟ	Y=ΗΜΙΣΚΛΗΡΟ	U=FUSINITE
SD=ΨΑΜΜΙΤΗΣ	-=ΕΩΣ	T=ΑΡΓΙΛΟΥΧΟ	Z=ΧΑΛΑΡΟ	Y=ΣΙΔΗΡΟΠΥΡΙΤΗΣ
SH=ΣΧΙΣΤΟΛΙΘΟΣ	/=ΜΑΖΙ	V=ΗΦΑΙΣΤΕΙΑΚΟ		Z=ΞΥΛΩΔΗ ΤΕΜΑΧΙΑ
SI=ΙΛΥΣ		U=ΙΛΥΟΥΧΟ		
SL=ΙΛΥΟΛΙΘΟΣ	**ΠΟΣΟΤΗΤΑ (N)**	X=ΧΑΛΑΖΙΑΚΟ		
SN=ΑΜΜΟΣ		Z=ΕΝ/ΣΕΙΣ ΨΑΜΜΙΤΗ		
SO=ΦΥΤΙΚΗ ΓΗ	1=ΠΟΛΥ ΛΙΓΟ			
TB=ΤΡΟΧΜΑΛΕΣ	3=ΛΙΓΟ			
TR=ΤΡΑΒΕΡΤΙΝΗΣ	5=ΜΕΤΡΙΑ			
QZ=ΧΑΛΑΖΙΤΗΣ	7=ΠΟΛΥ			
ZY=ΞΥΛΙΤΗΣ	9=ΠΑΡΑ ΠΟΛΥ			

Για τη βελτίωση της ακρίβειας εκτίμησης της ποιότητας του απολήψιμου λιγνίτη διερευνήθηκε η δυνατότητα προσδιορισμού των βασικών ποιοτικών παραμέτρων των αγόνων και ανθρακομιγών ενστρώσεων με βάση τα στοιχεία περιγραφής τους, όπως αυτά καταγράφονται κατά την περιγραφή των πυρήνων των γεωτρήσεων. Οι βασικές παράμετροι που επιλέχτηκαν για να υπολογιστούν είναι η τέφρα, η υγρασία και η κατώτερη θερμογόνος δύναμη. Οι παράμετροι αυτές συσχετίστηκαν με τα κωδικοποιημένα αντίστοιχα στοιχεία περιγραφής των πυρήνων που περιλαμβάνουν: το βασικό πετρογραφικό χαρακτηρισμό, το χρώμα, τη δευτερεύουσα σύσταση, τον ιστό και τις προσμίξεις. Η κωδικοποίηση των στοιχείων περιγραφής των πυρήνων των γεωτρήσεων είναι ιδιαίτερα χρήσιμη, αφού μειώνει σημαντικά το μέγεθος των δημιουργούμενων αρχείων, καθιστά εύκολη και γρήγορη την εισαγωγή και διόρθωσή τους, διευκολύνει την αναζήτηση και σύγκριση και μειώνει την υποκειμενικότητα των εκτιμήσεων που περιέχουν οι ελεύθεροι χαρακτηρισμοί και περιγραφές. Τα αναλυτικά στοιχεία των γεωτρήσεων του ορυχείου του Νοτίου Πεδίου που χρησιμοποιήθηκαν κωδικοποιήθηκαν σύμφωνα με τις χρησιμοποιούμενες από τη ΔΕΗ συμβάσεις, καταγράφηκαν σε αρχείο και ελέγχθηκαν για ύπαρξη λαθών. Ο πίνακας 2 δείχνει τις συμβάσεις που ακολουθήθηκαν για την κωδικοποίηση (Καραμαλίκης, 1992).

3 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΕΜΠΕΙΡΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΑΓΩΝΩΝ ΕΝΣΤΡΩΣΕΩΝ

3.1 Δομή έμπειρου συστήματος

Τα Έμπειρα Συστήματα (ΕΣ) αποτελούν επιστημονική περιοχή των Συστημάτων Τεχνητής Νοημοσύνης (Artificial Intelligence) και αναπτύχθηκαν για την επίλυση ειδικών προβλημάτων κάνοντας χρήση εξειδικευμένων γνώσεων. Τα βασικά συστατικά ενός ΕΣ είναι: το Τμήμα Απόκτησης Γνώσεων, η Βάση Γνώσεων, ο Μηχανισμός Εξαγωγής Συμπερασμάτων, το Τμήμα Επεξηγήσεων και το Υποσύστημα Επαφής με το χρήστη (Γαλετάκης, 1992).

Το Τμήμα Απόκτησης Γνώσεων είναι υπεύθυνο για την απόκτηση, επαναφορά των γνώσεων που συλλέγονται και οργανώνονται σε συνεργασία με τους ειδικούς για το συγκεκριμένο θέμα, που πραγματεύεται το ΕΣ. Η διαδικασία απόκτησης γνώσεων αποτελεί το κρισιμότερο σημείο στην ανάπτυξη ενός ΕΣ. Ο προγραμματιστής πρέπει να είναι εξοικειωμένος όσο το δυνατόν περισσότερο με το πεδίο εφαρμογής και να έχει την ικανότητα να αναλύει τα επιμέρους δομικά στοιχεία που συνθέτουν τα προβλήματα του πεδίου εφαρμογής και τις μεθόδους επίλυσής τους.

Στη Βάση Γνώσεων αποθηκεύονται τα γεγονότα (facts) και οι κανόνες (rules) για το πεδίο γνώσης του συγκεκριμένου προβλήματος που μπορεί να είναι χρήσιμα κατά την εξεύρεση μιας λύσης. Τα γεγονότα είναι πληροφορίες που είναι ευρέως γνωστές ή έχουν δημοσιευτεί και γενικά, για αυτές συμφωνούν οι εμπειρογνώμονες της συγκεκριμένης γνωστικής περιοχής. Οι κανόνες, σε αντίθεση με τα γεγονότα είναι τρόπος σκέψης και κρίσης που χαρακτηρίζουν τον τρόπο λειτουργίας και τις ικανότητες ενός εμπειρογνώμονα. Για τη δημιουργία των κανόνων χρησιμοποιούνται οι λογικοί τελεστές σύζευξης (AND), διάζευξης (OR) και άρνησης (NOT) σε συνδυασμό με τον υποθετικό σύνδεσμο (IF).

Η γενική μορφή των κανόνων είναι:

IF F(1) AND F(2) AND F(3).....AND F(N)

THEN H

ή IF F(1) OR F(2) OR F(3).....OR F(N)

THEN H

όπου F(1).....F(N) τα γεγονότα (facts)

και Η η υπόθεση.

Ο Μηχανισμός Εξαγωγής Συμπερασμάτων πρέπει να είναι ανεξάρτητος από τα δεδομένα και τις ειδικές γνώσεις. Ο λόγος είναι ότι οι γνώσεις μας για ένα πεδίο μεταβάλλονται συνεχώς, όμως η μέθοδος με την οποία συλλογιζόμαστε και οδηγούμαστε στην εξαγωγή συμπερασμάτων, πρέπει να παραμένει σταθερή ώστε να εξασφαλίζεται η συνέπεια, η ορθότητα και η πληρότητα των συμπερασμάτων. Οι τρόποι συλλογισμού που χρησιμοποιούνται από τη Μηχανή Εξαγωγής Συμπερασμάτων είναι:

- Ορθή Αλυσίδα Συλλογισμού (Forward Chaining)
- Ανάστροφη Αλυσίδα Συλλογισμού (Backward Chaining)
- Αμφίδρομη Αλυσίδα Συλλογισμού (Sideways Chaining)

Η ορθή αλυσίδα συλλογισμού λαμβάνει υπόψη τα γεγονότα και οδηγείται στην υπόθεση ή το συμπέρασμα (συνθετική σκέψη). Η ανάστροφη αλυσίδα συλλογισμού λαμβάνει υπόψη το συμπέρασμα ή την υπόθεση και προσπαθεί να βρει δεδομένα που τεκμηριώνουν την συγκεκριμένη υπόθεση ή συμπέρασμα (Αναλυτική σκέψη). Τέλος, η αμφίδρομη αλυσίδα συλλογισμού αποτελεί συνδυασμό των δύο παραπάνω.

Ένα ΕΣ πρέπει να μπορεί να εξηγεί τον τρόπο εξαγωγής συμπερασμάτων που χρησιμοποιεί και την αναγκαιότητα απόκτησης συγκεκριμένων πληροφοριών από τον χρήστη. Για το σκοπό αυτό έχουν αναπτυχθεί ειδικά προγράμματα που παρακολουθούν και αποθηκεύουν την πορεία εξαγωγής συμπερασμάτων. Ο χρήστης μπορεί οποιαδήποτε στιγμή να ρωτήσει το ΕΣ γιατί ενεργοποιήθηκε ο συγκεκριμένος κανόνας ή πώς έφτασε στο συγκεκριμένο συμπέρασμα.

Τέλος το υποσύστημα επικοινωνίας με το εξωτερικό περιβάλλον είναι υπεύθυνο για την επικοινωνία του συστήματος με το περιβάλλον και τον χρήστη. Πρέπει να ενσωματώνει διαδικασίες που κάνουν την επικοινωνία όσο το δυνατόν φυσικότερη.

3.2 Ανάπτυξη έμπειρου συστήματος για την εκτίμηση των παραμέτρων ποιότητας αγόνων στρωμάτων

Για τη συσχέτιση των βασικών ποιοτικών παραμέτρων των αγόνων και ανθρακομιγών ενστρώσεων με τα στοιχεία περιγραφής των πυρήνων αναπτύχθηκε ένα έμπειρο σύστημα κατάλληλο για διαχείριση δομημένων δεδομένων (Γαλετάκης, 1992). Για την ανάπτυξή του (απόκτηση γνώσεων, βάση γνώσεων, μηχανισμός εξαγωγής συμπερασμάτων) λήφθηκαν υπόψη τα διαθέσιμα αναλυτικά στοιχεία των αγόνων και ανθρακομιγών ενστρώσεων (πυρήνες γεωτρήσεων και δείγματα από τα μέτωπα του ορυχείου του Νοτίου Πεδίου), καθώς και ο τρόπος καταγραφής και κωδικοποίησης των περιγραφών των αντίστοιχων πυρήνων των γεωτρήσεων. Τα υπάρχοντα αναλυτικά στοιχεία για την W, την AWF και την ΚΘΔ συσχετίστηκαν με τα κωδικοποιημένα στοιχεία περιγραφής των πυρήνων που περιλαμβάνουν: το βασικό πετρογραφικό χαρακτηρισμό (MM), τη δευτερεύουσα σύσταση (S), και την εκτίμηση του ποσοστού του δευτερεύοντος συστατικού (N). Η επιλογή των παραμέτρων αυτών κρίθηκε ως η πιο κατάλληλη, αφενός μεν γιατί έχουν καταγραφεί σε όλους τους πυρήνες των γεωτρήσεων, αφετέρου δε έχει διαπιστωθεί ότι η κύρια πετρογραφική τους σύσταση (MM) και η δευτερεύουσα (S) καθορίζουν τα εξεταζόμενα ποιοτικά χαρακτηριστικά των αγόνων σχηματισμών. Στον πίνακα 3 δίνονται οι τιμές για την W, την AWF και την ΚΘΔ για τους συνηθέστερους σχηματισμούς ενδιαμέσων αγόνων και ανθρακομιγών σχηματισμών. Τα αποτελέσματα αυτά προέκυψαν από αναλύσεις πυρήνων γεωτρήσεων και δειγμάτων μετώπου και συσχετίστηκαν με τη μακροσκοπική τους περιγραφή (Γαλετάκης, 1996). Οι σχηματισμοί αυτοί δίνονται και σε κωδικοποιημένη μορφή, σύμφωνα με τις συμβάσεις κωδικοποίησης που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Πίνακας 3. Τιμές των παραμέτρων ποιότητας των συνήθων ενδιαμέσων στείρων και ανθρακομιγών σχηματισμών.

Περιγραφή πυρήνα γεώτρησης	Κωδικός περιγραφής			Παράμετροι ποιότητας		
	MM	S	N	AWF %	ΚΘΔ (cal/g)	W %
Ασβεστόλιθος	LK			100	-500	35
Μαργαϊκός ασβεστόλιθος	MA			100	-450	35
Μάργα	MR			100	-400	35
Αργιλική μάργα	MR	T		100	-320	35
Άργιλος	AL			100	-250	35
Άμμος	SN			100	-120	20
Μάργα ανθρακομιγής ασθενώς	MR	C	3	90	-100	38
" " μετρίως	MR	C	5	80	100	40
" " ισχυρώς	MR	C	7	65	500	45
" " πολύ ισχυρώς	MR	C	9	60	750	47
Άργιλος ανθρακομιγής ασθενώς	AL	C	3	90	50	38
" " μετρίως	AL	C	5	80	200	40
" " ισχυρώς	AL	C	7	65	600	45
" " πολύ ισχυρώς	AL	C	9	60	800	47

Στο ΕΣ που αναπτύχθηκε, ως γεγονότα θεωρούνται οι περιγραφές των στείρων και ανθρακομιγών σχηματισμών, όπως αυτές συνδέονται με τους λογικούς τελεστές σύζευξης (AND), διάζευξης (OR), άρνησης (NOT). Τα γεγονότα σε συνδυασμό με τον υποθετικό σύνδεσμο (IF) και τα συμπεράσματα που αφορούν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των αγόνων και ανθρακομιγών στρωμάτων, δημιουργούν τους κανόνες του ΕΣ.

Τυπική μορφή τέτοιων κανόνων είναι:

IF MM= "AL" AND AND S= "C" AND N=7

THEN AWF=65 AND W=45 AND ΚΘΔ=600

Ο παραπάνω κανόνας του ΕΣ αποδίδει τις τιμές AWF=65%, W=45% και ΚΘΔ=600 cal/g σε ένα σχηματισμό που χαρακτηρίζεται ως ισχυρά (N=7) ανθρακομιγής (S="C") άργιλος (MM="AL"). Για την εξαγωγή των συμπερασμάτων χρησιμοποιείται η ορθή αλυσίδα συλλογισμού (συνθετική σκέψη), όπου λαμβάνονται υπόψη τα γεγονότα (MM= "AL" AND AND S= "C" AND N=7) και οδηγούμαστε στο συμπέρασμα (AWF=65% AND W=45% AND ΚΘΔ=600 cal/g).

Το ανωτέρω έμπειρο σύστημα αναπτύχθηκε σε περιβάλλον εμπορικής βάσης δεδομένων και εκμεταλλεύεται τη δομή και κωδικοποίηση των στοιχείων των γεωτρήσεων. Χρησιμοποιεί το φιλικό

περιβάλλον επικοινωνίας της βάσης δεδομένων με το χρήστη, ενώ στην παρούσα έκδοση του ΕΣ δεν έχει αναπτυχθεί ακόμη το τμήμα των επεξηγήσεων.

3.3 Εφαρμογή του ΕΣ για την εκτίμηση των παραμέτρων ποιότητας αγόνων στρωμάτων και την αξιολόγηση γεωτρήσεων – αποτελέσματα

Το ΕΣ που αναπτύχθηκε χρησιμοποιήθηκε για την απόδοση τιμών για τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των αγόνων και ανθρακομιγών ενστρώσεων σε επιλεγμένη γεώτρηση (164/264) της περιοχής του ορυχείου του Νοτίου Πεδίου της Πτολεμαΐδας. Στον πίνακα 4 δίνεται απόσπασμα από τις καταγεγραμμένες τιμές για την τέφρα και τις υπολογισμένες από το ΕΣ με βάση τον κωδικοποιημένο μακροσκοπικό χαρακτηρισμό των σχηματισμών.

Πίνακας 4. Περιγραφή πυρήνων γεωτρήσεων και τιμές τέφρας επί ξηρού.

Βάθος οροφής στρώματος (cm)	Βάθος δαπέδου στρώματος (cm)	MM	S	N	AWF %	
					Αρχικές	Συμπληρωμένες από το ΕΣ
8500	8600	CO			18.3	18.3
8600	8618	MR				100.0
8618	8646	CO			15.3	15.3
8646	8676	MR	C	9		60.0
8676	8860	CO			20.8	20.8
8860	8875	AL				90.0
8875	8905	CO			20.8	20.8
8905	8933	MR				99.9
8933	8970	CO			23.2	23.2
8970	8983	MR				100.0
8983	8997	MR	C	7		65.0
8997	9060	CO			25.1	25.1
9060	9105	AL				100.0

Στη συνέχεια έγινε υπολογισμός των απολήψιμων τμημάτων του λιγνίτη για τη γεώτρηση αυτή με δυο μεθόδους. Στην πρώτη μέθοδο χρησιμοποιήθηκε ενιαία τιμή για την AWF όλων των αγόνων και ανθρακομιγών στρωμάτων, ενώ στην δεύτερη έγινε υπολογισμός με βάση τις τιμές της AWF των αγόνων και ανθρακομιγών στρωμάτων που αποδόθηκαν από το ΕΣ. Οι υπόλοιπες παράμετροι αξιολόγησης, όπως τα πάχη εκλεκτικής εξόρυξης τα όρια για την ποιότητα και τα ποσοστά ρύπανσης και απωλειών διατηρήθηκαν τα ίδια και στις δυο περιπτώσεις. Ως ανώτερο επιτρεπτό ποσοστό τέφρας επί ξηρού του απολήψιμου λιγνίτη καθορίστηκε το 50%.

Με βάση τις παραμέτρους αυτές την αξιολόγηση αυτή έγινε ο καθορισμός των απολήψιμων λιγνιτικών τμημάτων και η εκτίμηση των ποιοτικών του παραμέτρων. Τα αποτελέσματα για την γεώτρηση 164/264 δίνονται στον πίνακα 5. Με τον κωδικό OB χαρακτηρίζονται τα υπερκείμενα του απολήψιμου λιγνίτη άγονα, με τον κωδικό CO χαρακτηρίζονται τα απολήψιμα λιγνιτικά τμήματα και με τον κωδικό PT τα ενδιάμεσα άγονα τμήματα.

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα, που συνοψίζονται στον πίνακα 5, η αρχική αξιολόγηση έδωσε μεγαλύτερο αριθμό απολήψιμων τμημάτων λιγνίτη, αλλά μικρότερη μέση τιμή και τυπική απόκλιση για την AWF του απολήψιμου λιγνίτη. Ο μικρότερος αριθμό απολήψιμων τμημάτων λιγνίτη που υπολογίστηκαν με τη νέα αξιολόγηση πρέπει να αποδοθεί στο γεγονός, ότι μερικά άγονα ή και ανθρακομιγή στρώματα όπως το στρώμα της ισχυρά ανθρακομιγούς μάργας που βρίσκεται σε βάθος από 86,46 m έως 86,76 m (Πίνακας 4), κατά την αρχική αξιολόγηση θεωρήθηκαν ως εντελώς άγονα υλικά και εξαιρέθηκαν από τα τμήματα του απολήψιμου λιγνίτη, ενώ κατά την νέα αξιολόγηση προσμετρήθηκαν στα τμήματα του απολήψιμου λιγνίτη, εφόσον βέβαια καλύπτονταν και οι περιορισμοί που αφορούν την ποιότητα και το πάχος. Η μεγαλύτερη κατά συνέπεια συμμετοχή αγόνων και ανθρακομιγών στρωμάτων στα τμήματα του απολήψιμου λιγνίτη οδηγεί και σε ελαφρά υψηλότερες τιμές για τη μέση υπολογιζόμενη τέφρα επί ξηρού του απολήψιμου λιγνίτη.

Από τη μελέτη της μεταβολής της τέφρα επί ξηρού του απολήψιμου λιγνίτη σε σχέση με το βάθος, παρατηρούμε ότι στα πρώτα απολήψιμα τμήματα, που είναι χαμηλής ποιότητας και βρίσκονται σε βάθος από 62,85-80,85m η υπολογιζόμενη από την αρχική αξιολόγηση τέφρα είναι μικρότερη εκείνης που υπολογίζεται με τη νέα αξιολόγηση. Αντιθέτως, παρατηρούμε ότι στα τελευταία τμήματα απολήψιμου λιγνίτη, που είναι καλής ποιότητας και βρίσκονται σε βάθος από 81,10-118,6 m η υπολογιζόμενη από την αρχική αξιολόγηση τέφρα είναι μεγαλύτερη εκείνης που υπολογίζεται από τη νέα αξιολόγηση. Θα πρέπει τέλος να επισημανθεί ότι, αν και η επιλεγείσα γεώτρηση μπορεί να θεωρηθεί ως αντιπροσωπευτική του κοιτάσματος του Νοτίου Πεδίου, εντούτοις ακριβή και ασφαλή συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν μόνο μετά την αξιολόγηση πολλών γεωτρήσεων.

Πίνακας 5. Αποτελέσματα αξιολόγησης της γεώτρησης – Σύγκριση.

Αποτελέσματα αρχικής αξιολόγησης				Αποτελέσματα αξιολόγησης μετά την απόδοση τιμών AWF στα άγονα και ανθρακομιγή στρώματα			
Βάθος οροφής στρώματος (cm)	Βάθος δαπέδου στρώματος (cm)	Χαρακτηρισμός	AWF %	Βάθος οροφής στρώματος (cm)	Βάθος δαπέδου στρώματος (cm)	Χαρακτηρισμός	AWF %
0	6660	OB		0	6285	OB	
6660	6800	CO	44.44	6285	6460	CO	47.08
6800	7175	PT		6460	6660	PT	
7175	7285	CO	40.94	6660	6800	CO	42.45
7285	7388	PT		6800	7175	PT	
7388	7475	CO	42.28	7175	7285	CO	40.84
7475	7590	PT		7285	7360	PT	
7590	7695	CO	40.97	7360	7475	CO	41.46
7695	7883	PT		7475	7590	PT	
7883	8085	CO	36.58	7590	7695	CO	40.67
8085	8110	PT		7695	7883	PT	
8110	8646	CO	31.55	7883	8085	CO	37.32
8646	8676	PT		8085	8110	PT	
8676	8905	CO	32.55	8110	8905	CO	31.78
8905	9188	PT		8905	9188	PT	
9188	10550	CO	30.8	9188	10550	CO	29.53
10550	10660	PT		10550	10660	PT	
10660	10935	CO	31.19	10660	10935	CO	30.01
10935	10960	PT		10935	10960	PT	
10960	11400	CO	31.69	10960	11400	CO	30.35
11400	11425	PT		11400	11425	PT	
11425	11670	CO	31.57	11425	11860	CO	30.01
11670	11712	PT					
11712	11860	CO	31.52				
Αριθμός απολήψιμων στρωμάτων λιγνίτη			12	Αριθμός απολήψιμων στρωμάτων λιγνίτη			11
Μέση τιμή της AWF του απολήψιμου λιγνίτη			35.51	Μέση τιμή της AWF του απολήψιμου λιγνίτη			36.50
Τυπική απόκλιση της AWF του απολήψιμου λιγνίτη			5.20	Τυπική απόκλιση της AWF του απολήψιμου λιγνίτη			6.34

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι τιμές ποιότητας του απολήψιμου λιγνίτη που προέκυψαν με βάση τη νέα προτεινόμενη βελτιωμένη μεθοδολογία, παρουσιάζουν εντονότερη μεταβολή στο χώρο, επειδή λαμβάνεται υπόψη η μεταβολή των ποιοτικών χαρακτηριστικών τόσο των λιγνιτικών, όσο και των αγόνων και ανθρακομιγών ενστρώσεων. Η χρήση ενιαίων ενδεικτικών τιμών για τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των ενδιάμεσων άγονων και ανθρακομιγών στρωμάτων, που εφαρμόστηκε στην αρχική αξιολόγηση, οδήγη-

σε σε μια εξομάλυνση της υπολογιζόμενης ποιότητας του απολήψιμου λιγνίτη, γεγονός που δυσχεραίνει τον σωστό προγραμματισμό παραγωγής του ορυχείου.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Αναστόπουλος Ι. & Κούκουζας Κ. 1972. Γεωλογική και κοιτασματολογική μελέτη νοτίου τμήματος λιγνιτοφόρου λεκάνης Πτολεμαΐδας, Γεωλογική και γεωφυσική μελέτη του Ινστιτούτου Γεωλογίας και Ερευνών Υπεδάφους, τόμος XIV, No 1, Αθήνα.

Γαλετάκης Μ. 1992. Έμπειρα συστήματα και εφαρμογές στις γεωεπιστήμες, Διημερίδα ΓΕΩΤΕΕ Δ. Κρήτης, Γεωλογία και ηλεκτρονικοί υπολογιστές, 13-14 Μαρτίου, Ρέθυμνο.

Galetakis M. 1996. Determination of lignite quality mined from multilayer deposits applying continuous open cast methods, PhD Thesis, Technical University of Crete, 263pp.

Galetakis M., Agioutantis Z. 2000. The influence of strategic development options on the long term quality variation of (mined) lignite - the case of the South Field Mine in Ptolemais – Greece.' Proced. of the Ninth International Symposium on Mine Planning & Equipment Selection, (MPES 2000), Athens 6-9 November, pp. 57-62.63pp.

Kolovos N., Georgakopoulos A., Fillipidis A., Kavouridis C., 2002. The Effects on the Mined Lignite Quality Characteristics by the Intercalated Thin Layers of Carbonates in Ptolemais Mines, Northern Greece. Energy Sources, 24(8), 761-772.

Pavloudakis F., Agioutantis Z. and Kavourides C.,2003. Stockpile homogenisation possibilities of the lignite produced from the mines of Ptolemais area, Greece, Bulk Solids Handling, 23(1), 22-26.

Καραμαλίκης, Ν. 1992. Μοντελοποίηση λιγνιτικών κοιτασμάτων με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή. Ορυκτός Πλούτος, 76, 39-50.

ABSTRACT

ESTIMATION OF THE EFFECT OF PARTINGS TO THE QUALITY OF RECOVERABLE LIGNITE MINED FROM MULTI-LAYERS DEPOSITS

M. Galetakis

Department of Mineral Resources Engineering, Technical University of Crete, Akrotiri, 73100 Hania, email:galetaki@mred.tuc.gr

K. Papanikolaou

Institute of Geological and Mineral Exploration of Greece, Mesogion Str. 70, 115 27 Athens

The evaluation of multi-layers lignite deposits is mainly based on borehole data. The lack of sufficient number of analytical data of waste and carbonaceous layers, leads to the use of indicative values during the evaluation and consequently affects the estimation precision of recoverable lignite quality. In the present work the possibility of determination of basic quality parameters of waste and carbonaceous layers by using an expert system was investigated. The development of the expert system was based on the available analytical data of waste and carbonaceous layers and the coded descriptions of corresponding cores. The expert system was used for the estimation of quality characteristics of waste and carbonaceous layers from selected core of Southern Field mine of Ptolemais area. The quality characteristics of the estimated recoverable lignite shows a more intense fluctuation compared with this obtained by using indicative values for waste and carbonaceous layers.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΣΤΟΝ 21Ο ΑΙΩΝΑ

Φωκιανού Τερέζα
Πρόεδρος FLOW AE (τ. Δ/νουσα Συμβ. ΔΕΠ-ΕΚΥ,)

Ευρυδάμαντος 21-23, 117-45, Αθήνα. flow@hol.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρουσία υδρογονανθράκων στο παγκόσμιο ενεργειακό ισοζύγιο, θα είναι το ίδιο σημαντική όσο σήμερα, τουλάχιστον για δύο δεκαετίες ακόμη.

Το 2000 τα ορυκτά καύσιμα συμμετείχαν στον παγκόσμιο ενεργεικό εφοδιασμό κατά 90% με το πετρέλαιο να κατέχει το 40%, το φυσικό αέριο 25%, τον άνθρακα 25%, την πυρηνική ενέργεια 7% και τα υδροηλεκρικά 3%.

Όμως τα ορυκτά καύσιμα είναι εξαντλούμενες πηγές ενέργειας. Σύμφωνα με μελέτες και προβλέψεις διεθνών ενεργειακών κέντρων, η παγκόσμια παραγωγή πετρελαίου, του σημαντικότερου καυσίμου της εποχής μας, πρόκειται να φτάσει το ανώτατο σημείο παραγωγής (peak) κάπου μέσα στη δεκαετία, μετά από αυτό θα αρχίσει η σταδιακή και οριστική πτώση της παραγωγής, η οποία δεν θα είναι αρκετή να καλύψει την συνεχώς αυξανόμενη παγκόσμια ενεργειακή ζήτηση. Οι επιπτώσεις στην παγκόσμια οικονομική ανάπτυξη θα είναι πολύ σοβαρές αν δεν ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα για την αντιμετώπιση της επερχόμενης ενέργειακής κρίσης.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα επόμενα 50 χρόνια, σύμφωνα με τις προβλέψεις διεθνών ενεργειακών κέντρων, οι ενεργειακές ανάγκες σε παγκόσμια κλίμακα θα αυξηθούν δύο και τρεις φορές ακόμη και δεν υπάρχει αμφιβολία ότι η ζήτηση υδρογονανθράκων (πετρελαίου και φυσικού αερίου) θα συνεχίσει να αυξάνεται για τα επόμενα 20 χρόν:α. (Prof. M.J.Economidis, The Oil & Gas Review 2003).

Εύλογα λοιπόν προκύπτουν κάποια βασικά ερωτήματα όπως:

Πόσο σημαντικός είναι ο ρόλος του πετρελαίου; Πόσο σύντομα θα εξανληθεί; Πόσο εύκολη είναι η σταδιακή του αντικατάσταση από άλλα καύσιμα και ποιά θα είναι αυτά; Πόσο σοβαρές θα είναι οι επιπτώσεις στη παγκόσμια οικονομική ανάπτυξη από την έλλειψη πετρελαίου;

Αυτά τα καυτά ερωτήματα περιμένουν απαντήσεις, προκειμένου η διεθνής κοινότητα να είναι έτοιμη να αντιμετωπίσει την επερχόμενη ενεργειακή κρίση.

Μελέτες και προβλέψεις των παγκόσμιων ενεργειακών κέντρων, οδηγούν σε 3 βασικά συμπεράσματα:

1. Το πετρέλαιο θα συνεχίσει να έχει δεσπόζουσα θέση για τις επόμενες 2 δεκαετίες τουλάχιστον.
2. Η παγκόσμια ενεργειακή ζήτηση θα αυξάνεται συνεχώς.
3. Ο παγκόσμιος χάρτης ενεργειακής ζήτησης θα μεταβληθεί, με αύξηση της ζήτησης από χώρες εκτός του ΟΟΣΑ.

Το 2000 τα ορυκτά καύσιμα συμμετείχαν κατά 90% στον παγκόσμιο εφοδιασμό ενέργειας, με το πετρέλαιο να κατέχει το 40% σύμφωνα με το BP Statistical Review, June 2001 (βλ Διάγραμμα 1).

Μέχρι το 2020 το πετρέλαιο αναμένεται να κατέχει ακόμη το 40% του παγκόσμιου ενεργειακού εφοδιασμού ενώ για το φυσικό αέριο (φ.α) προβλέπεται αύξηση μέχρι και 30%. (BP Statist. Review, June 2003).

Οι Ανανεώσιμες πηγές (ΑΠΕ) και οι άλλες μορφές ενέργειας σίγουρα θα αναπτυχθούν σημαντικά και θα συμβάλλουν στο ενεργειακό μείγμα, θα καλύψουν όμως μικρό τμήμα της αναπτυσσόμενης ζήτησης. Το International Energy Agency (IEA) εκτιμά ότι στην καλύτερη περίπτωση δεν θα καλύψουν ούτε το 10% των ενεργειακών αναγκών μέχρι το 2020.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1

Δεν υπάρχει αμφιβολία όμως, ότι οδεύουμε προς τη φυσική **εξάντληση** των ορυκτών καυσίμων και προφανώς της σημαντικότερης ενεργειακής πηγής, **του πετρελαίου**.

1.1 Ανώτατο Σημείο Παραγωγής (Peak)

Είναι γνωστό οτι το πετρέλαιο που παράγεται στις ιζηματογενείς λεκάνες φτάνει στο peak με σταθερούς ρυθμούς και στη συνέχεια αρχίζει η πτώση της παραγωγής σταθερά και αργά, εφόσον τα πρώτα πεδία εξαντλούνται και τα τελευταία δεν μπορούν να αναπληρώσουν την διαφορά. Παράγοντες όπως **η αύξηση της τιμής του**, η **γνώση της δομής και** η ανάπτυξη της **τεχνολογίας** παρατείνουν την παραγωγή αλλά δεν την αναστρέφουν.

Σήμερα, σε 56 παραγωγούς χώρες, έχει αρχίσει η πτώση της παραγωγής και οι περισσότερες απέδειξαν ότι το peak συνέβει όταν είχε παραχθεί το 40-60% των συνολικών αποθεμάτων.(Petroleum Review, August 2002)

Αναλύσεις που αφορούν την παραγωγή των αποθεμάτων που έχουν απομείνει και αυτών που αναμένεται να ανακαλυφθούν στις υπόλοιπες παραγωγούς χώρες χρησιμοποιώντας τις 56 ως μοντέλα, προσδιορίζουν κατά προσέγγιση τον χρόνο που θα αρχίσει η πτώση και σ' αυτές.

Οι 94 πετρελαιοπαραγωγές χώρες του πλανήτη, βρίσκονται σε διαφορετικά στάδια της καμπύλης αποθεμάτων/άντλησης. Άλλες έχουν περάσει το peak, όπως πχ οι ΗΠΑ που το 1970 έφτασαν το ανώτατο σημείο παραγωγής με 9,64 εκ.βαρέλια/ημέρα(βαρ./ημ.)- ενώ μέχρι σήμερα η παραγωγή έχει μειωθεί στα 5,8εκ.βαρ/ημ - , άλλες είναι κοντά, όπως το Ηνωμένο Βασίλειο και η Νορβηγία στο τμήμα της Β. θάλασσας, που βρίσκονται ήδη στο peak και αναμένεται πτώση με ρυθμό 6% / ετος.

Εν τούτοις, οι 5 μεγάλοι παραγωγοί του κόσμου, Σαουδική Αραβία, Ιράκ, Ιράν, Ηνωμένα Αραβικά Εμιράτα και Κουβέιτ, είναι σε αρχικό στάδιο άντλησης και μπορούν να παίξουν ένα ισορροπιστικό ρόλο μεταξύ της παγκόσμιας ζήτησης και της προσφοράς των υπολοίπων.

Ο ΟΠΕΚ (Αλγερία, Ινδονησία, Ιράν, Κουβέιτ, Λιβύη, Νιγηρία, Κατάρ, Σ.Αραβία, ΗΑΕ, Βενεζουέλα και Ιράκ) είναι ο μόνος οργανισμός που πάνω από 40 χρόνια προστατεύει και παρατείνει την εξάντληση πετρελαίου. Από το 1960, έχει άμεση διαχείριση σε παγκόσμιο επίπεδο παραγωγής, κάνοντας τη ζήτηση να κυμαίνεται με έναν μάλλον απρόβλεπτο τρόπο, προσπαθώντας να κρατήσει τις τιμές ψηλότερα απο τις πιέσεις της αγοράς, καθυστερώντας έτσι το παγκόσμιο peak της παραγωγής και προφανώς, θα συνεχίσει να κάνει το ίδιο για όσο χρόνο ακόμη θα του επιτρέπουν να έχει τον έλεγχο . Πάντως με τους σημερινούς ρυθμούς άντλησης, το peak του OPEC αναμένεται γύρω στο 2013 (Mamdouh G. Salameh).

1.2 Αποθέματα

Τα συνολικά παγκόσμια αποθέματα πετρελαίου – πριν αρχίσει η εξόρυξη- υπολογίζονται σε 2,000 δις. βαρέλια. Εάν λάβουμε υπ'όψην ότι μέχρι σήμερα έχουν παραχθεί περίπου 935 δις. βα-

ρέλια πετρελαίου, δηλαδή λίγο λιγότερο από το 50% των παγκόσμια ανακαλυφθέντων μέχρι σήμερα αποθεμάτων και συνυπολογίσουμε και τα αναμενόμενα να ανακαλυφθούν, τα οποία εκτιμώνται σε περίπου 280 δις. βαρέλια, απομένουν να ανληθούν πάνω από 1,000 δις βαρέλια ακόμη (BP Statistical Review, June 2001 and Mamdouh G. Salameh calculations).

Κατά την άποψη των ειδικών, το peak της άντλησης παγκόσμια, θα πλησιάσει όταν παραχθούν 1,000 δισ. βαρέλια πετρελαίου, δηλαδή το μισό των 2,000 δις βαρελιών. Με τους αναμενόμενους ρυθμούς παραγωγής και ζήτησης, αυτό θα συμβεί σε 1-2 χρόνια, πιθανόν μεταξύ 2005-2006.

Καθώς θα πλησιάζει το παγκόσμιο peak της παραγωγής, η τιμή του πετρελαίου θα αυξάνεται ραγδαία. Εν τούτοις, αν συμπεριλάβουμε τα παγκόσμια αποθέματα του μη συμβατικού πετρελαίου (όπως tar sands και oil sales, βαρύ και πολύ βαρύ πετρέλαιο) που υπολογίζονται σε 572 δις. βαρέλια, τότε το παγκόσμιο peak παραγωγής, μετατοπίζεται πιθανόν για μερικά χρόνια αργότερα, αλλά όχι πέραν του 2010.

1.3 Υποσχόμενες Περιοχές

Το 60% των παγκόσμιων αποθεμάτων βρίσκεται σε γιγαντιαία κοιτάσματα που ανακαλύφθησαν πριν το 1970. Τα τελευταία 20 χρόνια υπάρχει σημαντική μείωση στο ρυθμό ανακάλυψης γιγαντιαίων κοιτασμάτων που δεν μπορούν να προσθέσουν σημαντικά αποθέματα.

Σήμερα οι πλέον υποσχόμενες περιοχές για μεγάλα κοιτάσματα είναι:

α) Η νότια θάλασσα της Κίνας και συγκεκριμένα τα νησιά Spratly, όπου η έρευνα καθυστέρησε λόγω της αμφισβητούμενης κυριαρχίας της θάλασσας μεταξύ 6 χωρών. Τα πιθανά αποθέματα υπολογίζονται σε 80 δις βαρ. πετρελαίου και φυσικού αερίου όσο όμως κι αν είναι ελκυστικά, δεν αποτελούν άλλη μία βόρεια θάλασσα.

β) Η λεκάνη της Κασπίας. Δέν υπάρχουν φυσικά τα αναμενόμενα κατά καιρούς μυθώδη αποθέματα των 200 δις. βαρ. Τα αποδεδειγμένα αποθέματα φτάνουν τα 17 δισ. ή το 1.5% των παγκόσμια αποδεδειγμένων αποθεμάτων. Παρ'ολα αυτά, αποθέματα μεταξύ 40 και 60 δις. βαρ. θεωρούνται λογικά από γεωλόγους που γνωρίζουν καλά τη περιοχή. Εκτός όμως των περιορισμένων αποθεμάτων, το πετρέλαιο της Κασπίας κοστίζει ακριβά (έρευνα, ανάπτυξη, παραγωγή, μεταφορά στις παγκόσμιες αγορές). Σήμερα το κόστος ανέρχεται σε 12-15δολ/βαρ. και μπορεί να συμπιεστεί μέχρι τα 10δολ/βαρ.. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η παραγωγή αναμένεται το 2010 σε 2,34 εκ. βαρ/ημ. και πλησιάζοντας το 2020 σε 3,6 εκ. βαρ/ημ. Είναι προφανές ότι οι τιμές πετρελαίου είναι το κλειδί για την εκμετάλλευση των κοιτασμάτων της Κασπίας.(BP Statistical Review,2003).

γ.) Τα ανεξερεύνητα πεδία, στα βαθιά νερά (βάθος θάλασσας > 1,500m) στον Κόλπο του Μεξικού, στη Δυτική Αφρική και στη Βραζιλία, (το ονομαζόμενο Χρυσό Τρίγωνο) τα οποία όμως αναλογικά με τα γιγαντιαία κοιτάσματα που ανακαλύφθηκαν πριν το 1970 και με εκτιμώμενα πιθανά αποθέματα περίπου 150 δις.βαρ. θεωρούνται σχετικά μικρά(Petroleum Economist, Oct.2003)

Ήδη γνωρίζουμε που βρίσκονται τα ανεξερεύνητα κοιτάσματα, κανένα όμως από αυτά δεν μπορεί να συγκριθεί με εκείνα της Μ.Ανατολής, ούτε σε αποθέματα ούτε σε οικονομικές αποδόσεις γεγονός που τα κατατάσει σε μη σημαντικά.(Petroleum Review,Sept. 2002)

Σύμφωνα με διεθνείς αναλυτές κανένα κίνητρο που θα τεθεί άμεσα σε εφαρμογή δεν μπορεί ουσιαστικά να επιδράσει στο peak του χρόνου παραγωγής. Ούτε η έρευνα της Κασπίας, ούτε οι γεωτρήσεις στη νότια θάλασσα της Κίνας, ούτε η ανάπτυξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας μπορούν να συνεισφέρουν ικανοποιητικά ώστε να αποφευχθεί ένας αναγκαστικός πόλεμος για τη διεκδίκηση του υπολοίπου πετρελαίου (Harts E&P Jan. 2000)

1.4 Παγκόσμια Ενεργειακή Ζήτηση

Σήμερα οι ανεπτυγμένες χώρες παράγουν περίπου το 1/3 της παγκόσμιας ενέργειας και καταναλώνουν τα 2/3 ,ενω οι αναπτυσόμενες χώρες παράγουν τα 2/3 και καταναλώνουν το 1/3 .

Η ετήσια κατά κεφαλή κατανάλωση είναι:

- Αναπτυσσόμενες χώρες 2 βαρ/ετος
- Ανεπτυγμένες χώρες 14,2 βαρ/ετος
- ΗΠΑ 25,0 βαρ/ετος

Κατά το πρώτο τέταρτο του 21ου αιώνα η παγκόσμια ζήτηση πετρελαίου φαίνεται να αυξάνεται με ρυθμό 1,9% /ετος φθάνοντας τα 95,8 εκ. βαρ./ημ στο 2010 απο 76 εκ. βαρ./ημερα που είναι σή-

μερα και τα 115 εκ. βαρ./ημ. το 2020. Το μεγαλύτερο κομμάτι της αύξησης θα οφείλεται στις μεταφορές (2000 IEA,World Energy Outlook)

Οι σημαντικότεροι παράγοντες που οδηγούν στην αύξηση της παγκόσμιας ζήτησης, είναι η **οικονομική ανάπτυξη** και η **αύξηση του πληθυσμού**.

Με τις σημερινές προβλέψεις, σε λιγότερο απο δεκαετία, η σταδιακή μείωση της παραγωγής σε συνδιασμό με τη ραγδαία αύξηση ζήτησης, από τους γίγαντες των αναπτυσσόμενων χωρών Κίνα και Ινδία ,θα δημιουργήσει σοβαρό ανταγωνισμό μεταξύ των βιομηχανοποιημένων χωρών, με σημαντικές συνέπειες στη παγκόσμια οικονομία (πληθωρισμός, οικονομική ύφεση και διεθνής ένταση) εφ' όσον δεν προβλέπεται η αντικατάσταση του πετρελαίου με άλλο καύσιμο στις μεταφορές πριν απο 20 χρόνια.

Ο παγκόσμιος πληθυσμός αναμένεται να αυξηθεί από 6 δις το 2000, σε 8 δις το 2020. Η αύξηση του πληθυσμού στις αναπτυσσόμενες χώρες εκτιμάται σε 1.7% /ετος ενω στις ανεπτυγμένες χώρες σε 0.3% /ετος. Ο όγκος της παγκόσμιας βιομηχανικής ανάπτυξης, αναμένεται να συμβεί στις αναπτυσσόμενες χώρες(IEA World Energy Outlook 2001)

ΠΙΝΑΚΑΣ 1. ΠΡΟΒΛΕΠΟΜΕΝΗ ΑΥΞΗΣΗ ΖΗΤΗΣΗΣ ΜΕΧΡΙ ΤΟ 2020 (ΤΙΜΕΣ ΣΕ '000 ΒΑΡ./ΗΜ)

US	10,5	(54%)	16.5	(64%)
Western Europe	6,9	(49,6%)	8.8	(57%)
Japan	5,6	(100%)	5.9	(100%)
China*	1,1	(26%)	7.4	(71%)

Source: Derived from estimates in EU EIA's International Energy Outlook 2001

Στον πίνακα 1 φαίνονται οι προβλέψεις του EIA (λιγο πριν το τρομοκρατικό χτύπημα της 11 Σεπ. 2001), σύμφωνα με τις οποίες, ιδιαίτερα σημαντική αναμένεται η αύξηση της ζήτησης στις ΗΠΑ και την Κίνα. Η προβλεπόμενη μείωση της παραγωγής πετρελαίου στις ΗΠΑ κατα 1% ετήσιως μέχρι το 2020 (ήτοι σε 5,1 εκ. βαρ./ημ απο 5,8 εκ. βαρ./ημ. σήμερα) και η αύξηση της ζήτησης θα οδηγήσουν στην αύξηση της εξάρτησης της απο εισαγωγές πετρελαίου απο 54% σήμερα (10,5 εκ. βαρ./ημ.) σε 64% το 2020 (16,5 εκ. βαρ./ημ.). Η Β. Αμερικη σαν σύνολο (κυρίως οι ΗΠΑ αλλά και ο Καναδάς και το Μεξικό), αναμένεται να απορροφήσουν πάνω από 52% των πετρελαικών προμηθειών τους απο χώρες του OPEC αντί του 47% το 1998.

Το EIA- όπως αναφέρεται στο Petroleum Economist,Jan 2004- προβλέπει οτι η ζήτηση πετρελαίου των ΗΠΑ θα αυξηθεί σε 20,4εκ. β/ημ. αυτή τη χρονιά–περίπου 300 000β/ημ. ή 1,5% περισότερο, απο τις εκτιμήσεις του 2003 (EIA, The USA)

1.5 Εναλλακτικά καύσιμα

Οι άλλες εναλλακτικές μορφές ενέργειας, **όπως το LNG, οι βιτουμενιούχοι άμμοι του Καναδά** και **της Βενεζουέλας**, τα projects για **υγροποιημένο φυσικό αέριο (GTL),** οι **ανανεώσιμες,** είναι γενικά πολύ ακριβές και μακροπρόθεσμες λύσεις, και η ανάπτυξη τους σε μεγάλη κλίμακα θα απαιτήσει πάνω από δεκαετία(Petr. Review ,June 2001-July 2001)

Σύμφωνα με τις απόψεις του Energy Institute του Λονδίνου (EI) τ. Petroleum Institute (IP) **το μη συμβατικό πετρέλαιο** δύσκολα θα φτάσει να καλύψει το 4% της παγκόσμιας ζήτησης το 2020.

Η μετάβαση από τα ορυκτά καύσιμα στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι αναπόφευκτη.**Η πυρηνική, ηλιακή ενέργεια και το υδρογόνο** θα αποτελέσουν σημαντικές πηγές ενέργειας μέσα στον 21ο αιώνα μόνο αν η τεχνολογία αναπτυχθεί ικανοποιητικά, ώστε να διαπιστωθεί η καταλληλότητα χρήσης. Ακόμη και σ' αυτή την περίπτωση όμως, η συνεισφορά στην παγκόσμια πρωτογενή ενεργειακή ζήτηση δεν θα ξεπεράσει το 7% το 2025 και πιθανόν να αυξηθεί στο 13% το 2050 (John D. Edwards, April 2001)

Οι κυψέλες καυσίμων θα έχουν πιθανόν σοβαρή επίπτωση στην παγκόσμια κατανάλωση πετρελαίου κίνησης και diesel. Αλλά θα χρειαστούν δεκαετίες για να κυκλοφορήσουν αυτοκίνητα υδρογόνου.

Τα ορυκτά καύσιμα θα συνεχίσουν να κατέχουν πιθανόν το κύριο μερίδιο στον παγκόσμιο εφοδιασμό ενέργειας σε όλο τον 21ο αιώνα.

2 Η ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ

Η Ευρώπη κατείχε μόλις το 5% των παγκόσμιων αποθεμάτων πριν αρχίσει η εξόρυξη πετρελαίου – το μικρότερο όγκο από τις άλλες 7 γεωγραφικές περιοχές της γης – αλλά έχει καταφέρει σταθερή ανάπτυξη εξόρυξης από τότε που η Ρουμανία άρχισε την πρώτη παραγωγή πριν από 150 χρόνια.

Η Ευρώπη σήμερα παράγει το 40% του πετρελαίου που καίει καταναλώνοντας το 20% της παγκόσμιας ετήσιας παραγωγής. Εισάγει το 60% των αναγκών της σε χαμηλού κόστους πετρέλαιο απο Ρωσία και Μέση Ανατολή και πρέπει να αύξάνει τις εισαγωγές της κατά 2% /ετος για την αντιμετώπιση της ζήτησης στα σημερινά της επίπεδα(Dr. M. R Smith, Petr. Review, Aug. 2002).

Η Ευρώπη έχει παράγει μέχρι σήμερα περίπου 50 δις βαρ. πετρελαίου, ήτοι το 57%.των εκτιμώμενων αρχικών αποθεμάτων της., με τη Νορβηγία και τη Μ. Βρετανία να κατέχουν το 75% των αρχικών ευρωπαϊκών αποθεμάτων, τα οποία βρίσκονται κυρίως στη Βόρεια Θάλασσα. Η Γερμανία έχει επίσης αξιόλογα αποθέματα στη Βόρεια Θάλασσα, ενώ η Ρουμανία – η άλλη σημαντική παραγωγός χώρα της Ευρώπης – έφτασε το peak το 1976 και τώρα βρίσκεται σε ύφεση.

Σαφέστατα η Ευρώπη θα αντιμετωπίσει τεράστια προβλήματα όταν περιοριστεί ο παγκόσμιος εφοδιασμός πετρελαίου κατά τη διάρκεια της επόμενης δεκαετίας,μόλις πλησιάσει το παγκόσμιο peak παραγωγής πετρελαίου και οι νέες προμήθειες πετρελαίου δεν θα είναι ικανές να αντιμετωπίσουν την αύξηση της ζήτησης ούτε κατά 1% .

Εκτός από το πολιτικό ρίσκο ένα παγκόσμιο peak στην παραγωγή θα έχει σοβαρές συνέπειες για την ενεργειακή ασφάλεια της Ευρώπης αρκετό καιρό πριν να συμβεί αυτό. Όχι μόνο ο εφοδιασμός θα περιοριστεί καθώς οι χώρες του OPEC θα εξαντλήσουν την επιπλέον παραγωγή αλλά μόλις ο κόσμος αντιληφθεί ότι έρχεται το παγκόσμιο peak θα υπάρξει πρόωρη αύξηση τιμών που θα επιδράσει δυσμενώς στην οικονομική ανάπτυξη.

Επίσης οι ελλείψεις θα οδηγήσουν σε ανταγωνισμό προμήθειας με τις Η.Π.Α. και την Ασία, πληθωρισμό, οικονομική ύφεση και διεθνή ένταση.

Η αύξηση χρήσης του ρωσικού αερίου για ηλεκτρική ενέργεια και θέρμανση μπορεί να αναπληρώσει κάποιο μέρος των ελλείψεων πετρελαίου. Αν και η εξάρτηση της Ευρώπης μακροπρόθεσμα από εισαγωγές ρωσικού αερίου που βρίσκονται σε απρόσιτες περιοχές, όπως και η χρήση νορβηγικού αερίου, που θα εξάγεται από μεγαλύτερα, βάθη θα φτάσει πολύ ψηλά την τιμή του.

Ο πρόεδρος της Ιταλικής ENI σε πρόσφατη ομιλία του αναφέρει ότι στο τέλος της δεκαετίας το ρωσικό αέριο θα αυξηθεί κατά 75% ενώ το νορβηγικό κατά 100% .

Οι ευρωπαϊκές κυβερνήσεις ενδιαφέρονται και ανησυχούν για τις περιβαλλοντικές απειλές θα πρέπει όμως να φροντίσουν εξίσου και για την εξοικονόμηση ενέργειας και τη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης επισημαίνοντας επίσης τον κίνδυνο.

Φαίνεται όμως ότι οι περισσότερες κυβερνήσεις και οι συμβουλευτικοί οργανισμοί δεν είναι γνώστες του επικείμενου παγκόσμιου περιορισμού στον εφοδιασμό και αυτό οφείλεται στη μάλλον αισιόδοξη άποψη πολλών αμερικανών γεωλόγων και διεθνών οργανισμών ενέργειας επί της μελλοντικής παγκόσμιας δυνατότητας, να παραχθεί περισσότερο πετρέλαιο.

Ομως οι μεγάλες εταιρίες ήδη εστιάζουν σε βαθύς θαλάσσιους ορίζοντες, προωθούν καμπάνιες για απελευθέρωση των προστατευόμενων περιοχών, καταστρώνουν εναλλακτικές λύσεις και προωθούν συγχωνεύσεις και συμμαχίες.

Φυσικά έχοντας υπ' όψιν το χρηματιστήριο δεν συζητούν για έλλειψη εφοδιασμού πετρελαίου και ούτε κι το ΙΕΑ το κάνει.

Ίσως κάτω από ένα παγκόσμιο σενάριο αύξησης τιμών, να ληφθούν μέτρα για μια ένα νέο σταθερό ενεργειικό μείγμα που θα περιλαμβάνει εξοικονόμηση, εναλλακτικά καύσιμα και βελτίωση ενεργειακής απόδοσης.

Βέβαια το εύρος της μετάβασης και ποιός θα υποφέρει λιγότερο εξαρτάται από το πόσο γρήγορα θα γίνουν οι βελτιώσεις που θα εφαρμοστούν από τις κυβερνήσεις και τις ενεργοβόρες βιομηχανίες.

Στα μέσα της επόμενης δεκαετίας δεν θα είναι μόνο ο OPEC που θα περιορίσει το πετρέλαιο.Ένα πρώτο βήμα για τα ευρωπαϊκά κράτη και τους σχετικούς οργανισμούς πρέπει να είναι η βαθιά αντίληψη του προβλήματος και ο προσδιορισμός των περιοχών που θα προμηθεύουν πετρέλαιο τα επόμενα 20 χρόνια, καθώς επίσης, η παραγόμενη ποσότητα, πόση από αυτή θα είναι διαθέσιμη και ποιος θα τη διεκδικεί.

Η φτωχή, σε παραγωγή πετρελαίου, Ευρώπη θα νιώσει αυτόν τον περιορισμό εντονότερα, εκτός και αν εφαρμόσει άμεσα διορθωτικές στρατηγικές.

3 Η ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Η Ελλάδα είναι κομμάτι της Ευρωπαϊκής Ένωσης και οφείλει να εντάξει τις επιλογές της στα από κοινού καθορισμένα ευρωπαϊκά πλαίσια. Η χώρα μας, παρόλο που φαίνεται να διαθέτει υψηλό πετρελαιοδυναμικό, καλύπτει τις ανάγκες της από εισαγόμενους υδρογονάνθρακες σε ποσοστό >98% .

Ειδικότερα το 2002 οι ποσότητες εισαγώμενου αργού ανήλθαν σε 19,2 εκ.ΜΤ με εγχώρια παραγωγή μόλις 165 χιλ.ΜΤ (ποσοστό 0,9%) ενώ οι ανάγκες σε φ.α καλύφθηκαν εξ ολοκλήρου από εισαγωγές που ανήλθαν στο ποσόν των 2,128δις κυβ.μετρ. Η οικονομική διάσταση της πετρελαϊκής εξάρτησης είναι άμεσα προφανής στην εξέλιξη του εμπορικού ισοζυγίου.Την τελευταία δεκαετία οι ετήσιες εξαγωγές συναλάγματος για προμήθειες πετρελαίου κυμάνθηκαν *απο 2-3δις δολ, που αναλογουν σε ποσοστό επι του εμπορικού ελλείματος απο 18-42% αναλογα με τις διακυμάνσεις των τιμών του αργού και* τις συναλαγματικές ισοτιμίες.

Συγκεκριμένα το 2003 με τιμες 25-26δολ/βαρ. για εισαγωγές αργού δαπανήθηκαν 3,4δις ευρώ ή 4δις δολ. που αναλογούν σε ποσοστό επί του εμπορικού ελλείματος 18,5% και 2,3% επι του ΑΕΠ.

Σύμφωνα με την προβλεπόμενη αύξηση των αναγκών της χώρας σε υδρογονάνθρακες και τη σχεδόν μηδενική συνεισφορά της εγχώριας παραγωγής ,(παρά την προβλεπόμενη αύξηση συμμετοχής άλλων πηγών ενέργειας όπως στερεά καύσιμα ,ανανεώσιμες πηγές) **τονίζεται η ανάγκη της χώρας να διαθέτει δικά της αποθέματα.**

Για την επίτευξη αυτού του στόχου είναι αναγκαία:

α) Η αξιοποίηση εγχώριων αποθεμάτων

β) Η πρόσβαση στα παγκόσμια αποθέματα

Η χώρα μας παραμένει σχετικά μια από τις πλέον ανεξερεύνητες περιοχές της Μεσογείου.Οι επενδύσεις που έχουν γίνει μέχρι σήμερα στην έρευνα, αν και έχουν υπερβεί τα 70 δις δραχμ. ,εκ των οποίων τα μισά δαπανήθηκαν την τελευταία πενταετία για έρευνες στη Δυτ. Ελλάδα με τον Α' Διεθνή Γύρο Παραχωρήσεων , εντούτοις παραμένουν σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Υπολογίζεται ότι για να προσδιοριστεί το πετρελαϊκό δυναμικό της χώρας μας μέσα στα επόμενα 15 χρόνια θα απαιτηθούν τουλάχιστον 800εκ ευρώ (περίπου 240δις δρχμ).

Παλαιότερες έρευνες στη **Δυτ. Ελλάδα** είχαν κυρίως διερευνήσει ρηχούς στόχους στην ξηρά και στην θάλασσα. Η σημερινή εξέλιξη της τεχνολογίας επιτρέπει την εξερεύνηση και οικονομική εκμετάλλευση βαθύτερων στόχων οι οποίοι θεωρούνται υψηλής προτεραιότητας , αναβαθμίζοντας έτσι το πετρελαιοδυναμικό της χώρας.

Ειδικότερα στην Δυτ. Ελλάδα, το πετρελαιοδυναμικό μπορεί να είναι σημαντικό, αν αποδειχθεί ανάλογο της υπόλοιπης Περι-Αδριατικής λεκάνης, η οποία έχει αποδώσει μέχρι σήμερα 4 δισ. βαρέλια ισοδύναμου πετρελαίου. Η δυτική πλευρά της Ελλάδας κατέχει το 1/3 της λεκάνης αυτής και μέχρι σήμερα έχουν ανακαλυφθεί μικρές ποσότητες υδρογονανθράκων. Αν η γέννεση υδρογονανθράκων είναι η ίδια με την υπόλοιπη περιοχή και οι παγίδες παρόμοιες, τότε με απλή σύγκριση τουλάχιστον 2 δις. βαρέλια υδρογοναθράκων θα μπορούσαν να έχουν παγιδευθεί στην Δυτ. Ελλάδα.

Το Ανατολικό και Ν.Α Αιγαίο, καθώς και οι Σποράδες, το Μυρτώο Πέλαγος και το Κρητικό Πέλαγος καλύπτονται μόνο από παλαιά αναγνωριστικά σεισμικά δύκτια που περιορίζονται στις νεογενεις λεκάνες, χωρίς στοιχεία για εκτιμήσεις,.

Το Β. Αιγαίο παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον για έρευνα, λόγω των σημαντικών πληροφοριών για σχηματισμούς και πετρελαιογένεση από το γειτονικό κοίτασμα του Πρίνου.Επίσης σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι περιοχές της λεκάνης του Θερμαικού και της Αλεξανδρούπολης και οι βαθύτεροι σχηματισμοί της κεντρ. Ηπειρωτικής Ελλάδας..

Η ερευνητική δραστηριότητα μέχρι το 1995 οδήγησε στην ανακάλυψη 3 εμπορικά εκμεταλλεύσιμων κοιτασμάτων (Πρίνος, Βόρειος Πρίνος, Νότια Καβάλα) και 2 οριακά εκμεταλλεύσιμων κοιτασμάτων Κατακώλου και Επανωμής.

Κοίτασμα Πετρελαίου Πρίνου (θαλάσσιο)

Ανακαλύφθηκε το 1973 στη περιοχή της Θάσου ,από την εταιρεία Oceanic. Την εκμετάλλευση ανέλαβε η Κοινοπραξία Πετρελαίων Βορ. Αιγαίου (NAPC),

Έναρξη πρώτης παραγωγής : 1981

Ανακτήσιμα (recoverable) αποθέματα: 110,000,000 βαρέλια

Μεγίστη παραγωγή: (Peak) 30,000 βαρέλια / ημέρα το 1986

Τελευταίο έτος παραγωγής απο NAPC: 1998

Εκτίμηση υπόλοίπου παραγωγής 10.000.000βαρ.

Κοίτασμα Φυσικού Αερίου Νοτίου Καβάλας(θαλάσσιο)

Ανακαλύφθηκε το 1973 ,την εκμετάλλευση ανέλαβε η NAPC.

Έναρξη πρώτης παραγωγής : 1981

Ανακτήσιμα (recoverable) αποθέματα: 615,000,000 m^3

Μεγίστη παραγωγή: (Peak) 250,000 κυβ. μετρ. /ημ.

Τελευταίο έτος παραγωγής (εξάντληση κοιτάσματος): 1993

Κοίτασμα Πετρελαίου Βορείου Πρίνου(θαλάσσιο)

Ανακαλύφθηκε τον Ιανουάριο του 1994 , σε απόσταση 2,5km Βόρεια από τον παραγωγικό Πρίνο (εκμετάλλευση απο NAPC 65%και ΔΕΠ-ΕΚΥ 35%)

Εναρξη παραγωγής 1996

Απολήψημα 4-5 εκ. βαρ.

Μεγίστη δυνατότητα παραγγωγής 3500β/ημ.

Η συνεκμετάλλευση Πρίνου και Β. Πρίνου αύξησε την παραγωγή σε ανεκτό οικονομικό όριο για τις τιμές πετρελαίου εκείνης της περιόδου (12000βαρ/ημ) .

Το 1999 μετά την αποχώρηση της NAPC, απο τα πεδία εκμετάλλευση, η περιοχή ανατέθηκε, με το Ν. 2779/99, για έρευνα και εκμετάλλευση στην εταιρία Kavala oil (Ευρωτεχνική 67% - Σωματείο εργαζομένων 33%) με παραγωγή 4000-4500βαρ/ημ. ενώ η παραγωγή μειώνεται σταθερά.Η έρευνα συνεχίστηκε. Το 2002 μια νέα επιτυχής γεώτρηση , η ΕΨΙΛΟΝ, προσθέτει περίπου 600βαρ/ημ.πετρελαίου και η συνολική παραγωγή ανήλθε στα 3500βαρ/ημ.

Πρόσφατα η Ευρωτεχνική ΑΕ μεταβίβασε το 86,11% των μετοχών της στην εταιρία REGAL, η οποία στο τέλος του 2003 προχώρησε σε νέα ερευνητική γεώτρηση βάθους 2555μ.,της οποίας τα αποτελέσματα αξιολογούνται.

Το οριακό Κοίτασμα Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου Κατακώλου (Θαλάσσια Περιοχή Πελοποννήσου, Ιόνιο)Ανακαλύφθηκε το 1981απο τη ΔΕΠ-ΕΚΥ. Βάθος δομής >2300μΕκτιμώμενα αποθέματα 40εκ. βαρ με απολληψιμότητα για εκείνη την περίοδο 10-12 εκ. βαρ.

Το οριακό Κοίτασμα Φυσικού Αερίου Επανωμής Ανακαλύφθηκε το 1988 από την ΔΕΠ-ΕΚΥ.Υπολογίζεται οτι περιέχει 500εκ. κυβ μετρ.αερίο, εκ των οποίων τα ωφέλιμα απολήψιμα είναι της τάξης των 280-320 εκ. κυβ. μέτρ.

3.1.1 *Α' Διεθνής Γύρος Παραχωρήσεων στην Ελλάδα*

Επειδή η έρευνα υδρογονανθράκων απαιτεί πολύ μεγάλες επενδύσεις με υψηλό επιχειρηματικό ρίσκο, η ανάκαλυψη όμως πετρελαίου ή φυσικού αερίου, οδηγεί σε εξαιρετικά υψηλές αποδόσεις που δεν επιτυγχάνονται με καμία άλλη επιχειρηματική δραστηριότητα, *αποτελεί διεθνή πρακτική όλες οι χώρες του κόσμου να* ***παραχωρούν*** *τα σχετικά δικαιώματα Ε&Ε υδρογονανθράκων σε εξειδικευμένες εταιρίες πετρελαίου κάτω απο συγκεκριμένους όρους.*

Οι δυτικές χώρες έχουν υιοθετήση αυτή την πρακτική των ¨παραχωρήσεων΄΄ πριν απο πολλές δεκαετίες. Μετά τις μεγάλες ανακαλύψεις της Β. θάλασσας, κυρίως όμως μετά την πτώση του υπαρκτού σοσιαλισμού, ανοίγονται για παραχωρήσεις και νέες παραγωγικές περιοχές σε πολιτικά απρόσιτες περιοχές (πρωιν Σοβιετ. Δημοκρατίες) .

Χώρες οπως η Κίνα και το Βιετνάμ έχουν προχωρήσει σε πολλαπλούς "Γύρους Παραχωρήσεων" με εντυπωσιακά αποτελέσματα. Η γειτονική μας Αλβανία εχει παραχωρήσει απο το 1990 όλες τις θαλάσσιες περιοχες της σε μεγάλες πετρελ. εταιρίες για έρευνα. Η Τουρκία απο το 1962 δίνει παραχωρήσεις μέσω της κρατικής εταιρίας πετρελαίων (TPAO.)

Τον Ιανουάριο του 1995, η χώρα μας προκειμένου να ακολουθήση τη Διεθνή πρακτική, με στόχο την επιτάχυνση των ερευνών στον ελλαδικό χώρο, την αύξηση πιθανότητας επιτυχίας για αποτελεσματική αξιοποίηση του εγχώριου πετρελαϊκού δυναμικού, την μείωση του επιχειρηματικού κινδύνου της κρατικής εταιρίας ΔΕΠ-ΕΚΥ και την μεταφορά τεχνολογίας στη χώρα, εισήγαγε το νόμο 2289/95 (σχετικά με τους όρους αδειών για έρευνα και εκμετάλλευση υδρογονανθράκων στην Ελλάδα) ,πλήρως εναρμονισμένο με την σχετική οδηγία της Ε.Ε. και τα διεθνώς κρατούντα σήμερα στη βιομηχανία πετρελαίου, ευέλικτο., και ευνοικό για προσέλκυση επενδυτών της βιομηχανίας πετρελαίου.

Τα βασικότερα σημεία του νέου νόμου είναι:

- Το δικαίωμα έρευνας και εκμετάλλευσης ανήκει στο Δημόσιο, το οποίο εκχωρεί σε τρίτους κατόπιν διαγωνισμού.
- Προβλέπει Σύμβασεις Μίσθωσης ή Συμβάσεις Διανομής της Παραγωγής.
- Διάρκεια ερευνητικού σταδίου για ξηρά και θάλασσα, με δυνατότητα επέκτασης.
- Διάρκεια εκμετάλλευσης
- Έκταση ερευνητικής περιοχής και περιοχής εκμετάλλευσης
- Φορολογικός συντελεστή σταθερός 40%.

Σε εφαρμογή του νόμου 2289/95, η ΔΕΠ-ΕΚΥ, στο τέλος του 1995 προκήρυξε διεθνή διαγωνισμό (Α Διεθνή Γύρρο Παραχωρήσεων στην Ελλάδα) σε επιλεγμένες περιοχές της Δυτικής Ελλάδας (χερσαίες και θαλάσσιες), και επετεύχθει - το καλοκαίρι του 1997 - η υπογραφή 4 Συμβάσεων Μίσθωσης για 4 περιοχές μεταξύ του Ελληνικού Δημοσίου (ΔΕΠ-ΕΚΥ) και των Διεθνών Πετρελαικών Εταιριών : Enterprise Oil, Union Texas (now Arco), Mol και Triton Hellas.

Η έρευνα στην Δ. Ελλάδα διήρκεσε περίπου 4 χρόνια δαπανήθηκαν πάνω από 65εκ.δολ.και εκτελέστηκαν :

- Σημαντικό δύκτιο σεισμικών καταγραφών νέας τεχνολογίας.
- Δύο γεωτρήσεις στην περιοχή Β Δ Πελοποννήσου βάθους 2400 μ και 1800 μ.
- Δύο γεωτρήσεις στην περιοχή Αιτωλ/νιας απο 1 500μ η καθε μία.
- Μία βαθειά γεώτρηση περίπου 4 000μ και μία πλάγια > 3.000 στην περιοχή Ιωανίννων ,λιαν ελπιδοφόρα που διεκόπη λόγω τεχνικών δυσκολιών.

Η βαθειά θαλάσσια γεώτρηση στην περιοχή του Πατραϊκού προετοιμάστηκε λεπτομερώς, εξεδόθησαν όλες οι απαιτούμενες άδειες και δεν εκτελέστηκε.

Οι έρευνες που διεξήχθησαν στη Δυτ. Ελλάδα δίνουν σημαντικές πληροφορείες για την αξιολόγηση της ευρύτερης περιοχής . Τα νέα δεδομένα δεν πρέπει να μείνουν ανεκμετάλλευτα.

Ομως υπάρχουν και άλλες εκτεταμένες περιοχές στον ελλαδικό χώρο πολλά υποσχόμενες που παραμένουν ανεξερεύνητες. Η Ελλάδα βρίσκεται στην περιοχή της Μεσογείου σε ένα σημαντικό στρατηγικό σημείο. Ολες οι παράκτιες χώρες της θαλάσσιας αυτής περιοχής είναι συνδεδεμένες με το εμπόριο και με τη θάλασσα που αποτελεί κοινή πλουτοπαραγωγική πηγή και έτσι οποιαδήποτε ανακάλυψη μετά από ερευνητική δραστηριότητα είναι ιδιαίτερα σημαντική.

Η περίοδος αύτη ίσως είναι η καταληλότερη για ***συνέχιση της έρευνας και την επανεργοποίηση του Ν.2289/95***

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

BP statistical Review of World Energy, June 2001. Shell International's Exploring the Energy: Scenarios ro 2050.

Harts E&P January 2000.

IEA, World Energy Outlook 2000.

Mamdouh G. Salameh, Anatomy of an Impending Third Oil Crisis, 24th Annual IAEE International Conf. 25-27 April 2001, Houston, US.

Petroleum Review, June 2001, p.14.

Petroleum Review, July 2001

Petroleum Review, Sept.2002, Kazakhstan p.22, North Sea p.15.

Petroleum Review, August 2002 - Energy Security in Europe, by Dr. Michael R.Smith.pp 24-26.

John D. Edwards, Twenty First Century Energy: Transition from Fossil Fuels to Renewable, non-Polluting Energy Sources (Summit on US Energy Policy, Washington DC, 23 April 2001).

BP statistical Review of World Energy, June 2003,pp 38,6 18.

EIA Country Profile :the USA

Petroleum Review Sept 2003,p 36
Petroleum Economist Oct.2003 & Jan 2004
World markets research center, Business Briefing ,The Oil & Gas Review 2003, a report by prof.M.J.Economidis pp 18-21.

ABSTRACT

GLOBAL ENERGY SECURITY IN THE 21ST CENTURY

Teresa Fokianou
Flow S.A, Evridamantos 21-23, 117 45, Athens. flow@hol.gr

There is no doubt that the world's need for oil and gas will continue to increase for the next two decates.

In 2000 fossil fuels supplied 90% of global energy, with crude oil accounting 40% of the total, natural gas 25%, coal 25%,nuclear energy 7% and hydro-electricity 3%.But fossil fuels are exhaustible resources. Energy experts believe that the future global oil supplies will meet demand until global oil production has peaked between 2005 and 2013 causing a serious energy shortage 4 to 5 years later this. Global community has to be prepared to face the coming energy crisis.

Perhaps, under a global scenario of rising prices, a new stable energy mix could be achieved with massive conservation, alternative fuels and energy efficiency improvements.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΜΕΛΕΤΗ ΣΚΛΗΡΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ ΟΡΥΧΕΙΟΥ ΝΟΤΙΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΛΙΓΝΙΤΙΚΟΥ ΚΕΝΤΡΟΥ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ 2003-2009

Χαλάστρα Κ., Κολοβός Ν. και Μανολιάδης Ο.
Τμήμα Γεωτεχνολογίας και Περιβάλλοντος, ΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας, 50100 Κοζάνη, nestor@kozani.org

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σημαντικό πρόβλημα για την εκμετάλλευση του λιγνίτη στο Ορυχείο Νοτίου Πεδίου του Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας αποτελεί η παρουσία σκληρών σχηματισμών εντός του υπερκειμένου. Οι σκληροί αυτοί σχηματισμοί συνίστανται από κροκαλοπαγή, λατυποπαγή, ψαμμίτες και πηλίτες. Επειδή η εξόρυξή τους δεν είναι δυνατή με καδοφόρο εκσκαφέα, η απομάκρυνσή τους αποτελεί αντικείμενο ιδιαίτερης δραστηριότητας, η οποία περιλαμβάνει χρήση εκρηκτικών υλών και ντηζελοκίνητου εξοπλισμού. Οι εν λόγω σκληροί σχηματισμοί, οι οποίοι αποτέθηκαν σε διαφορετικές γεωλογικές περιόδους, αναπτύσσονται εντός 3 στρωματογραφικών ενοτήτων, οι οποίες διακρίνονται χρωματικά στην ερυθρόφαιο, κιτρινότεφρο και πρασινότεφρο σειρά ιζημάτων. Η μελέτη της παρουσίας, της εξάπλωσης, της κατανομής και του προσδιορισμού των σκληρών σχηματισμών αποτελεί σημαντικό κομμάτι της συνολικής μελέτης εκμετάλλευσης του ορυχείου, προκειμένου να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για τον σχεδιασμό της λειτουργίας των μηχανημάτων και την ένταξη και αξιοποίηση του εξοπλισμού. Από τη μελέτη προέκυψε ότι το ποσοστό σκληρών σχηματισμών εντός της ερυθροφαίου σειράς ιζημάτων ανέρχεται σε 38%, εντός της κιτρινοφαίου σε 49% και της πρασινοτέφρου σε 2%. Το συνολικό ποσοστό των σκληρών σχηματισμών ανέρχεται σε 26,2% επί του συνόλου του υπερκειμένου.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το Ορυχείο Νοτίου Πεδίου αναπτύσσεται εντός της λιγνιτοφόρου λεκάνης της Πτολεμαΐδας και ανήκει στο Λιγνιτικό Κέντρο Δυτικής Μακεδονίας. Είναι το μεγαλύτερο λιγνιτωρυχείο της Βαλκανικής χερσονήσου και οι εργασίες ανάπτυξής του ξεκίνησαν τον Αύγουστο του 1979. Οι ετήσιες συνολικές εκσκαφές κυμαίνονται από $80X10^6$ έως $90X10^6$ m^3, ενώ η ετήσια παραγωγή λιγνίτη κυμαίνεται από $18X10^6$ έως $20X10^6$ τόνους. Ένα από τα πλέον σημαντικά προβλήματα στην ανάπτυξη του Ορυχείου Νοτίου Πεδίου αποτελεί η αντιμετώπιση των σκληρών σχηματισμών του υπερκειμένου. Με τον όρο σκληροί σχηματισμοί εννοούνται οι συνεκτικοί σχηματισμοί, οι οποίοι δεν μπορούν να εκσκαφθούν με τον πάγιο εξοπλισμό (καδοφόροι εκσκαφείς) και για το λόγο αυτό αντιμετωπίζονται με εργοτάξια, εκρηκτικά και την χρήση συμβατικού εξοπλισμού. Στην παρούσα εργασία γίνεται διερεύνηση των σκληρών σχηματισμών και υπολογισμός των μαζών, τόσο των μαλακών όσο και των σκληρών σχηματισμών, που θα διακινηθούν για το χρονικό διάστημα 2003 – 2009.

Η ταφροειδής λεκάνη Αμυνταίου – Πτολεμαΐδας δημιουργήθηκε από ρήγματα ΒΔ – ΝΑ διεύθυνσης και εκτείνεται από ΒΔ προς ΝΑ από το Μοναστήρι της FYROM έως την Ελασσόνα. Οι εκατέρωθεν ορεινοί όγκοι της λεκάνης φιλοξενούν τα πετρώματα του υποβάθρου της λεκάνης, όπως σχιστόλιθους, Τριαδικοϊουρασικούς ασβεστόλιθους, μάρμαρα, φλύσχη και Ανωκρητιδικούς ασβεστόλιθους (Αναστόπουλος, Ι. και Κ. Κούκουζας 1972).

Στις νεογενείς αποθέσεις της λεκάνης Αμυνταίου – Πτολεμαΐδας και στο νότιο τμήμα αυτής (Σαριγκιόλ), φιλοξενείται το κοίτασμα λιγνίτη του Ορυχείου Νοτίου Πεδίου. Σε γεωλογική τομή από πάνω προς τα κάτω διακρίνονται οι εξής στρωματογραφικές ενότητες ιζημάτων :

- **Ερυθρόφαιος σειρά ιζημάτων (Ανώτερο Τεταρτογενές)**
- **Κιτρινόφαιος σειρά ιζημάτων (Διλούβιο)**

- **Πρασινότεφρος σειρά ιζημάτων (Ανώτερο Πλειόκαινο)**
- **Λιγνιτοφόρος στιβάδα (Ανώτερο Πλειόκαινο)**
- **Τελική Μάργα**



Σχήμα 1. Στρωματογραφική στήλη

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Για τη διερεύνηση της εν λόγω περιοχής μελετήθηκαν και αξιολογήθηκαν τα στοιχεία 96 γεωτρήσεων σε κάναβο 200Χ200. Αναγνωρίσθηκαν οι σκληροί σχηματισμοί και κατασκευάσθηκαν χάρτες ίσου πάχους για κάθε σχηματισμό, επί των οποίων στηρίχθηκε ο υπολογισμός των μαζών.

Ο υπολογισμός μαζών των μαλακών και σκληρών σχηματισμών του υπερκειμένου του Ορυχείου Νοτίου Πεδίου, έγινε για την περιοχή ανάπτυξης του Ορυχείου κατά το χρονικό διάστημα από τον Απρίλιο 2003 μέχρι και το 2009, όπως προβλέπουν οι μελέτες του Τομέα Μεταλλευτικών Μελετών του Ορυχείου Νοτίου Πεδίου.

Οι σκληροί αλλά και οι μαλακοί σχηματισμοί υπολογίσθηκαν χωριστά και ανά στρωματογραφική ιζηματογενή σειρά. Έτσι, υπολογίσθηκαν από πάνω προς τα κάτω οι μάζες της ερυθροφαίου, της κιτρινοφαίου και της πρασινοτέφρου σειράς.

Για τη χάραξη των επιφανειών ανάπτυξης της κάθε ιζηματογενούς σειράς, λήφθηκαν υπόψη τα τελικά όρια των τομών λειτουργίας για την αντίστοιχη περίοδο, σε συνδυασμό με στοιχεία εγκάρσιων γεωλογικών τομών. Στη συνέχεια έγινε η κατασκευή των ισοπαχών καμπυλών, στον ηλεκτρονικό υπολογιστή, με το μεταλλευτικό πρόγραμμα Metal (Καραμαλίκης 1989,1993).

Τα επόμενα βήματα ήταν η εκτίμηση του μέσου πάχους (με δίκτυο Net) κάθε σχηματισμού και η εμβαδομέτρηση των επιφανειών. Από τα τελευταία στοιχεία προέκυψαν οι όγκοι για κάθε σχηματισμό χωριστά.

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Οι σκληροί σχηματισμοί φιλοξενούνται στο υπερκείμενο του Ορυχείου Νοτίου Πεδίου και απαντούν στην ερυθρόφαιο, κιτρινόφαιο και πρασινότεφρο σειρά ιζημάτων.

Στην ερυθρόφαιο σειρά, η οποία προήλθε από τη χειμάριο μεταφορά του υλικού διάβρωσης του ασβεστολιθικού όγκου του Βερμίου, απαντά το ασβεστολιθικό λατυποκροκαλοπαγές. Η φορά τροφοδοσίας της λεκάνης ήταν ΒΑ-ΝΔ διεύθυνσης. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα το χονδρόκοκκο υλικό να βρίσκεται από το κέντρο προς τα ΒΑ και η καστανέρυθρη άργιλος, η οποία αποτελείται από λεπτομερές υλικό, να απαντά σε μεγαλύτερο πάχος προς το κέντρο της λεκάνης. Το πάχος της σειράς αυτής αυξάνεται προς τα ΒΑ περιθώρια της λεκάνης και μειώνεται προς το κέντρο αυτής (Σταμούλης Κ. 1998, 2003; Κολοβός Ν. 2001).

Το ασβεστολιθικό λατυποκροκαλοπαγές είναι σκληρός-ημίσκληρος σχηματισμός και για την εκσκαφή του γίνεται κατά θέσεις χρήση εκρηκτικών υλών. Στη συνέχεια, για τη διακίνησή του, αναπτύσσεται εργοτάξιο με Shovel και φορτηγά αυτοκίνητα.

Στην υποκείμενη κιτρινόφαιο σειρά ποταμοχειμαρίων αποθέσεων απαντούν οι περισσότεροι σκληροί σχηματισμοί, οι οποίοι συνίστανται από άμμους με ενστρώσεις ψαμμίτη, ψαμμιτοκροκαλοπαγή, πολύμικτα κροκαλοπαγή, συνδεδεμένα αμμοχάλικα καθώς και πηλίτες μέσα σε αργίλους. Τα υλικά αυτά τροφοδότησαν τη λεκάνη με κατεύθυνση ΝΔ-ΒΑ και έτσι αποτέθηκαν σε μεγάλο πάχος προς τα ΝΔ.

Η διαγένεση αυτών των υλικών, με τη συνδρομή κυρίως ασβεστιτικών διαλυμάτων, ποικίλει σε βαθμό και από θέση σε θέση.

Είναι στρωματοειδούς ανάπτυξης και αυτό βοηθά σημαντικά στο να σχεδιασθούν καλύτερα τα δάπεδα των τομών λειτουργίας του Ορυχείου. Η φορά τροφοδοσίας (ΝΔ-ΒΑ) και ο υδρομηχανικός εμπλουτισμός που γινόταν με την ποταμοχειμάριο δράση, συνέβαλε στη δημιουργία του πετρολογικού τύπου των σκληρών σχηματισμών.

Με βάση αυτά, προς τα ΝΔ επικρατούν τα πολύμικτα κροκαλοπαγή με το χονδρόκοκκο υλικό και προς τα ΒΑ άμμοι με ενστρώσεις ψαμμίτη που αποτελούνται από λεπτομερές υλικό. Η διαφοροποίηση αυτή φαίνεται στο ίδιο στρώμα από τα ΝΔ προς τα ΒΑ .

Οι σκληροί σχηματισμοί της κιτρινοφαίου σειράς εναλλάσσονται με στρώματα αργίλων γκριζοκίτρινης και γκρι-γκριζοπράσινης χροιάς. Μέσα στα αργιλικά ιζήματα αναπτύσσονται πηλίτες, μικρού πάχους μέχρι 15 cm και μήκους μέχρι 0.5 m, οι οποίοι προήλθαν από τη διαγένεση της ιλύος. Οι πηλίτες δεν δημιουργούν σημαντικά προβλήματα στη λειτουργία του πάγιου εξοπλισμού (καδοφόροι εκσκαφείς).

Τα υλικά από τα οποία δημιουργήθηκαν οι σκληροί σχηματισμοί της κιτρινοφαίου σειράς απαντούν σε μεγάλα πάχη, που πλησιάζουν ακόμη και τα 40 m σε περιοχές βύθισης των ΒΑ ρηγμάτων και περισσότερο στις ταφροειδείς περιοχές μεταξύ αντιθετικών ΒΑ ρηγμάτων. Αυτό οφείλεται στο ότι τα ρήγματα αυτά παρουσίασαν τη λειτουργία τους πριν, κατά και μετά την απόθεση των υλικών αυτών. Η σύγχρονη και προγενέστερη ενεργοποίηση δημιούργησε χώρους υποδοχής των υλικών αυτών.

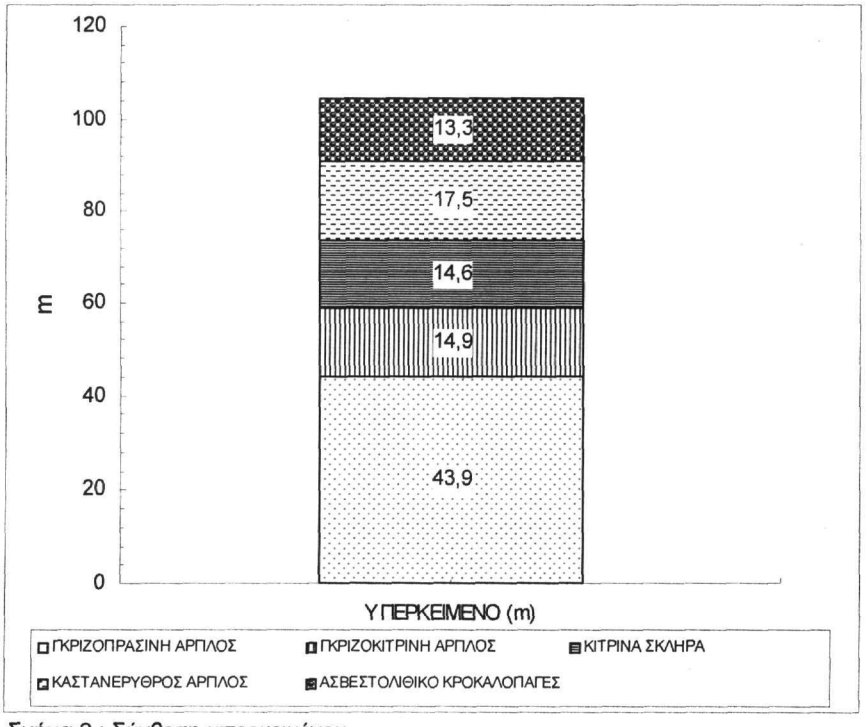
Όλα τα ιζήματα και κατά συνέπεια και οι σκληροί σχηματισμοί, υφίστανται την επίδραση του εφελκυστικού μηχανισμού λειτουργίας της τεκτονικής με αποτέλεσμα να πτυχώνονται. Κατά αυτόν τον τρόπο δημιουργείται μία αντικλινική δομή (σύγχρονες συμπιεστικές δυνάμεις με τον εφελκυσμό) στο μη βυθιζόμενο τέμαχος και μία συγκλινική δομή στο βυθιζόμενο τέμαχος (Σταμούλης Κ. και Μήτρου Π. 1997, Κολοβός Ν. 2001).

Οι δομές αυτές, αποτέλεσμα λειτουργίας της τεκτονικής, έχουν διεύθυνση ΒΑ όπως και η διεύθυνση της σύγχρονης τεκτονικής. Από τη βύθιση των δομών αυτών εξάγονται συμπεράσματα για τον τρόπο λειτουργίας του πεδίου των εφελκυστικών τάσεων.

Ο τρόπος εκσκαφής των σκληρών σχηματισμών έχει άμεση σχέση με τον πετρολογικό τύπο αυτών. Στα κροκαλοπαγή και ψαμμιτοκροκαλοπαγή γίνεται προχαλάρωση αυτών με την χρήση εκρηκτικών υλών, ενώ στις ψαμμιτικές ενστρώσεις, μέσα σε άμμους, η εκσκαφή γίνεται με Shovel. Η διακίνηση αυτών των σχηματισμών γίνεται με μεγάλα φορτηγά αυτοκίνητα.

Στη λιμναία πρασινότεφρο σειρά, η οποία συνίσταται από γκριζοπράσινη άργιλο, απαντούν μικρού πάχους και μικρής εξάπλωσης σκληρά πετρώματα, τα οποία είναι κυρίως συνδεδεμένα αμμοχάλικα. Αυτά απαντούν στα επάνω τμήματα της σειράς και αποτελούν τη μεταβατική ζώνη με την ποταμοχειμάριο σειρά του Διλουβίου.

Οι μάζες της καστανέρυθρης αργίλου προέκυψαν μετά από αφαίρεση των μαζών κιτρινοφαίου, πρασινοτέφρου και σκληρών σχηματισμών ασβεστολιθικού λατυποκροκαλοπαγούς από τις μάζες του υπερκείμενου. Από τους υπολογισμούς προέκυψε ότι το μέσο πάχος του υπερκειμένου στην περιοχή ανάπτυξης του Ορυχείου για τη συγκεκριμένη χρονική περίοδο είναι 104,2 m (Σχήμα 2).



Σχήμα 2 : Σύνθεση υπερκειμένου

Το συνολικό πάχος των σκληρών σχηματισμών είναι :

13,3 m ασβεστολιθικό λατυποκροκαλοπαγές
14,6 m άμμοι με ενστρώσεις ψαμμίτη + πολύμικτο κροκαλοπαγές
0,7 m συνδεδεμένα αμμοχάλικα
28,6 m

Το συνολικό πάχος των μαλακών σχηματισμών είναι :

17,5 m καστανέρυθρος άργιλος
14,9 m γκριζοκίτρινη άργιλος
43,2 m γκριζοπράσινη άργιλος
75,6 m

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του υπολογισμού των υπό εξόρυξη μαζών (μαλακών και σκληρών σχηματισμών) κάθε ιζηματογενούς σειράς.

Πίνακας 1. Υπολογισμός μαζών μαλακών και σκληρών σχηματισμών

ΙΖΗΜΑΤΟΓΕΝΗΣ ΣΕΙΡΑ	ΟΓΚΟΣ ΜΑΛΑΚΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ ($x10^6 m^3$)	ΟΓΚΟΣ ΣΚΛΗΡΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ ($x10^6 m^3$)	ΣΥΝΟΛΟ ΜΑΖΩΝ ΥΠΕΡΚΕΙΜΕΝΟΥ $x10^6 m^3$	ΜΑΛΑΚΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ ΤΩΝ ΜΑΖΩΝ (%)	ΣΚΛΗΡΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ ΤΩΝ ΜΑΖΩΝ (%)
ΕΡΥΘΡΟΦΑΙΟΣ	106	64	170	24	14,5
ΚΙΤΡΙΝΟΦΑΙΟΣ	50	49	99	11,5	11
ΠΡΑΣΙΝΟΤΕΦΡΟΣ	169	3	172	38,3	0,7
ΣΥΝΟΛΟ	325	116	441	73,8	26,2

Οι συνολικές μάζες του υπερκειμένου που υπολογίσθηκαν ανέρχονται σε **$441x10^6 m^3$**. Αυτές κατανέμονται σε:

64 x 10^6 m^3 ασβεστολιθικό λατυποκροκαλοπαγές
106 x 10^6 m^3 καστανέρυθρη άργιλος
49 x 10^6 m^3 σκληροί σχηματισμοί κιτρινοφαίου σειράς
50 x 10^6 m^3 γκριζοκίτρινη άργιλος
169 x 10^6 m^3 γκριζοπράσινη άργιλος
3 x 10^6 m^3 σκληροί σχηματισμοί πρασινοτέφρου σειράς

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα μαλακά ιζήματα ανέρχονται σε 325 x 10^6 m^3 και μπορούν να εκσκαφθούν με τον πάγιο εξοπλισμό (καδοφόροι εκσκαφείς). Αυτά αποτελούν το 73,3 % των συνολικών μαζών.

Οι σκληροί σχηματισμοί υπολογίζονται σε 116 x 10^6 m^3 και για την εκσκαφή τους απαιτείται η χρήση εκρηκτικών, έτσι ώστε να γίνει η προχαλάρωσή τους και στη συνέχεια η διακίνησή τους προς την εσωτερική απόθεση. Αυτά αποτελούν το 26,3 % των συνολικών μαζών.

Η ερυθρόφαιος σειρά ιζημάτων (Αν. Τεταρτογενές) αποτελείται συνολικά από $170x10^6$ m^3. Οι σκληροί σχηματισμοί αποτελούν το 37,6 % των μαζών και οι μαλακοί το 62,4 %.

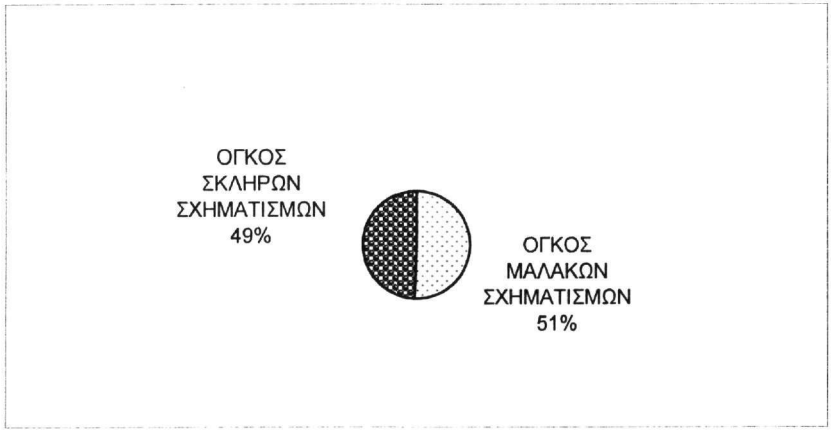
Η κιτρινόφαιος σειρά ιζημάτων (Πλειστόκαινο) ποταμοχειμαρίων αποθέσεων υπολογίσθηκε σε $99x10^6$ m^3. Οι σκληροί σχηματισμοί αποτελούν το 49,5 % και οι μαλακοί το 50,5 %.

Οι μάζες της πρασινοτέφρου σειράς υπολογίσθηκαν σε $172x10^6$ m^3. Οι σκληροί σχηματισμοί αποτελούν το 1,7 % και οι μαλακοί το 98,3 %.

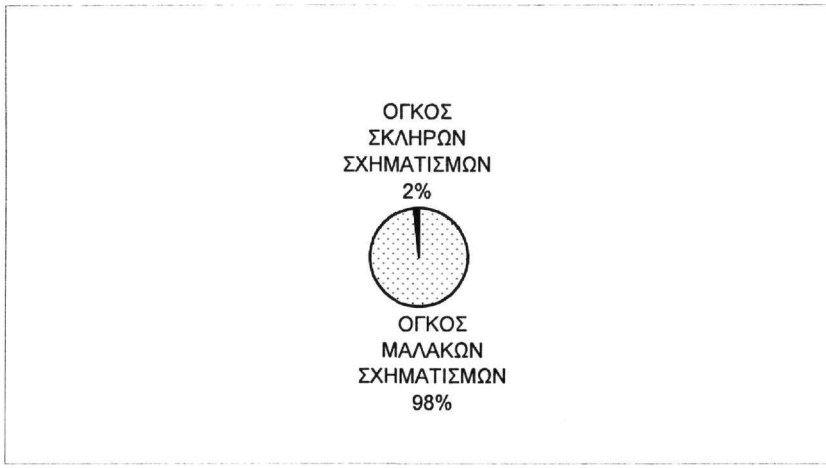
Η ποσοστιαία αναλογία των συνολικών μαζών της ερυθροφαίου και της πρασινοτέφρου σειράς είναι ίδια και είναι 39% για την καθεμία, δηλαδή το σύνολό τους είναι 78%, ενώ η κιτρινόφαιος σειρά συμμετέχει με ποσοστό 22%.



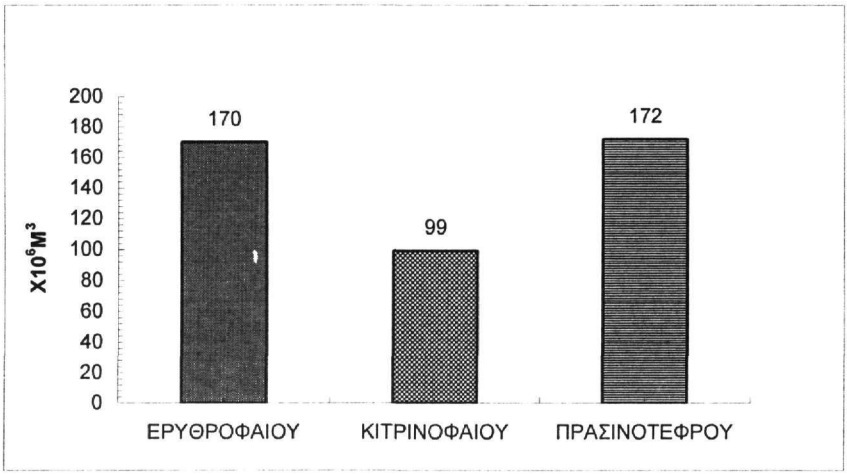
Σχήμα 3 : Σύνθεση της ερυθροφαίου σειράς (%)



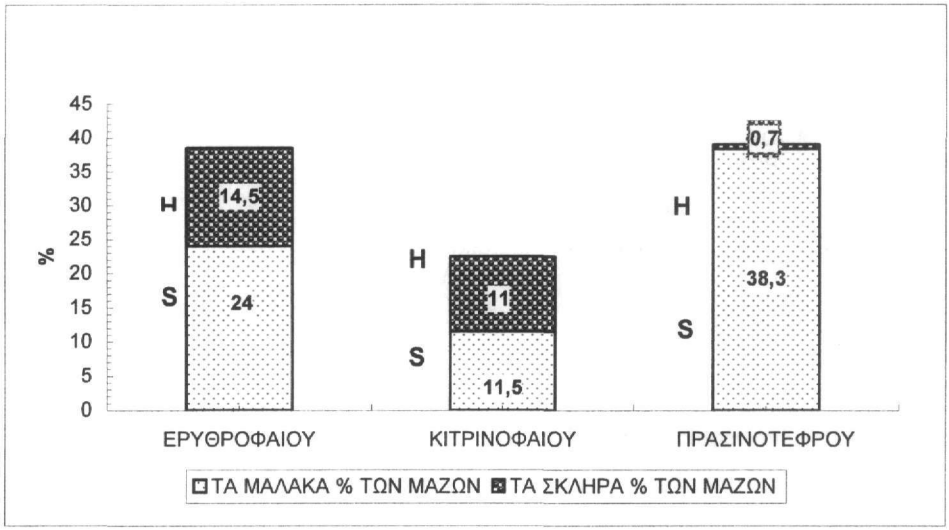
Σχήμα 4. Σύνθεση της κιτρινοφαίου σειράς (%)



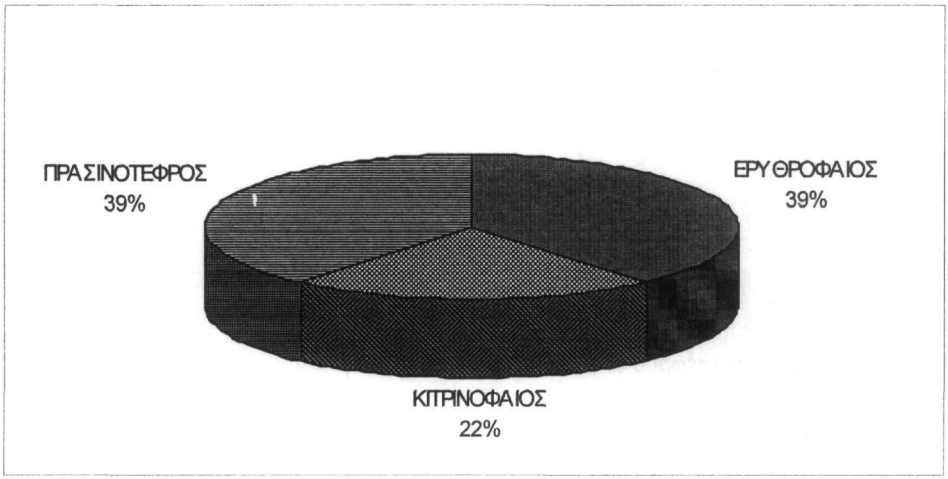
Σχήμα 5. Σύνθεση της πρασινοτέφρου σειράς (%)



Σχήμα 6. Σύνολο μαζών υπερκειμένου ανά ιζηματογενή σειρά



Σχήμα 7. Σύσταση του υπερκειμένου (%)



Σχήμα 8. Σύνθεση μαζών του υπερκειμένου (%)

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Αναστόπουλος Ι. Χ. και. Κούκουζας Κ. Ν (1972). Γεωλογική και κοιτασματολογική μελέτη Νοτίου Τμήματος Λιγνιτοφόρου Λεκάνης Πτολεμαΐδος. Γεωλ. Γεωφ. Μελ. ΙΓΕΥ, Αθήνα.

Καραμαλίκης Ν. (1989). Μοντελοποίηση λιγνιτικών κοιτασμάτων με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή. ΔΕΗ, Εσωτ. έκθεση, Αθήνα.

Καραμαλίκης Ν. (1993). Σύστημα προγραμμάτων Η/Υ για τη δημιουργία και αξιοποίηση μοντέλων λιγνιτικών κοιτασμάτων. *Επιστημονικό Δελτίο, 42*, ΔΕΗ.

Κολοβός Ν. (2001). Το λιγνιτικό κοίτασμα της λεκάνης της Πτολεμαΐδας. Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. 142 σελ.

Σταμούλης Κ, Μήτρου Π. (1997). Η τεκτονική στην περιοχή ανάπτυξης του Ορυχείου Νοτίου Πεδίου, εσωτερική έκθεση ΔΕΗ.

Σταμούλης Κ. (1998). Το ασβεστολιθικό λατυποκροκαλοπαγές στην περιοχή ανάπτυξης του Ορυχείου Νοτίου Πεδίου, εσωτερική έκθεση ΔΕΗ.

Σταμούλης Κ. (2003). Το υπερκείμενο στους τομείς 5, 6 του ορυχείου Νοτίου Πεδίου, Υπολογισμοί μαζών, εσωτερική έκθεση ΔΕΗ.

ABSTRACT

STUDY OF THE HARD FORMATIONS OF SOUTHERN FIELD MINE OF WESTERN MACEDONIA LIGNITE CENTER FOR 2003-2009

Halastra K., Kolovos N. and Manoliadis O.[1]

Department of Geotechnology and Environment, Technical University of West Macedonia Kozani Gr-50100, nestor@kozani.org

The excavation of the hard formations of the overburden is one of the main problems of lignite exploitation in Southern Field Mine of Western Macedonian Lignite Center. These hard formations consist of sandstones, conglomerates and silts. Since their excavation is difficult with bucket wheel excavators, blasting and diesel equipment is used. These formations have been deposited in three different geological periods and can be described according to their colour in red, yellow and green series. Red strata contains 38% of hard formations, the yellow strata contains 49% hard formations and the green strata contains 2%. The total content of the overburden in hard rocks is 26.2%.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΛΙΓΝΙΤΙΚΟΥ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΣ ΠΕΛΛΑΝΑΣ (Ν. ΛΑΚΩΝΙΑΣ)

Χατζηαποστόλου Α.[1], Καλαϊτζίδης Σ.[1], Παπαζησίμου Σ.[1], Χρηστάνης Κ.[1] και Βάγιας Δ.[2]

[1] *Τομέας Ορυκτών Πρώτων Υλών, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 265 00 Ρίο-Πάτρα, s.kalaitzidis@ upatras.gr, s.papazisimou@ upatras.gr, christan@upatras.gr*

[2] *ΙΓΜΕ, Πλατεία Αγ. Βασιλείου 21, 221 00 Τρίπολη*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η εκτίμηση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης από την απελευθέρωση Επικίνδυνων Ατμοσφαιρικών Ρυπαντών (E.A.P.) στην ατμόσφαιρα, μετά από ενδεχόμενη καύση των λιγνιτών Πελλάνας (Ν. Λακωνίας) για ηλεκτροπαραγωγή. Μελετήθηκε η ορυκτολογική και η γεωχημική σύσταση λιγνίτη και τέφρας από δύο γεωτρήσεις, ενώ προσδιορίστηκε και η κινητικότητα των ιχνοστοιχείων κατά την καύση. Οι ορυκτολογικές αναλύσεις έδειξαν ότι κυρίαρχη ομάδα ορυκτών είναι αυτή των πυριτικών, όπως ο χαλαζίας, οι Κ-άστριοι και οι ιλλίτης-μαρμαρυγίες. Πολύ χαμηλή είναι η περιεκτικότητα οξειδίων και υδροξειδίων, τα οποία μπορούν να χαρακτηριστούν ως επουσιώδη, ενώ πολύ πιθανή είναι η παρουσία γύψου. Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων στα δείγματα λιγνίτη και των δύο γεωτρήσεων, έδειξαν ότι κύρια στοιχεία (> 1000 ppm) είναι τα Al, Fe, Ca, Mg και K, δευτερεύοντα (100-1000 ppm) τα Na, Mn και Ba και ιχνοστοιχεία (<<100 ppm) τα Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cs, Cu, Eu, Ga, Hf, La, Li, Lu, Mo, Nb, Nd, Pb, Rb, Sb, Se, Sm, Sn, Sr, Tb, Te, Th, Tl, U, Y, Yb και Zr. Τα στοιχεία As, Ba, Cr, Ni, V και Zn παρουσιάζουν μεγάλη διασπορά τιμών. Η ερμηνεία της γεωχημικής συγγένειας και συμπεριφοράς των κύριων, δευτερευόντων στοιχείων και ιχνοστοιχείων πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή της στατιστικής μεθόδου παραγοντικής ανάλυσης τύπου R στα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων στο λιγνίτη και την τέφρα. Σύνδεση με το οργανικό και το ανόργανο μέρος (μικτή σύνδεση) έδειξαν τα Ca, S, V, As, Mn, Mo, Na, Sb, Hf, Zr και U, ενώ τα στοιχεία Se και Nb έδειξαν σύνδεση μόνο με το οργανικό μέρος. Για τον προσδιορισμό της κινητικότητας των ιχνοστοιχείων υπολογίστηκε ο συντελεστής σχετικού εμπλουτισμού (RE), ο οποίος έδειξε ότι έντονα πτητική συμπεριφορά έχουν τα Hf και Sb, ενώ μέτρια πτητικότητα εμφάνισαν τα Se και Ba.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει παρατηρηθεί ότι οι χώρες που χρησιμοποιούν τα "απολιθωμένα" καύσιμα για παραγωγή ενέργειας, έχουν αναπτύξει περισσότερο φιλική προς το περιβάλλον ενεργειακή πολιτική. Για την πρόβλεψη και την αποφυγή περιβαλλοντικών προβλημάτων από τη χρήση γαιανθράκων, είναι απαραίτητη η μελέτη της συμπεριφοράς των ιχνοστοιχείων και ιδιαίτερα των επικίνδυνων ατμοσφαιρικών ρυπαντών κατά την καύση (Finkelman 1994, Querol et al. 1995, Finkelman & Gross 1999, Spears & Zheng 1999, Swaine 2000). Η συμπεριφορά των ιχνοστοιχείων κατά την καύση γαιανθράκων μπορεί να εκτιμηθεί με τη μελέτη των γεωχημικών τους χαρακτηριστικών (Clarke & Sloss 1992, Meij 1995, Swaine 1995). Σύμφωνα με τον Swaine (2000) τα ιχνοστοιχεία που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον είναι τα As, Cd, Cr, Hg, Pb, Se, B, Cl, F, Mn, Mo, Ni, Be, Cu, P, Th, U, V, Zn, Ba, Co, I, Ra, Sb, Sn και Tl. Τα Sb, As, Be, Cd, Cl, Cr, Co, F, Pb, Hg, Mn, Ni, Se και U καλούνται επικίνδυνοι ατμοσφαιρικοί ρυπαντές (Finkelman 1994).

Η κινητικότητα των ιχνοστοιχείων κατά την καύση εξαρτάται από τη συγκέντρωση του κάθε ιχνοστοιχείου μέσα στα δείγματα, τη γεωχημική του συγγένεια, τις χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της καύσης και ελέγχονται από τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά

των περιεχόμενων ορυκτών και του οργανικού κλάσματος, καθώς και από την τεχνική καύσης. Εκτός από τον τελευταίο παράγοντα, όλοι οι άλλοι διαφέρουν πολύ από κοίτασμα σε κοίτασμα.

Οι Ελληνικοί λιγνίτες απαντούν κυρίως σε κλειστές ενδοηπειρωτικές, αλλά και παράκτιες λεκάνες. Ορυκτά που έχουν αναγνωριστεί σε αρκετούς Ελληνικούς λιγνίτες είναι ο χαλαζίας, τα πλαγιόκλαστα, τα αργιλικά ορυκτά, ο καολινίτης, η γύψος, ο πυρίτης και τα ανθρακικά ορυκτά (Foscolos et al. 1989, Gentzis et al. 1996, Papazisimou et al. 2004). Τα τελευταία χρόνια πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί στην Ελλάδα με τη μελέτη της γεωχημικής συμπεριφοράς των λιγνιτών, ειδικά αυτής των ιχνοστοιχείων κατά την καύση, αλλά και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από τη χρήση τους (Foscolos et al. 1989, Sakorafa et al. 1996, Georgakopoulos 2001, Iordanidis et al. 2001a, b, Georgakopoulos et al. 2002, Kalaitzidis & Christanis 2002, Kalaitzidis et al. 2002, Παπαζησίμου 2003).

Ο Βάγιας (2001) έχει πραγματοποιήσει γεωλογική και κοιτασματολογική μελέτη στη συγκεκριμένη περιοχή, ενώ στα πλαίσια της κοιτασματολογικής έρευνας πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές αναλύσεις από τη Δημήτρουλα (2001). Η παρούσα εργασία αποτελεί περιβαλλοντική γεωχημική και ορυκτολογική μελέτη του λιγνιτικού κοιτάσματος Πελλάνας με στόχο να προσδιοριστεί η κινητικότητα και ο τρόπος σύνδεσης των ιχνοστοιχείων κατά την καύση του λιγνίτη.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Η περιοχή μελέτης βρίσκεται στο Νομό Λακωνίας μεταξύ των λεκανών Μεγαλόπολης και Σπάρτης και καταλαμβάνει έκταση περίπου 25 km^2 (Σχ. 1). Η λεκάνη της Πελλάνας λειτούργησε ως ενδοηπειρωτική λεκάνη κατά την περίοδο του Πλειστοκαίνου με αποτέλεσμα τη δημιουργία των κοιτασμάτων λιγνίτη.

Τα περιθώρια της λεκάνης, καθώς και το υπόβαθρό της δομούνται από πετρώματα των ισοπικών ζωνών Τρίπολης και Πίνδου, καθώς και της αυτόχθονης σειράς "Plattenkalk". Τα ιζήματα που πληρούν τη λεκάνη Πελλάνας είναι λιμναίες και χερσαίες-ποταμοχειμάρρειες αποθέσεις, που ανήκουν στο Κατώτερο και Μέσο Πλειστόκαινο, ενώ μικρό τμήμα της καταλαμβάνουν πλευρικά κορήματα, κώνοι κορημάτων, καθώς και αποθέσεις της κοίτης του Ευρώτα (Γεωργίου 2001).

Οι λιμναίες και τελματικές αποθέσεις εμφανίζονται κυρίως στο βόρειο και το ανατολικό τμήμα της λεκάνης, με οριζόντιες έως υπο-οριζόντιες κλίσεις. Αποτελούνται από αργίλους, μάργες και ιλύες, ενώ παρατηρούνται και ενστρώσεις από αδροκλαστικά ιζήματα. Στις αποθέσεις αυτές φιλοξενούνται τα λιγνιτικά στρώματα (Βάγιας 2001).

Οι χερσαίες αποθέσεις αποτελούνται από αμμούχους πηλούς, με ψηφίδες και λατύπες από μεταμορφωμένα υλικά και εμφανίζονται στους δυτικούς και νότιους τομείς της λεκάνης. Πρόκειται για σχηματισμούς παγετώδους περιόδου, νεώτερους από αυτούς των λιμναίων αποθέσεων, χωρίς όμως να διακρίνονται σαφώς τα όριά τους με τις παλαιότερες αποθέσεις (Βάγιας 2001).

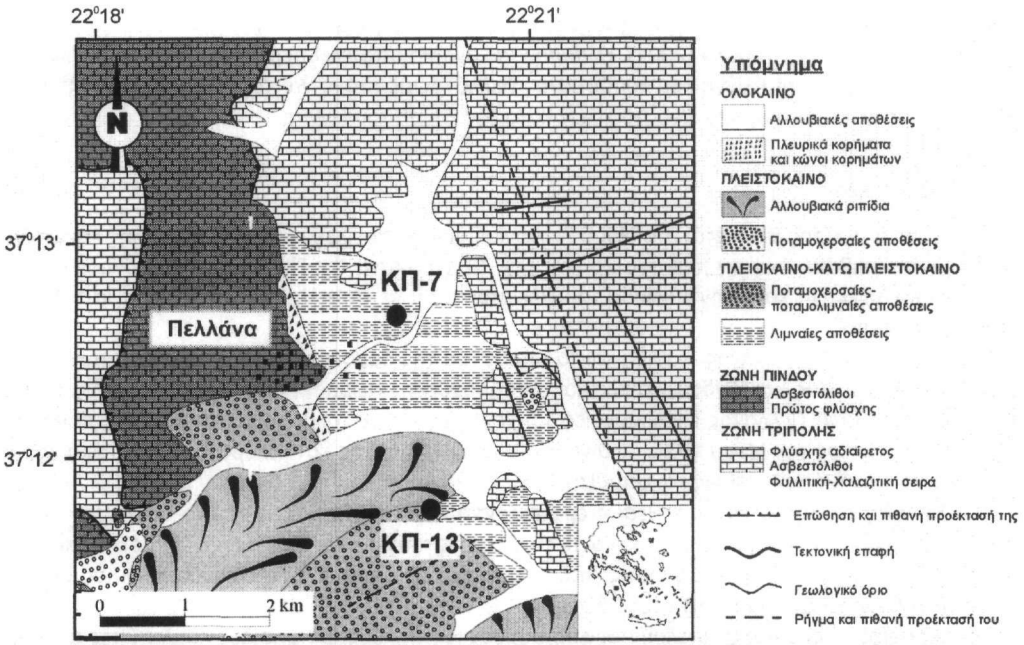
3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Τα δείγματα λιγνίτη που μελετήθηκαν προήλθαν από πυρήνες γεωτρήσεων, τις οποίες πραγματοποίησε το Ι.Γ.Μ.Ε. στην περιοχή της Πελλάνας. Συγκεκριμένα περιγράφηκαν μακροσκοπικά 71 δείγματα από τις γεωτρήσεις ΚΠ-7 και ΚΠ-13, οι θέσεις των οποίων φαίνονται στο σχήμα 1. Ακολούθησε επιλογή 22 δειγμάτων, τα οποία κονιοποιήθηκαν σε μέγεθος κόκκου διαμέτρου <250 μm.

Για τον προσδιορισμό της τέφρας έγινε καύση ελεύθερου υγρασίας κονιοποιημένου λιγνίτη στους 750±5^{0}C για 4 h σε ηλεκτρικό φούρνο Raypa HM9. Η άμεση ανάλυση περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των περιεκτικοτήτων C, H, N και S και πραγματοποιήθηκε με χρήση αυτόματου αναλυτή Carlo Erba στα 22 δείγματα λιγνίτη από τις δύο γεωτρήσεις.

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις έγιναν με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ στα δείγματα τέφρας που προέκυψαν μετά από καύση στους 750^{0}C. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτίνων Χ Philips PW1050 με ανιχνευτή μεταβλητής θέσης, το οποίο λειτουργεί με ακτινοβο-

λία Cu. Οι παράμετροι "βήμα σάρωσης" (scanning step) και "χρονικό διάστημα βήματος" (step time) ήταν 2θ = $0,02^0$ και 0,5 s αντίστοιχα, σε ένα εύρος 3-70^0 (διάρκεια ανάλυσης ~24 min). Για την πραγματοποίηση των χημικών αναλύσεων τα 22 δείγματα λιγνίτη διασπάστηκαν σε αυτόκλειστα δοχεία μέσα σε φούρνο μικροκυμάτων με επίδραση βασιλικού νερού (HNO_3 και H_2SO_4 σε αναλογία 1:3) και οι αντίστοιχες τέφρες τους διασπάστηκαν σε ανοιχτά θερμαινόμενα δοχεία επίσης με την επίδραση βασιλικού νερού. Τα στοιχεία Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ba, Cr, Mn, Sr, V, Zn και Zr προσδιορίστηκαν με φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικού ζεύγους πλάσματος (ICP-AES: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry), ενώ τα στοιχεία As, Au, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cs, Cu, Eu, Ga, Hf, La, Li, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sm, Sn, Tb, Te, Th, Tl, U, Y και Yb προσδιορίστηκαν με φασματομετρία μάζας επαγωγικού ζεύγους πλάσματος (ICP-MS: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry).

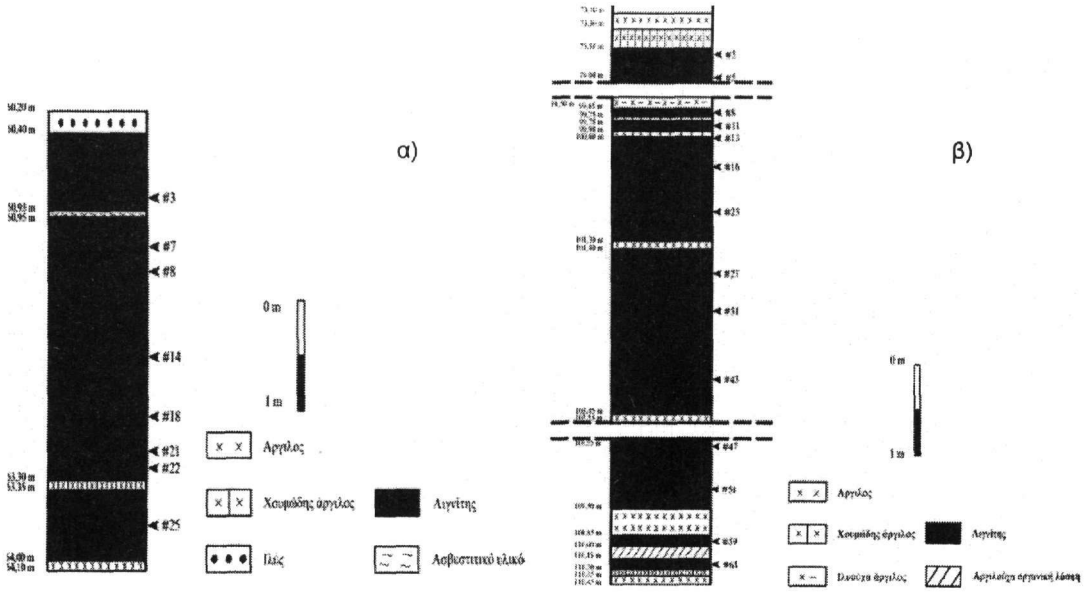


Σχήμα 1. Σχηματικός γεωλογικός χάρτης της περιοχής Πελλάνας, στον οποίο διακρίνονται οι θέσεις των γεωτρήσεων δειγματοληψίας (Γεωργίου 2001).

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Μακροσκοπικά χαρακτηριστικά

Ο λιγνίτης της Πελλάνας ανήκει στο matrix λιθότυπο. Στο σχήμα 2 φαίνεται ότι στη γεώτρηση ΚΠ-7 μεταξύ των λιγνιτικών στρωμάτων παρεμβάλλονται λεπτά στρώματα αργίλου, χουμώδη αργίλου, ιλύος και ασβεστιτικού υλικού, ενώ στη γεώτρηση ΚΠ-13 μεταξύ των λιγνιτικών στρωμάτων παρεμβάλλονται λεπτά στρώματα αργίλου, χουμώδη αργίλου, ιλυούχας αργίλου και αργιλούχας οργανικής λάσπης.



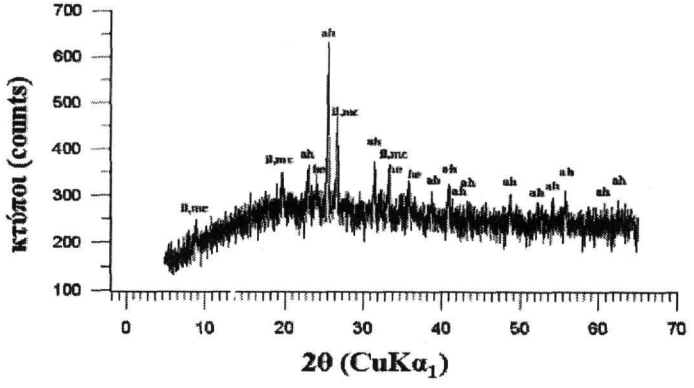
Σχήμα 2. Στρωματογραφικές στήλες λιγνιτικών στρωμάτων των γεωτρήσεων, α) ΚΠ-7 και β) ΚΠ13 (# κωδικοί δειγμάτων που αναλύθηκαν και σε m φαίνονται τα βάθη των στρωμάτων από την εδαφική επιφάνεια).

4.2 Προσδιορισμός τέφρας και άμεση ανάλυση

Η περιεκτικότητα του λιγνίτη σε τέφρα επί ξηρού κυμαίνεται από 13-72%, σε C από 44,9-60,3%, σε H από 4,5-5,6%, σε N από 0,5-1,7% και σε S έως 5,5%.

4.3 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης

Οι ορυκτολογικές φάσεις στις τέφρες (750^{0}C) των λιγνιτών Πελλάνας προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο XRD. Ένα τυπικό ακτινογράφημα που προκύπτει από την εφαρμογή αυτής της μεθόδου φαίνεται στο σχήμα 3. Από τη μελέτη των ακτινογραφημάτων προέκυψε ότι κυρίαρχη ομάδα ορυκτών είναι αυτή των πυριτικών, που αποτελείται από χαλαζία, Κ-άστριους και ιλλίτη-μαρμαρυγίες. Εξίσου σημαντική είναι η παρουσία ανυδρίτη και αιματίτη. Βρουκίτης και οξείδιο του ασβεστίου αναγνωρίστηκαν σε ένα μόνο δείγμα της γεώτρησης ΚΠ-7.



Σχήμα 3. Ακτινογράφημα της τέφρας (750^{0}C) του δείγματος ΚΠ-13/5 (il,mc: ιλλίτης, μαρμαρυγίες, ah: ανυδρίτης, he: αιματίτης).

Τα αργιλικά ορυκτά και ο χαλαζίας είναι κλαστικής ή αυθιγενούς προέλευσης. Οι Κ-άστριοι παρουσιάζουν συχνότερα κλαστική προέλευση. Η συνύπαρξη όλων αυτών των ορυκτών υποδεικνύει κλαστικό μηχανισμό γένεσης (Vassilev et al. 1994, Vassilev & Vassileva 1996). Ο ανυδρίτης μπορεί να προήλθε από αφυδάτωση της γύψου ή από αλληλεπίδραση οξειδίων ασβεστίου και οξειδίων θείου, που απελευθερώνονται κατά την οξείδωση οργανικού υλικού (Mitchell & Gluskoter 1976, Nankervis & Furlong 1980, Vassilev & Vassileva 1996, Ward et al. 2001). Ο αιματίτης προέρχεται κυρίως από την οξείδωση άλλων ορυκτών, όπως του σιδηροπυρίτη και του σιδηρίτη. Ο βρουκίτης είναι πρωτογενές κλαστικής προέλευσης ορυκτό ή προϊόν διάσπασης πυριτικών ορυκτών κατά την καύση. Το οξείδιο του ασβεστίου ανήκει στις δευτερογενείς φάσεις ορυκτών, που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της καύσης σε υψηλές θερμοκρασίες από τη διάσπαση ασβεστίτη (Vassilev et al. 1994, Vassilev & Vassileva 1996).

Στη συνέχεια ακολούθησαν ημιποσοτικοί προσδιορισμοί των ορυκτών στα δείγματα τεφρών των λιγνιτών Πελλάνας. Η σχετική περιεκτικότητα του κάθε ορυκτού υπολογίστηκε από τον αριθμό των κτύπων (counts) στις κύριες γωνίες ανάκλασής του. Τα αποτελέσματα αυτών των ημιποσοτικών προσδιορισμών φαίνονται στον πίνακα 1. Παρατηρείται ότι στα δείγματα της γεώτρησης ΚΠ-13 η συμμετοχή των πυριτικών ορυκτών είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή στα δείγματα της ΚΠ-7, ενώ αντίθετα η συμμετοχή του ανυδρίτη και του αιματίτη στην ΚΠ-13 είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την ΚΠ-7. Το σχετικά μεγάλο εύρος διακύμανσης των περιεκτικοτήτων των ορυκτών στα δείγματα της ίδιας γεώτρησης οφείλεται πιθανότατα στη διαφοροποίηση του ιζηματολογικού καθεστώτος της περιοχής μελέτης κατά τη διάρκεια της τυρφογένεσης.

Πίνακας 1. Ημιποσοτικοί προσδιορισμοί ορυκτών (% κ.β.) στα δείγματα τέφρας του λιγνίτη της Πελλάνας.

Γεώτρηση	ΚΠ-7	ΚΠ-13
Χαλαζίας	25-47	9-31
Κ-άστριοι	27-34	17-28
Ιλλίτης-Μαρμαρυγίες	25-54	12-42
Ανυδρίτης	17-43	17-70
Αιματίτης	16-18	10-39
Βρουκίτης[1]	19	-
Οξείδιο ασβεστίου[1]	13	-

[1]: αναγνώριση σε ένα δείγμα της ΚΠ-7

4.4 Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

Τα στοιχεία, τα οποία προσδιορίστηκαν κατά τη στοιχειακή ανάλυση, διακρίθηκαν ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε τρεις κατηγορίες: κύρια (>1000 ppm), δευτερεύοντα (100-1000 ppm) και ιχνοστοιχεία (<100 ppm). Κύρια στοιχεία στα δείγματα λιγνίτη της γεώτρησης ΚΠ-13 είναι τα Al, Fe, Ca, Mg και K (Πίν. 2). Στα δείγματα από τη γεώτρηση αυτή, δευτερεύοντα στοιχεία είναι τα Na και Mg. Όλα τα υπόλοιπα παρουσιάζουν μικρές τιμές, ενώ τα στοιχεία As και Ba παρουσιάζουν μεγάλη διασπορά τιμών: για το As από 10 ppm έως 177 ppm και για το Ba από 16 ppm έως 156 ppm. Στο λιγνίτη της γεώτρησης ΚΠ-7, κύρια στοιχεία είναι τα Al, Fe, Ca, Mg και K (Πίν. 2). Δευτερεύοντα χαρακτηρίζονται τα Na, Ba και Mn, ενώ τα υπόλοιπα παρουσιάζουν τιμές <100 ppm. Τα V, Zn, Cr και Ni παρουσιάζουν μεγάλη διασπορά τιμών.

Οι στοιχειακές αναλύσεις έγιναν αρχικά μετά από διάσπαση των 22 δειγμάτων λιγνίτη και των αντίστοιχων τεφρών τους σε ανοιχτά θερμαινόμενα δοχεία με την επίδραση βασιλικού νερού. Κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων αυτών, διαπιστώθηκε ότι πολλά ιχνοστοιχεία ιδιαίτερα πτητικά διέφυγαν με αποτέλεσμα είτε να μην ανιχνεύονται είτε να μην προσδιορίζεται ορθά η περιεκτικότητά τους. Επιπλέον κάποια ιχνοστοιχεία παρέμειναν σε στερεό ίζημα και δεν διαλύθηκαν, οπότε και δεν ανιχνεύθηκαν. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν νέες διασπάσεις των δειγμάτων λιγνίτη *σε αυτόκλειστα δοχεία μέσα σε φούρνο μικροκυμάτων με την επίδραση βασιλικού νερού.*

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της εφαρμογής δύο διαφορετικών μεθόδων διάσπασης των δειγμάτων (σε ανοιχτά και κλειστά δοχεία) είναι, ότι μπορεί κανείς να συγκρίνει τις μεθοδολογίες αυτές

προσδιορίζοντας τις διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ τους. Στην παρούσα μελέτη προσδιορίστηκαν οι διαφορές αυτές, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των αναλύσεων των δειγμάτων λιγνίτη που προήλθαν από διασπάσεις σε κλειστά δοχεία σε φούρνο μικροκυμάτων, με αυτές των δειγμάτων λιγνίτη που προήλθαν από διασπάσεις σε ανοιχτά θερμαινόμενα δοχεία και για τις δύο γεωτρήσεις ΚΠ-13 και ΚΠ-7. Στον πίνακα 2 φαίνεται η μέση διαφορά επί τοις εκατό μεταξύ της μεθόδου διάσπασης σε ανοιχτά δοχεία σε σχέση με τη μέθοδο διάσπασης σε κλειστά δοχεία, για τα στοιχεία τα οποία καλούνται Επικίνδυνοι Ατμοσφαιρικοί Ρυπαντές (E.A.P.). Τα στοιχεία αυτά έδειξαν σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο μεθόδων διάσπασης και ταξινομούνται κατά σειρά μειούμενης μέσης διαφοράς (%) ως εξής: Tl > Be > V > Ba > Cr > Co > As > Mn > Ni > Th > Zn > Cu > Mo. Η διαφορά μεταξύ των δύο μεθόδων διάσπασης υποδηλώνει την έντονη πτητική συμπεριφορά των συγκεκριμένων στοιχείων κατά τις διασπάσεις των δειγμάτων στα ανοιχτά δοχεία.

Πίνακας 2. Σύσταση των λιγνιτών Πελλάνας (μέσες περιεκτικότητες σε ppm, -: οι τιμές από τις δύο μεθόδους διάσπασης είναι παραπλήσιες, ?: δεν εξάγονται ασφαλή συμπεράσματα).

	Περιεκτικότητα[1]		Διαφορά (%)[2]			Περιεκτικότητα[1]		Διαφορά (%)[2]	
Γεώτρηση	**ΚΠ-13**	**ΚΠ-7**	**ΚΠ-13**	**ΚΠ-7**	**Γεώτρηση**	**ΚΠ-13**	**ΚΠ-7**	**ΚΠ-13**	**ΚΠ-7**
Al% [(α)]	1,8	3,3	-	-	Mn [(α)]	604,2	272,9	15,8	8,9
Fe% [(α)]	2,1	1,8	-	-	Mo	8,1	1,1	1,6	?
Ca% [(α)]	2,3	1,8	-	-	Nb	0,8	1,0	-	-
Mg% [(α)]	0,2	0,7	-	-	Nd	9,7	11,5	-	-
K% [(α)]	0,3	0,5	-	-	Ni	23,5	132,9	13,2	5,3
Na% [(α)]	<0,1	<0,1	-	-	Pb	10,9	10,1	?	?
As	67,3	7,2	8,6	17,8	Rb	17,7	38,9	-	-
Ba [(α)]	84,5	179,5	15,5	20,6	Sb	0,8	0,3	?	?
Be	0,9	1,2	55,5	48,6	Se	2,3	1,0	?	?
Bi	0,2	0,2	-	-	Sm	2,0	2,7	-	-
Cd	0,2	0,2	?	?	Sn	0,4	0,5	-	-
Ce	21,6	19,9	-	-	Sr [(α)]	60,3	57,4	-	-
Co	7,4	14,7	20,8	12,4	Tb	0,3	0,4	-	-
Cr [(α)]	22,5	102,9	20,7	13,7	Te	0,1	0,1	-	-
Cs	1,6	2,9	-	-	Th	4,0	3,3	8,8	9,4
Cu	20,8	36,1	?	2,5	Tl	0,2	0,2	47,1	62,5
Eu	0,4	0,6	-	-	U	2,0	0,3	-	-
Ga	5,0	8,2	-	-	V [(α)]	57,6	82,4	34,7	44,1
Hf	0,4	0,2	-	-	Y	6,1	9,4	-	-
La	10,5	8,8	-	-	Yb	0,5	0,7	-	-
Li	14,1	35,1	-	-	Zn [(α)]	33,5	70,5	6,4	6,8
Lu	0,2	0,1	-	-	Zr [(α)]	6,1	6,1	-	-

[(α)]: προσδιορισμός με ICP-AES, λοιπά στοιχεία με ICP-MS, [1]: μέση περιεκτικότητα, όπως προέκυψε από διασπάσεις σε κλειστά δοχεία, [2]: μέση διαφορά (%) μεταξύ μεθόδου διάσπασης σε ανοιχτά δοχεία σε σχέση με τη μέθοδο διάσπασης σε κλειστά.

4.4.1 *Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης*

Η ερμηνεία της γεωχημικής συγγένειας και συμπεριφοράς των κύριων, δευτερευόντων στοιχείων και ιχνοστοιχείων πραγματοποιήθηκε με στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων στοιχειακής ανάλυσης. Λόγω του μεγάλου αριθμού δευτερευόντων στοιχείων και ιχνοστοιχείων επιλέχθηκε η στατιστική μέθοδος της παραγοντικής ανάλυσης τύπου R για τον προσδιορισμό της σύνδεσης των παραπάνω στοιχείων με το οργανικό ή το ανόργανο μέρος των λιγνιτών. Επιπλέον η μέθοδος αυτή επιτρέπει: α) την ομαδοποίηση των μεταβλητών (τέφρα και περιεκτικότητες στοιχείων) μέσω των παραγοντικών τους φορτίσεων, παρέχοντας πληροφορίες για τις μεταξύ τους σχέσεις και β)

την ομαδοποίηση των δειγμάτων, στα οποία οι σχέσεις μεταξύ των μεταβλητών αντικατοπτρίζονται έντονα μέσω των παραγοντικών τιμών. Από τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων των στοιχειακών αναλύσεων στο λιγνίτη, προέκυψε ότι το μοντέλο, που ικανοποιεί όλα τα κριτήρια της παραγοντικής ανάλυσης τύπου R, περιλαμβάνει 5 παράγοντες και καλύπτει το 88,7% της ολικής διακύμανσης των μεταβλητών. Από την άλλη πλευρά το μοντέλο, που ικανοποιεί όλα τα κριτήρια της παραγοντικής ανάλυσης τύπου R και εφαρμόστηκε στα αποτελέσματα των στοιχειακών αναλύσεων στην τέφρα, είναι επίσης 5-μελές και καλύπτει το 84,09% της ολικής διακύμανσης των μεταβλητών.

Στον πίνακα 3 φαίνεται ο τρόπος σύνδεσης των στοιχείων στο λιγνίτη Πελλάνας, όπως προκύπτει από τη στατιστική επεξεργασία των περιεκτικοτήτων των στοιχείων στο λιγνίτη και την τέφρα. Σύνδεση με το οργανικό και το ανόργανο μέρος (μικτή σύνδεση) έδειξαν τα Ca, S, V, As, Mn, Mo, Na, Sb, Hf, Zr και U. Σύνδεση με το οργανικό μέρος έδειξαν τα στοιχεία Se και Nb, γεγονός που υποδηλώνει, ότι κατά την καύση έχουν έντονα πτητική συμπεριφορά και συνεπώς είναι εύκολη η μεταφορά τους στα καυσαέρια και η εκπομπή τους στην ατμόσφαιρα.

Πίνακας 3. Τρόπος σύνδεσης των στοιχείων στο λιγνίτη της Πελλάνας (*: Επικίνδυνοι Ατμοσφαιρικοί Ρυπαντές).

Στοιχεία	Ανάλυση λιγνίτη	Ανάλυση τέφρας
Al, K, Mg	Σε κλαστικά αργιλοπυριτικά ορυκτά	Σε κλαστικά αργιλοπυριτικά ορυκτά
Fe	Σε αργιλοπυριτικά και θειούχα ορυκτά	Σε θειούχα ορυκτά
Ba*, Be*, Bi, Ce, Cd*, Co*, Cr*, Cs, Cu*, Eu, Ga, La, Li, Lu, Nd, Ni*, Rb, Sm, Sn, Tb, Te, Tl*, Y, Yb, Zn*	Σε κλαστικά αργιλοπυριτικά ορυκτά	Σε κλαστικά αργιλοπυριτικά ορυκτά
V*	Σε κλαστικά αργιλοπυριτικά ορυκτά	Μικτή
Pb*, Th*	Σε αργιλοπυριτικά και θειούχα ορυκτά	Σε θειούχα ορυκτά
Ca, S	Μικτή	Μικτή
As*, Mn*, Mo*, Na, Sb*	Μικτή	Μικτή
Hf, Zr	?	Μικτή
Se*	Οργανική	Οργανική
Nb	?	Οργανική
Sr	Σε ανθρακικά και θειικά ορυκτά	Σε ανθρακικά και θειικά ορυκτά
U	Μικτή	Μικτή

4.4.2 *Εμπλουτισμός της τέφρας σε ιχνοστοιχεία*

Για μεγαλύτερη προσέγγιση της κινητικότητας των ιχνοστοιχείων υπολογίστηκε ο συντελεστής σχετικού εμπλουτισμού (RE), όπως προτείνεται από τον Meij (1995):

$$RE = \frac{TE_{\tau\acute{\varepsilon}\varphi\rho\alpha} \cdot \mathrm{A}}{TE_{\lambda\iota\gamma\nu\acute{\iota}\tau\eta} \cdot 100}$$

όπου, ΤΕ τέφρα : η περιεκτικότητα του στοιχείου στην τέφρα, ΤΕ λιγνίτη : η περιεκτικότητα του ίδιου στοιχείου στο λιγνίτη και Α: τέφρα (σε ποσοστό % κ.β.).

Ο Meij (1995) χρησιμοποίησε τους συντελεστές σχετικού εμπλουτισμού των στοιχείων (RE) για να τα ταξινομήσει σε ομάδες ανάλογα με τη συμπεριφορά τους κατά την καύση. Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει τα στοιχεία που έχουν συντελεστή εμπλουτισμού (RE) από 0,7–1,3 και στην ουσία δεν παρουσιάζουν σημαντική πτητικότητα. Στη δεύτερη ομάδα ανήκουν τα στοιχεία με RE μεταξύ 0,5 και 0,7, και τέλος, στην τρίτη ομάδα εμφανίζονται τα στοιχεία που είναι πολύ πτητικά (μεγάλη κινητικότητα) και έχουν συντελεστή εμπλουτισμού μικρότερο από 0,5.

Στην παρούσα εργασία υπολογίστηκαν οι συντελεστές σχετικού εμπλουτισμού (RE) στα δείγματα των γεωτρήσεων ΚΠ-13 και ΚΠ-7. Στη γεώτρηση ΚΠ-13 παρατηρείται ότι το πιο πτητικό και επικίνδυνο για το περιβάλλον στοιχείο είναι το Nb (RE mean = 0,1). Μέτρια πτητικότητα στην τέφρα παρουσιάζουν τα Ba, Bi, Se και Hf (RE mean= 0,5 έως 0,7). Τα πιο σταθερά στοιχεία είναι όλα τα υπόλοιπα (RE mean>0,9) με εξαίρεση το Sb, το οποίο δείχνει ενδιάμεση συμπεριφορά (0,7<RE mean<0,8). Στη γεώτρηση ΚΠ-7 παρατηρείται ότι τα πιο πτητικά και συνεπώς τα πιο επικίνδυνα για το περιβάλλον είναι τα Hf και Sb (RE mean<0,5). Πολύ μικρός συντελεστής σχετικού εμπλουτισμού υπολογίστηκε και για το Nb. Τα Ba και Se παρουσιάζουν μέτρια πτητικότητα (RE mean= 0,5 έως 0,7). Τα περισσότερο σταθερά στοιχεία είναι όλα τα υπόλοιπα (RE mean>0,9), με εξαίρεση τον Cu, ο οποίος δείχνει ενδιάμεση συμπεριφορά (0,7<RE mean<0,8). Και στη γεώτρηση αυτή, όπως στην ΚΠ-13, παρατηρείται μεγάλη διακύμανση τιμών των RE των περισσότερων ιχνοστοιχείων στα δείγματα.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η τέφρα επί ξηρού στους λιγνίτες Πελλάνας κυμαίνεται από 13-72%. Η περιεκτικότητα σε θείο είναι μέση έως υψηλή στη γεώτρηση ΚΠ-13, με μέση τιμή 3,2%, ενώ στη γεώτρηση ΚΠ-7 είναι χαμηλή, με μέση τιμή 0,5%.

Το ανόργανο μέρος των λιγνιτών αποτελείται από κλαστικά αργιλοπυριτικά ορυκτά, όπως χαλαζία, Κ-αστρίους και ιλλίτη–μαρμαρυγίες. Ανθρακικά ορυκτά δεν απαντώνται, ενώ πιθανή είναι η παρουσία γύψου. Η παρουσία σιδηροπυρίτη σε ορισμένα δείγματα λιγνίτη εξηγεί τη σημαντική παρουσία αιματίτη στις τέφρες από τις δύο γεωτρήσεις. Βρουκίτης και οξείδιο ασβεστίου παρατηρήθηκαν σε ένα μόνο δείγμα τέφρας της γεώτρησης ΚΠ-7.

Τα κύρια στοιχεία (Al, K και Mg) συνδέονται με τα κλαστικά αργιλοπυριτικά ορυκτά, ενώ ο Fe δείχνει σύνδεση με αυτά τα ορυκτά, αλλά και τα θειούχα. Τα δευτερεύοντα στοιχεία και τα ιχνοστοιχεία (Ba, Be, Bi, Ce, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Ga, La, Li, Lu, Nd, Ni, Rb, Sm, Sn, Tb, Te, Tl, Y, Yb, Zn) συνδέονται κυρίως με τα κλαστικά αργιλοπυριτικά ορυκτά, ενώ τα Pb και Th συνδέονται και με τα θειούχα. Το Sr έδειξε σύνδεση με ανθρακικά και θειικά ορυκτά. Τα στοιχεία Ca, S, As, Mn, Mo, Na, Sb, V, Hf, Zr και U παρουσιάζουν μικτή σύνδεση, ενώ τα Se και Nb παρουσιάζουν οργανική σύνδεση.

Η γεώτρηση ΚΠ-13 παρουσιάζει μικρό συντελεστή σχετικού εμπλουτισμού και συνεπώς έντονη πτητικότητα για το Nb, ενώ η γεώτρηση ΚΠ-7 για τα στοιχεία Hf, Nb και Sb. Μέτρια πτητική συμπεριφορά έδειξαν τα Ba και Se και στις δύο γεωτρήσεις.

Ενδεχόμενη αξιοποίηση των συγκεκριμένων λιγνιτών πρέπει να γίνει με ιδιαίτερη προσοχή ως προς τα Sb, Se και Ba, αφού τα στοιχεία αυτά χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνοι ατμοσφαιρικοί ρυπαντές.

Με τα μέχρι σήμερα γεωλογικά, γεωχημικά και ορυκτολογικά δεδομένα μόνο περιορισμένης κλίμακας πληροφορίες προκύπτουν για το παλαιοπεριβάλλον τυρφογένεσης. Συνοπτικά διαπιστώνεται ότι οι λιγνίτες της Πελλάνας σχηματίστηκαν σε τυρφώνα που τροφοδοτιόταν κυρίως από καρστικές πηγές πλούσιες σε ιόντα Ca. Τα επιφανειακά νερά πριν εισέλθουν στο χώρο του παλαιοτυρφώνα διέβρωναν τους γειτονικούς σχηματισμούς και μετέφεραν κλαστικά αργιλοπυριτικά ορυκτά στον τυρφώνα, ενώ ο σχηματισμός αυθιγενών ορυκτών, όπως η γύψος, εξαρτιόταν από τις συνθήκες pH και οξειδοαναγωγής που επικρατούσαν. Στο κέντρο του παλαιοτυρφώνα (ΚΠ-13) ευνοήθηκε ο σχηματισμός γύψου και θειούχων ορυκτών, ενώ στα περιθώρια (ΚΠ-7) αποτέθηκαν περισσότερο κλαστικά αργιλοπυριτικά ορυκτά.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς ευχαριστούν τον Dr. Hoffman, καθώς και τα εργαστήρια Activation Laboratories Ltd., Οντάριο/Καναδάς, για την πραγματοποίηση των γεωχημικών αναλύσεων. Επίσης η Χατζηαποστόλου Αδαμαντία ευχαριστεί το Ι.Κ.Υ. για την οικονομική υποστήριξη στα πλαίσια της εκπόνησης του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Βάγιας Δ. 2001. Γεωλογική-Κοιτασματολογική μελέτη λιγνιτικού κοιτάσματος Πελλάνας, Ν. Λακωνίας. Ι.Γ.Μ.Ε., Τρίπολη, 18σ.

Γεωργίου Χ. 2001. Γεωλογικός χάρτης λεκάνης Πελλάνας, Φύλλο Σπάρτη. Κλίμακα 1:25.000, Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.

Δημήτρουλα Μ. 2001. Ορυκτολογική μελέτη των ιζηματογενών σχηματισμών από τη γεώτρηση ΚΠ12 στην Πελλάνα, Ν. Λακωνίας. Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα, 15σ.

Παπαζησίμου Σ. 2003. Γένεση και εξέλιξη παράκτιων λιγνιτικών κοιτασμάτων Δ. Πελοποννήσου. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 362σ.

Clarke L.B. & Sloss L.L. 1992. The trace elements-emissions from coal combustion and gasification. IEA Coal Research, London, 111p.

Finkelman R.B. 1994. Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence. Fuel Proc. Technol., 39, 21-34.

Finkelman R.B. & Gross P.M.K. 1999. The types of data needed for accessing the environmental and human impacts of coal. Int. J. Coal Geol., 40, 90-101.

Foscolos A.E., Goodarzi F., Koukouzas C.N. & Hatziyiannis, G. 1989. Reconnaissance study of mineral matter and trace elements in Greek lignites. Chem. Geol., 76, 107-130.

Gentzis T., Goodarzi F., Koukouzas C. & Foscolos A. 1996. Petrology, mineralogy, and geochemistry of lignites from Crete, Greece. Int. J. Coal Geol., 30, 131-150.

Georgakopoulos A. 2001. Trace elements in the Lava Xylite/Lignite deposit, Servia basin, Northern Greece. Energy Sources, 23, 143-156.

Georgakopoulos A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., Fernández-Turiel J.L., Llorens J.F. & Mousty F. 2002. Leachability of major and trace elements of fly-ash from Ptolemais power station, Northern Greece. Energy Sources, 24, 103-113.

Iordanidis A., Georgakopoulos A., Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. 2001a. A correlation study of trace elements in lignite and fly ash generated in a power station. Int. J. Env. Anal. Chem., 79, 133-141.

Iordanidis A., Georgakopoulos A., Markova K., Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. 2001b. Application of TG-DTA to the study of Amynteon lignites, Northern Greece. Thermochim. Acta, 371, 137-141.

Kalaitzidis S. & Christanis K. 2002. Mineral matter in the Philippi peat in relation to peat/lignite-forming conditions in Greece. Energy Sources, 24/1, 69-81.

Kalaitzidis S., Christanis K., Georgakopoulos A., Fernández-Turiel J.L. & Papazisimou S. 2002. Influence of geological conditions during peat accumulation on trace element affinities and their behavior during peat combustion. Energy and Fuels, 16, 1476-1482.

Meij R. 1995. The distribution of trace elements during the combustion of coal. In: Environmental aspects of trace elements in coal, Swaine, D.J. & Goodarzi, F. eds, Kluwer Academic Publishing, The Netherlands, 111-127.

Mitchell R.S. & Gluskoter H.J. 1976. Mineralogy of ash of some American coals: variations with temperature and source. Fuel, 55, 90-96.

Nankervis J.C. & Furlong R.B. 1980. Phase changes in mineral matter of North Dakota lignites caused by heating to 1200^{0}C. Fuel, 59, 425-430.

Papazisimou S., Kalaitzidis S., Christanis K., Cressey G. & Valsami-Jones E. 2004. Accurate phase quantification of mineral matter in bulk lignite samples from Western Peloponnese (Greece). Energy & Fuels, 18, 547-559.

Querol X., Fernández-Turiel J.L. & López-Soler A. 1995. Trace elements in coal and their behavior during combustion in a large power station. Fuel, 74/3, 331-343.

Sakorafa V., Michailidis K. & Burragato F. 1996. Mineralogy, geochemistry and physical properties of fly ash from the Megalopolis lignite fields, Peloponnese, Southern Greece. Fuel, 75/4, 419-423.

Spears D.A. & Zheng Y. 1999. Geochemistry and origin of elements in some UK coals. Int. J. Coal Geol., 38, 161-179.

Swaine D.J. 1995. The contents and some related aspects of trace elements in coals. In: Environmental aspects of trace elements in coal, Swaine, D.J. & Goodarzi, F. eds, Kluwer Academic Publishing, The Netherlands, 5-23.

Swaine D.J. 2000. Why trace elements are important. Fuel Proc. Technol., 65/66, 21-33.

Vassilev S.V. & Vassileva C.G. 1996. Occurrence, abundance and origin of minerals in coals and coal ashes. Fuel Proc. Technol., 48, 85-106.

Vassilev S.V. Yossifova M.G. & Vassileva C.G. 1994. Mineralogy and geochemistry of Bobov Dol coals, Bulgaria. Int. J. Coal Geol., 26, 185-213.

Ward C.R., Taylor J.C., Matulis C.E. & Dale L.S. 2001. Quantification of mineral matter in the Argonne Premium Coals using interacting Rietveld-based X-ray diffraction. Int. J. Coal Geol., 46, 67-82.

ABSTRACT

ENVIRONMENTAL GEOCHEMICAL AND MINERALOGICAL STUDY OF THE PELLANA LIGNITE (PREFECTURE OF LAKONIA)

Chatziapostolou A.[1], Kalaitzidis S.[1], Papazisimou S.[2], Christanis K.[1] and Bagias D.[2]

[1] *Section of Earth Materials, Department of Geology, University of Patras, 265 00 Rio-Patras, Greece, s.kalaitzidis@ upatras.gr, s.papazisimou@ upatras.gr, christan@upatras.gr*

[2] *I.G.M.E., Ag. Vasilios Sq. 21, 221 00 Tripolis, Greece*

The aim of this study is to estimate the environmental impacts in case of exploitation the Pellana lignites for power generation. The object of the study is to predict the element mobility during lignite combustion using mineralogical and geochemical data from bulk-lignite samples and their ashes of two cores from this area. The mineralogical determinations on the ashes revealed that quartz, K-feldspars and illite-micas are the major mineral phases contained in the lignite. The identification of anhydrite in ashes implies the presence of gypsum, althought neoformation of anhydrite from organic associated with Ca^{+2} and SO_4^{-2} can not be excluded. These minerals correspond to primary phases. Oxides and hydroxides occur subordinately and probably represent minerals that do not correspond to primary phases. The results of the elemental analysis show that the major elements (>1000 ppm) are Al, Fe, Ca, Mg and K in the bulk samples of both cores. Minor elements (100-1000 ppm) are Na, Mn and Ba, while the concentrations of Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cs, Cu, Eu, Ga, Hf, La, Li, Lu, Mo, Nb, Nd, Pb, Rb, Sb, Se, Sm, Sn, Sr, Tb, Te, Th, Tl, U, Y, Yb and Zr do not exceed 100 ppm. The concentrations of many elements like As, Ba, Cr, Ni, V and Zn have a wide range among the bulk samples. In order to assess the geochemical affiliation of the studied elements, R-type factor analysis was applied on the element contents of bulk lignite and ash. The elements Ca, S, V, As, Mn, Mo, Na, Sb, Hf, Zr and U provide both organic and inorganic affiliations, while Se and Nb provide organic affiliations. To approach the mobility of each trace element, the relative enrichment factor (RE) was calculated. The most depleted trace elements according to RE mean (<0.5) are Hf and Sb, while the elements Se and Ba are moderately depleted (0.7>RE mean>0.5).

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

QUATERNARY DEFORMATION OF THE MAVROPIGI LIGNITE FIELD (WESTERN MARGIN OF PTOLEMAIS - KOZANI GRABEN, NW MACEDONIA, GREECE)

Diamantopoulos A.[1], Dimitrakopoulos D.[1], Fountoulis I.[2]

1 Public Power Corporation of Greece, Division of Mines, Dirachiou Str. 87, 104 43, Athens dimfrat@yahoo.com, dei-teym@otenet.gr

2 Faculty of Geosciences, University of Athens, 157 84, Athens, fountoulis@geol.uoa.gr

ABSTRACT

The present study aims to analyse in details the tectono-sedimentary processes of the western borderline of the intra-continental graben of Ptolemais-Kozani in NW Macedonia, given the present-day mining activity of Public Power Corporation. Field studies in combination with drilling analysis revealed the extremely geometrical complexity of the sedimentary fill as the result of the recent Quaternary deformation. Bearing in mind, the recognition of left-lateral strike-slip component of movement in the western border fault zone-Mavropigi shear zone, the geometrical coincidence of the morphological shapes of the present-day morphology-of the top-of the bottom of the Pliocene earthy lignite sequence and of the sub-surface morphology of the pre-Cretaceous Pelagonian basement as well as the discovery of several reverse faults in the surrounding area have allowed us to accept the action of a composite Quaternary deformational pattern. For the first time in NW Macedonia, ductile-brittle type macrostructures (mega-anticlines) with NE-SW axis direction are confirmed, showing the simultaneous and progressive action of ductile and brittle deformation of all the geological formations of the western borderline, sedimentary fill and metamorphic basement. The aforementioned geometrical complexity and also the observed field structures strongly reveal the action of a rotational couple-type stress field in Ptolemais-Kozani graben, enclosed in the intra-plate in-type deformation of NW Macedonia. In this framework, the occurrence of the extensional post-orogenic structures, which seems that they have been overestimated by previous researchers in the literature, is considered of secondary importance and constitutes part and expression of the complicated Quaternary tectonic structures of the sedimentary fill. This complex deformational pattern controls and also defines the spatial distribution of the lignite reserves in the Mavropigi Lignite Field with a southward increasing of them as well as causes regions with a composite or a simple post-orogenic geometry and evolution, directly reflected by the sub-surface geometry of the Pliocene lignite sequence. The aforementioned complicated geometry is of great importance, either for the planning and the future expansion of the Mavropigi Lignite Field in the western borderline, or for the better approach of the intra-plate deformational processes of Ptolemais-Kozani graben.

I INTRODUCTION

The present work is associated with the survey of the deformation of the sedimentary fill in Mavropigi Lignite Field, the first part of the future Western Field of Public Power Corporation (PPC) in NW Macedonia. The whole attempt is based on detailed field observations and also in the data of the depth, including drillings, hydrogeological and geophysical data. The combination of the aforementioned methodologies and sections of the geosciences is really necessary and effective in regions of especial economical interesting. In the followings analysis, we have included and analyzed 580 primary drilling data of PPC for the surrounding area of the Western Lignite Field. The study area is located in the western margin of Ptolemais-Kozani graben, a very well geometrical and deep NW-SE directed tectonic graben (Diamantopoulos et. al. 2004), figure 1.

The observed geological formations are dissociated in the metamorphic basement, including the pre-Cretaceous Pelagonian metamorphic sequences and in the sedimentary fill of Plio-Quaternary

age (PPC 1987). The pre-Cretaceous Pelagonian units contain the Triassic-Lias pelagonian marbles, which through a low-angle normal shear (detachment) zone, overly the pre-Alpine Pelagonian basement, composed of metamorphic foliated rocks, schists and gneisses.

The study of the recent deformation of the post-orogenic sediments of Ptolemais-Kozani graben has been completely based on the structural analysis of the observed brittle structures. The majority of the bibliographical data, such as Anastopoulos et. al. 1972, Pavlides 1985, Doutsos et. al. 1998, Mountrakis et. al. 1999, Pavlides 2003 assumed that the existence of a pure extensional regime from Miocene to present-day period is the dominant stress field. All the previous researchers emphasized to the existence of several normal brittle structures, including also active normal faults (Pavlides 1985, Mountrakis et. al. 1999). In the followings structural analysis, we present new data regarding to the post-orogenic deformation of the sedimentary fill and of the metamorphic basement, which conclude the very complicated Plio-Quaternary deformation of Ptolemais-Kozani graben as well as to the complicated character of the post-orogenic brittle structures.

The beginning of the geological research in Mavropigi Filed (Mavropigi-Pontokomi settlements) is dated since 1952 by professor Papastamatiou I. and Vetulis 1957/1958, who gave a reliable and analytic geological view of the lignite reserves in the western margin. A more systematic survey began in 1980 by PPC for the exploitation of this region and its addition in the active lignite fields of Western Macedonia. A detailed analysis of the recent brittles structures in the lignite fields of Western Macedonia was given by Pavlides 1985. Steenbrink 2001 studied the stratigraphic succession of the continenttal sediments in the surrounding area, adopting a Late Miocene age for the inintiall formation of Vegoritis-Ptolemais-Kozani graben. Recently, Diamantopoulos et. al. 2003 and Diamantopoulos et. al. 2004a analyzed the hydrogeological regime, emphasizing to the important role of the pre-Alpine metamorphic rocks in the internal parts of the graben and also described its composite morphotectonic structure and the present-day geometry of the sedimentary fill.

2 STRATIGRAPHY & GEOMETRY OF THE SEDIMENTARY FILL

The sedimentary fill contains lacustrine and continental sediments of Plio-Quaternary age, which constitute the upper members of the sedimentary sequence of Ptolemais-Kozani graben. They seal the strongly deformed morphology of the basement (unified), burying several tectonic planes-contacts of the pre-Cretaceous Pelagonian structural units (Diamantopoulos et. al. 2003, Diamantopoulos 2004). The stratigraphic succession of the sedimentary fill contains, from the bottom to the top (PPC 1987):

- Clastic Formation II of Pliocene age, with sands, clay, marls, mudstones and psammites.
- Lignite sequence of the earthy lignite of Late Pliocene age, constitutes the basic exploitation unit. It includes the characteristic horizon of the fossil Neritina.
- Clastic Formation III of Late Pliocene age, constitutes a set of clastic sediments overlying the lignite sequence. It is composed by sands, clay and marls.
- Proastion formation of Early Pleistocene (Billaphraghian) age, overlies the former formation with a characteristic unconformity, the second one in the overall stratigraphic succession. It is composed by multimict conglomerates, psammites, clays and pelites. In addition, it is important its northwards dip direction in the northern side, near Proastion settlement.
- Alluvials of Holocene age, with recent lax deposits.

The sedimentary fill forms a westwards tilting monoclinic sedimentary sequence, showing the function of NNW-SSE directed rotational axis parallel to the graben's direction. The strong westwards increase of the thickness of the Quaternary sediments and of lignite sequence shows that strong syn-sedimentary deformation took place during the sedimentation in Plio-Quaternary, figure 6.

3 BRITTLE DEFORMATION

The present-day structural view of the sedimentary fill is characterized by the influence of recent and strong brittle-type deformation with the expression of planar and listric (gravity) normal faults as well as a large number of reverse faults, unknown until now, constitutes a very significant structural element. The brittle structures are separated in those who impact only in the sedimentary fill and in the most of the cases constitute syn-sedimentary brittle structures and also those who are associ-

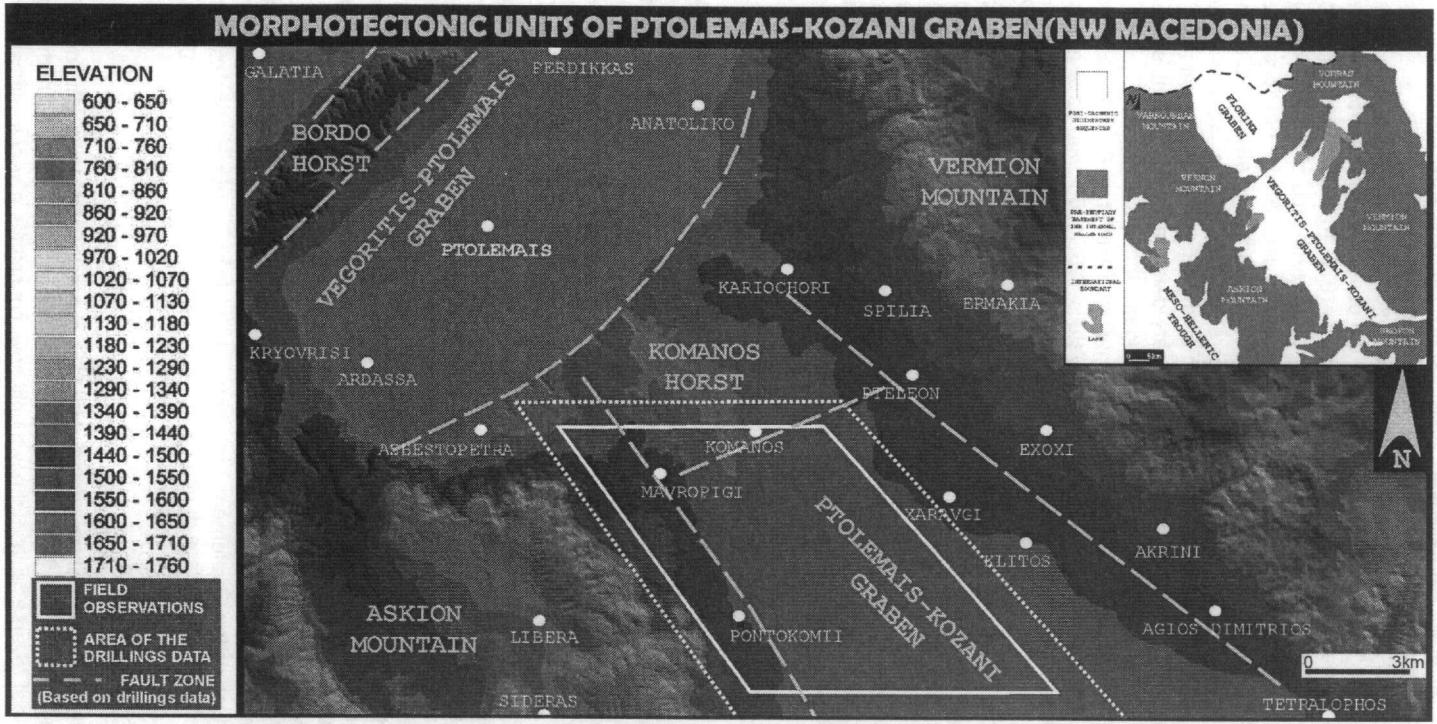


Figure 1. D.E.M. of Ptolemais-Kozani graben, including the major morphotectonic units and the fault zones. It is remarkable that in the internal parts of the graben, it is arranged a sub-surface mega-anticline macrostructure of the pre-Tertiary basement, creating two individual and perpendicularly directed morphological basins (Vegoritis-Ptolemais and Ptolemais-Kozani grabens). The southern graben constitutes a very well defined morphological basin, filled by 1 km in thickness post-orogenic sediments. This morphotectonic configuration is based on geological-drillings-geophysical-hydrogeological data of PPC (Diamantopoulos et. al. 2004a).

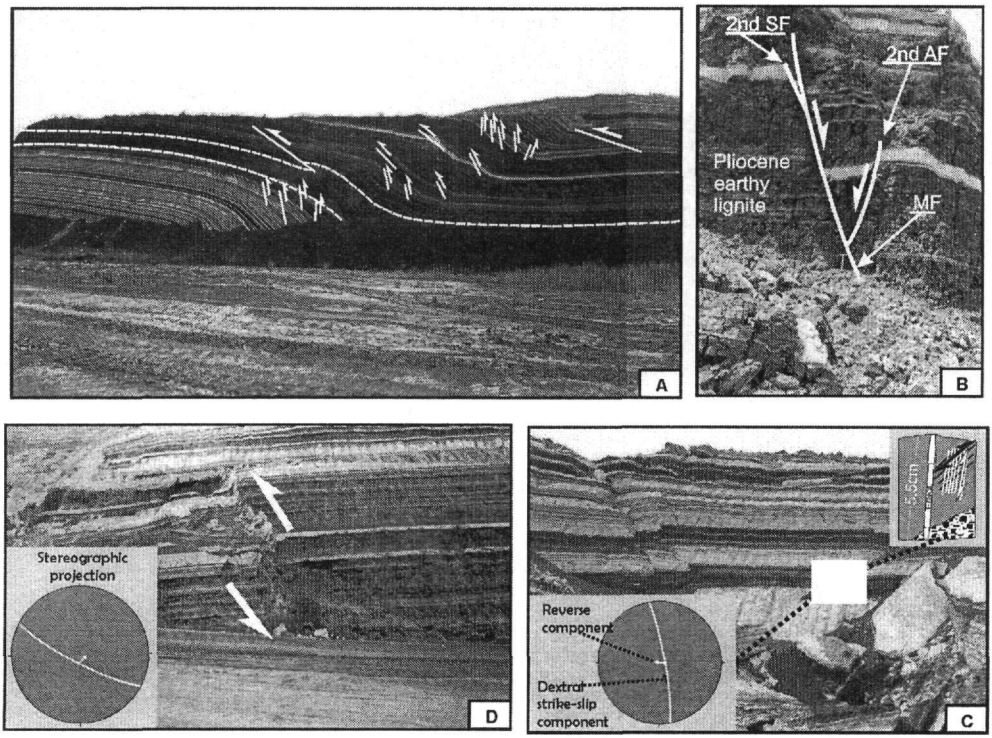


Figure 2. Syn-sedimentary growth faults of the sedimentary fill. A. Ductile-brittle macrostructure with reverse faults of the Pliocene lignite sequence, Kardia Mine. B. Rollover structure with a 2nd synthetic (SF) and a 2nd antithetic (AF) fault in Mavropigi Mine. C. Pop-up structure with high-angle conjugate reverse and dextral strike-slip faults in Komanos Field. D. Reverse fault in the lignite sequence of Mavropigi Mine.

ated with the tectonic evolution of the graben and essentially they are the fault surfaces of the western border fault zone-Mavropigi shear zone. According to our field studies, we confirmed dip-slip vertical, dip-slip normal, oblique-slip normal, dip-slip reverse and oblique-slip reverse faults.

The presence of the brittle structures in the sedimentary fill is of great importance, either in the better knowledge of its recent brittle deformation, or in the stability of the slopes of the mines. Detailed field studies in all the mining units of PPC revealed the strong occurrence of reverse brittle structures, which play an important role with reference to the occurrence and the role of the compressional intra-plate structures and also they cause an apparent large thickness to the Pliocene lignite sequence, figure 2. In many cases, they co-exist with gravity structures and constitute a major element of the brittle-type deformation, striking in general N-S direction. An interesting point is the frequent formation of pop-up structures within the mining units, presumably associated with intra-plate continental transpression and dextral strike-slip faults, figure 2A-D-C.

In parallel, the analysis of the fault surfaces of the western border zone-Mavropigi fault zone revealed that it constitutes a composite shear zone with re-activations in the recent geological past. Mavropigi fault zone strikes in NW-SE direction in Mavropigi-Pontokomi settlements, with an apparent false throw more than 300m going basinwards and also it is cut by the Quaternary NE-SW directed Asbestopetra-Kariochori-Komnina fault zone (Papastamatiou 1952), near Proastio settlement. The set of the fault surfaces constitute a left- and right-stepping en echelon arrangement, cutting the Plio-Quaternary sediments. We observed, at least, two set of striations, the first and the dominant one showed an oblique-slip normal movement, which is combined with a left-lateral strike-slip component of movement and also a vertical set of striations of a clear normal sliding, figure 3. The aforementioned en echelon arrangement of the fault surfaces in combination with the strong

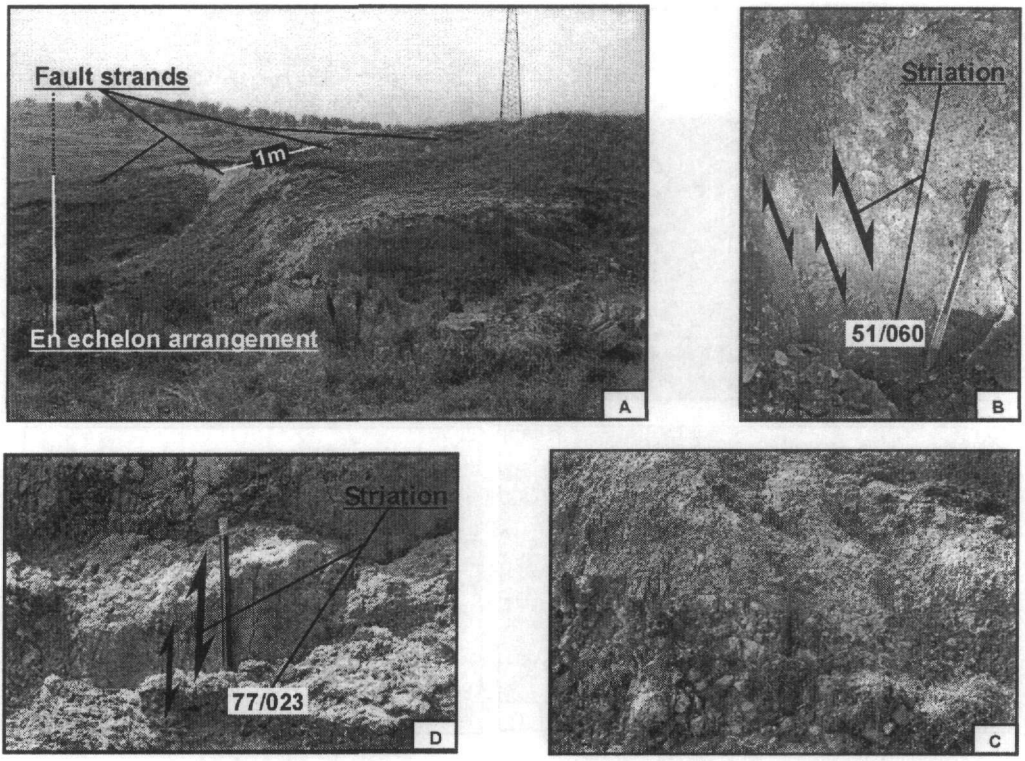


Figure 3. Field photos from the Mavropigi shear zone (MSZ). A. En echelon arrangement of the fault strands in Mavropigi settlement. B. Oblique-slip striation system, showing the dominant and left-lateral strike-slip character of the MFZ. C. Fault breccia in MFZ, rich in marble fragments. D. Vertical striation system.

westwards tilting of the sedimentary fill signal for the action of anti-clockwise horizontal rotational axis, parallel to the direction of Ptolemais-Kozani basin, defining 3rd order three dimensional structures. Thus, according to the above field observations, it is clear the action of Mavropigi shear zone in Plio-Quaternary period, characterizing it as a possible active fault zone.

The significance of the above confirmations is the presence of compressional intra-plate deformation in the greater area, which co-exists with brittle structures of gravity character, included in the same time span. Thus, the study of the brittle structures outlined the complex character of the brittle tectonic structures with the presence of extensional, compressional and strike-slip deformation.

4 DUCTILE-BRITTLE DEFORMATION

The research of the ductile-brittle deformation mainly achieved by the analysis of 580 drillings of PPC in combination with field observations in the surrounding area of Ptolemais-Kozani graben. The following description of the ductile-brittle macrostructure of the western borderline constitutes the first example of Quaternary ductile-brittle type deformation in Western Macedonia.

For the better structural view of the lignite sequence, we constructed the 3D representation of its geometry. The 3D representation of the morphology of the present-day surface, of the top and of the bottom of the lignite sequence and of the pre-Cretaceous metamorphic basement have led us to determine a visible and clear mega-flexure (macro-fold) in the macro-scale, as schematically figure 4 represents. Its geometrical configuration is accompanied by the creation of two internal 3rd order tectonic grabens, showing the simultaneous occurrence of brittle deformation inside this macrostructure, named hereafter as ductile-brittle macrostructure. The region, in which it is observed the

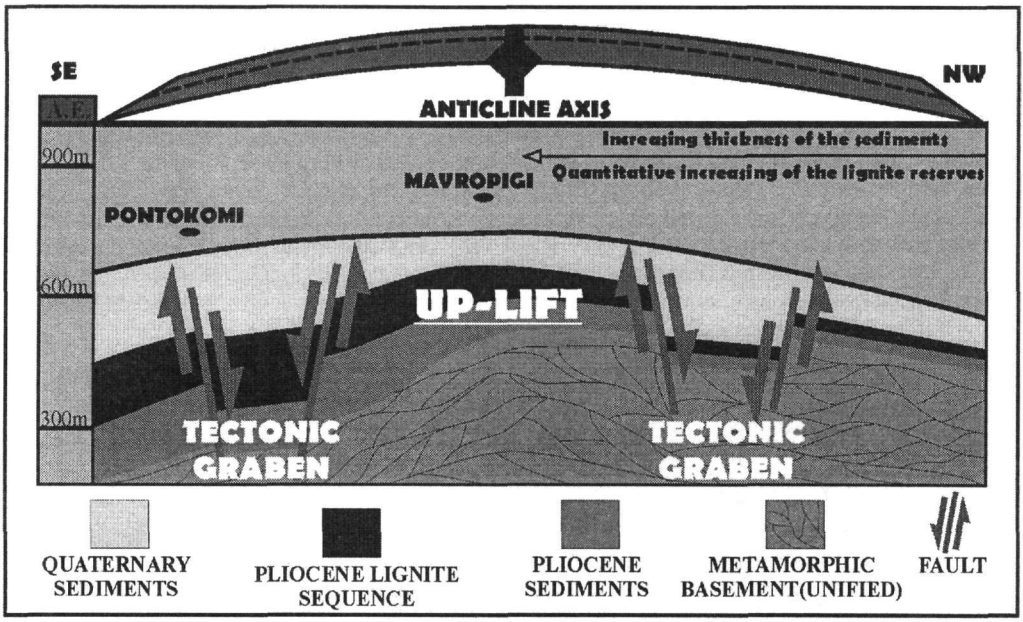


Figure 4. Schematic representation of the ductile-brittle macrostructure in the western borderline of Ptolemais-Kozani graben. In this illustration, they are taken into consideration 580 drillings data along the western margin. It is also noted the southwards quantitative increasing of the Pliocene lignite reserves with a homologous behavior of the thickness of the Quaternary sediments.

above mega-anticline axis coincides with the region of the presence of the relative up-lift motion of the metamorphic basement, as Diamantopoulos et. al. 2003 estimated. Thus, there is a possible relation between the up-lift motion of the pre-Cretaceous basement with the surface development of this macrofold. These ductile-brittle macrostructures seems to be combined with reverse faults, in Komanos Field, where simultaneously with an upper extensional part, there are in the lower parts of them compressional brittle structures, figure 2C. This observation allows to be assumed that these structures constitute tangential longitudinal folds with an upper extensional part and a lower compressional part. However, according to the sub-surface data, this mega-anticline geometrical arrangement of the sedimentary fill is very well conserved, going from Mavropigi to Komanos settlement towards east. In addition, it should be noted that the above described macrofolds are the result of shallow deformational conditions, where the ductile deformation begins earlier and it is accompanied by the simultaneous action of brittle-type deformation in a secondary evolutionary stage of them. The key point of the aforementioned geometrical transformation is that the acted deformation is a continuous process during the geological time, which is also accompanied by a general rearrangement of the morphotectonic view and the geometry of the whole macrostructure.

In parallel, this recent Quaternary ductile-brittle deformation is also imprinted in the minor structures of the metamorphic sequences of the western borderline. Furthermore, all the minor folds, including isoclinal-tight-open-kinks folds, of the schists outcrops are presented in a stable NW-SE direction and they are dipping either NW or SE, following the similar geometrical orientation of the major mineral-stretching lineation L_{n+1}. A similar geometrical orientation but somehow slightly is also observed in the main secondary penetrative foliation-mylonitic texture S_{n+1}. This general mega-anticline adaptation of the alpine tectonic fabric is also conveyed in the sub-surface geometry of the tectonic contact pelagonian marbles– pre-Alpine Pelagonian basement in Agios Markos hill, figure 5. Thus, their spatial distribution follows the formation of the former mega-anticline, undergone by the same recent deformation.

5 SUB-SURFACE MORPHOLOGY AND TECTONIC STRUCTURE

The study of the sub-surface morphology and structure of the western borderline is based on 40 drillings of PPC, which cut the pre-Cretaceous Pelagonian basement. The representation of them in 3D dimensions revealed the morphology, the major sub-surface brittle structures and also gave new data for the geometrical development of the MSZ. We constructed two geological cross-sections with a general NW-SE direction, parallel to the western borderline. In figure 5, it becomes clear the formation of 3rd order macrostructures of the pre-Cretaceous metamorphic rocks with the geometrical development of three dimensional tectonic horsts and grabens. The first cross-section corresponds to a tilted fault block arrangement with two clockwise rotated fault-bounded blocks and the second one to a basin & range topography. In that case, the Pliocene unconformity of the sedimentary fill above the basement constitutes the basic element of the calculation of the displacement in the sub-surface fault zones.

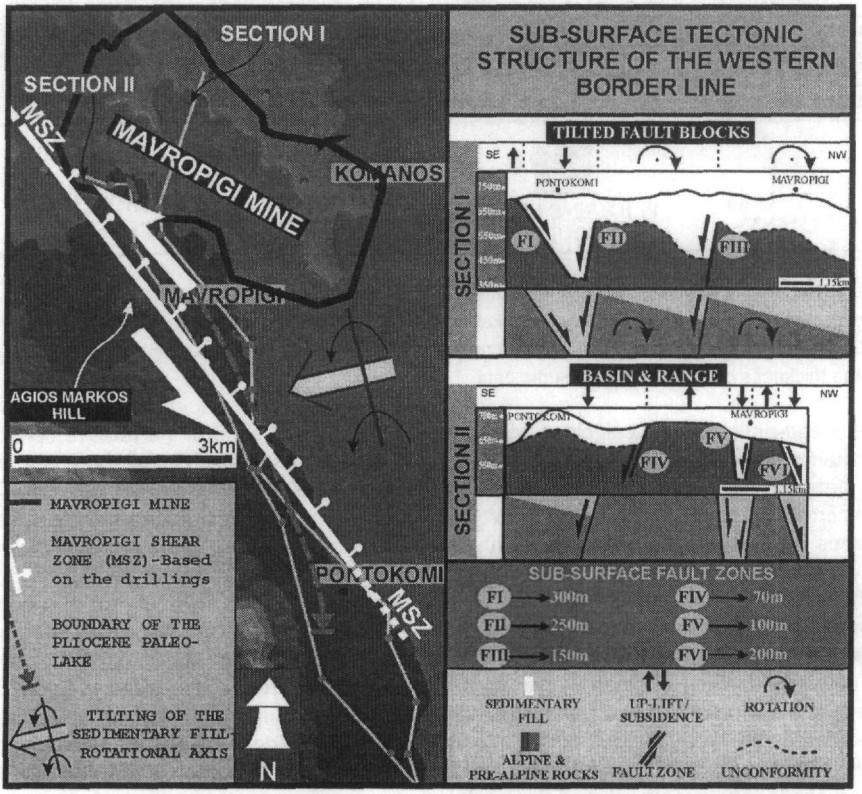


Figure 5. The sub-surface tectonic structure of the western borderline, emphasizing to the sub-surface geometry of the Mavropigi shear zone. The two geological cross-sections represent the sub-surface morphology of the pre-Cretaceous Pelagonian rocks. The numbers in the cycles correspond to the false throws of the major sub-surface fault zones. In parallel, it is drawn the western boundary of the Pliocene paleo-lake.

Regarding to the Mavropigi shear zone, it became clear its fluctuated false throw along the margin and it was defined its detailed sub-surface arrangement, which essentially coincides with the geographical axis Mavropigi-Pontokomi settlements. The general sub-surface structure of the western borderline is also outlined, either by the significant occurrence of brittle structures with more than 300m false throws or by the action of strong syn-sedimentary conditions during the sedimentation, showing that the progressive subsidence of the western borderline was achieved through many evolutionary stages. Notwithstanding, this peculiar geometry and deformation-type of the western borderline (Askion mt.) is not observed in the homologous eastern borderline (Vermion

mt.) with the result, it is created a general dismemberment of the deformational processes in the greater area of Ptolemais-Kozani graben.

6 CONSEQUENCES IN THE MINING ACTIVITY OF MAVROPIGI LIGNITE FIELD

From figure 4, it becomes obvious an increasing of the thickness of the lignite sequence in the southern part-Pontokomi settlement in contrast north of Mavropigi settlement, where it is observed a decreasing thickness of the same sequence. Thus, it is clear that the quantities of the lignite reserves in the southern part are larger than the homologous in the northern part.

The aforementioned mega-anticline macrostructure presupposes that in the region of the anticline axes they are determined the better exploitation conditions because of the relative up-lifted structural location of the lignite sequence. In addition, the fact that westwards the thickness of the sediments increases, it leads the external (western) boundary of the Mavropigi Mine closer to Mavropigi settlement. However, this westwards free displacement of the mine boundaries is strongly controlled by the morphology of the pre-Cretaceous metamorphic rocks with the result the distance between Mavropigi settlement and Mavropigi mine has to be planned in safe distance values. In figure 6, it is illustrated the tectonic structure of the western borderline in Mavropigi settlement, showing clearly the location of the Mavropigi Lignite Field with reference to the complex geometry of the post-orogenic sediments and also the strong faulted sub-surface structure of the basement. In the same representation, we also note that the Agios Markos klippe (tectonic outlier of the pelagonian marbles) constitutes an isolated hydro-geological unit and only an insignificant inflow is expected towards Mavropigi mine or Plio-Quaternary sediments of the western margin.

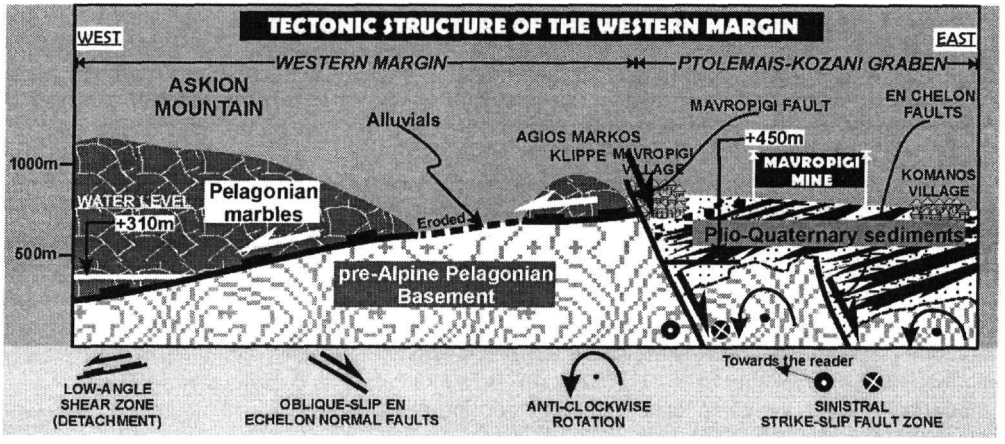


Figure 6. Schematic geological cross-section along the western borderline. It has been noted the westwards titling of the sediments, the en echelon arrangement of the MSZ, the anti-clockwise rotation of the sediments and also the nappe-structure of the pre-Cretaceous Pelagonian sequences.

In addition, the interrelation of the sub-surface data, in the most of the cases leads to the recognition of the sub-surface brittle structures but in any case this determination should not be applied for the recognition of their kinematic character. Several examples from our field studies in the mining units of PPC corroborate the above assumption, which frequently is used as a working hypothesis with the acceptance of the gravity character of the tectonic structures, ignoring the great complexity of the brittle-type deformation. Furthermore, in the cases where the sub-surface data indicate the existence of a strong sub-surface brittle structure with the basement-involved, contrasting different lithological groups and also it is accompanied by a normal and reverse-separation faults in the lignite horizons (top-bottom), it is concluded the action of strike-slip faults affecting all the geological formations, flower structures (Allen et. al. 1990).

The future exploitation of the lignite reserves of the Western Field should take into consideration these data, in order to define the boundaries of the mine and also the depth of the exploration. In parallel, the aforementioned analysis is of great importance for the determination of the groundwater divide (watershed) along the western borderline between the two separated hydrodynamic systems of the pelagonian marbles in the greater area. The northern hydrodynamic system (+520 a.s.l.)-HDS I is not expected in our study area given that the pre-Alpine Pelagonian basement is uplifted, creating an impervious sub-surface zone (Diamantopoulos et. al. 2003). Furthermore, the mine area is influenced by the southern hydrodynamic system-HDS II (+310a.s.l.), which does not impact the study area, given that the bottom of the Mavropigi Field is planned at the 450m a.s.l.

7 CONCLUSIONS-DISCUSSION

From all the aforementioned, it is concluded that the Quaternary deformation of the western margin of Ptolemais-Kozani graben and essentially the homologous processes in the surrounding area are hardly complicated. The contemporaneous development of normal faults (with or not strike-slip component), of reverse faults (with or not strike-slip component) and of a mega-anticline macrostructure, either of the described surfaces (relief morphology, lignite sequence and metamorphic basement) or of the already arranged alpine structures, constitute the major criteria of the aforementioned assumption. Consequently, the deformation in the surrounding area of Ptolemais-Kozani graben is expressed by brittle structures of gravity and reverse character and also at the same time by ductile-type macrostructures. The suggested term "ductile-brittle macrostructure" for the aforementioned mega-anticline structure with a NE-SW axis direction in the study area includes the simultaneous and progressive action of ductile and brittle deformation, affecting all the geological formations, sedimentary fill and basement. Its temporal function and geometrical transformation is depended on the lithological heterogeneity of the involved formations. This described complex geometrical arrangement of all the geological formations is also accompanied by a strongly faulted sub-surface structure and morphology. The formation of tilted fault-bounded blocks and also the configuration of successive horsts and grabens constitute the major geometrical and structural characteristics of the western borderline of Ptolemais-Kozani graben. In addition, this sub-surface geometry also contains fault zones of large false throw, which control, either the sub-surface morphology of the basement (unified) or the spatial distribution of the sedimentary fill. A remarkable point of the aforementioned brittle structures is the formation of reverse or oblique-slip reverse faults (dextral strike-slip faults), which are directly associated with pop-up structures, showing either the strong occurrence of compression or the significant involvement of strike-slip component, presumably related to intra-plate transpression. The latter seems to be conveyed in the overall sedimentary fill and probably reveals the existence of syn-sedimentary strike-slip faults in a progressive deformational stage (Schreurs et. al. 2002), creating a strong faulted sedimentary sequence.

Bearing in mind, the complicated geometry and the peculiar tectono-sedimentary processes of the post-orogenic sediments (ductile-brittle deformation), the frequent arrangement of pop-up structures with oblique-slip reverse faults as well as the strike-slip kinematic character of the Mavropigi shear zone, it is concluded the action of a complicated deformational pattern, a rotational couple-type stress field in Quaternary period, as its multi-complex characteristics were analyzed by Mariolakos et. al. 1989. In this framework, the deformation-type is of ductile-brittle character with complex tectonic structures, which can be interpreted only by the acceptance of this peculiar stress field. Its progressive action is responsible for the complicated deformation of the sedimentary fill, controlling the spatial distribution of the lignite reserves and causing a dismemberment of the deformation along the overall graben, creating geographical regions with an extremely complex (western borderline) or with a simple evolution and geometry (eastern borderline). The assumption of previous researchers for the action of a pure extensional stress field simplifies the observed tectonic structures of the sedimentary fill, given that its presence is only apparent. These new structural data reveal and also corroborate the importance of the back-arc compressional intra-plate deformation in Western Macedonia, which has also been outlined by recent GPS data and field observations (Lekkas et. al. 1999, Sakellariou et. al. 2001, Fountoulis et. al. 2000, Fountoulis et. al. 2002, Diamantopoulos et. al. 2004a, Diamantopoulos 2004b). Furthermore, according to the above structural analysis the post-orogenic deformational processes of all the geological formations char-

acterize a continuous and not a discontinuous process in the space-time, even in the upper brittle zone of the crust.

In conclusion, apart from the above theoretical conclusions and new ideas, the aforementioned composite deformational mechanisms appear important consequences, either in the spatial distribution of the lignite reserves with a specific geographical distribution along the western margin, or in the future geographical expansion of the Mavropigi Lignite Field. The detailed mapping of the surface and sub-surface geometry of all the geological formations constitute a basic determined factor before the exploitation of the lignite reserves for the better exploitation and the estimation of the hydrogeological behavior of the sediments and of the basement (Dimitrakopoulos et. al. 1993).

The first author D.A. is really grateful to Mr Chatzisabbas K., Mr Roubos Ch., Mr. Makris, Mr. Tsakiris N., Mr. Nikou A., Mr Barbas T. and Mr. Simeonidis M. for their valuable advice and help.

REFERENCES

Allen P. A., Allen J. R., 1990. Basin Analysis. Principles & Applications. Blackwell Science, pp.451.

Anastopoulos I.Ch., Koukouzas K.N., 1972 Economic Geology of the Southern Part of Ptolemais Lignite Basin. Geol. Geoph. Res., (1972), No1.

Diamantopoulos A., Dimitrakopoulos D., 2003. The use of G.I.S in clarifying geological-hydrogeological conditions: The case of Ptolemais Basin. 2nd Int. Conf. Ecol. Protect. Planet Earth. Sofia, Bulgaria. pp. 334-341.

Diamantopoulos A., Dimitrakopoulos D., 2004a. The morphology and the sub-surface structure of the pre-Tertiary basement of Ptolemais-Kozani graben (NW Macedonia, Greece). 7TH Panhellenic Geographical Congress of the Geographical Society of Greece, volume I, pp. 415-422.

Diamantopoulos A., Dimitrakopoulos D., 2004b. Intra-plate tectonics in Western Macedonia (Northern Greece): Quaternary macrofolds and deformational pattern of Ptolemais-Kozani graben. International Symposium on Earth System, Istanbul, Turkey, pp. 589-598.

Dimitrakopoulos D., Louloudis G., Koumantakis I., 1993. The impacts of the drought on the aquifers of the Plio-Quaternary sediments in Ptolemais basin (N. Greece). 2nd Hydrogeological Congress of the Hellenic Hydrogeological Committee, Patra city.

Doutsos Th., Koukouvelas I., 1998. Fractal analysis of normal faults in Northwestern Aegean area, Greece. J. Geodynamics. Vol. 26, No 2-4, pp. 197-216.

Fountoulis I., Kranis H., Lekkas E., Lozios S., Skourtsos M., 2000. Quaternary deformation in Grevena Basin (W. Macedonia, Greece): Importance of Shear and Compression. Annales Geologiques des pays Helleniques, vol. XXXVIII, pp. 123-132.

Fountoulis I., Paradissis D., Veis N., Tsagaroulias B., 2002. Recent movements of the upper crust due to creep deformation based on GPS measurements in W. Macedonia (NW Greece). 11th General Assembly of the Wegener Project 2002, Athens, Greece.

Lekkas E., and others 1999. Neotectonic Map of Greece, Sheet Grevena, Scale 1:100.000. E.P.R.O., University of Athens.

Mariolakos I., Fountoulis I., Logos E., Lozios S., 1989. Methods to study the torsional neotectonic deformation: the case of Kalamata area (SW Pelloponesus, Greece). Proc. 4th Congr. On Regional Crustal Stability and Geological Hazards, IGCP Project 250, pp. 15-21.

Mountrakis D., Kilias A., Pavlides S. and others, 1999. Neotectonic Map of Greece. Sheet: Kozani, Scale 1:100.000. E.P.P.O, University of Thessaloniki.

Papastamatiou I., 1952. Geological survey on the Ptolemais lignite basin. Geological and Geophyical Surveys, I.G.S.R.

Pavlides S., 1985. Neotectonic evolution of the Florina-Vegoritis-Ptolemais Basin (W. Macedonia, Greece). PHD Thesis, University of Thessaloniki, pp. 265.

Pavlides S., 2003. Geology of the earthquakes. Introduction to the Neotectonics, Morphotectonics and Paleoseismicity. University of Studio Press, pp. 378.

PPC., 1987. Economic Geology in Diavolorema-Mavropigi-Pontokomi region of Ptolemais lingnite basin. Kefalas S., Diamanti-Xiropoulou I.

Sakellariou D., Rousakis G., Kranis Ch., Kamperi E, Georgiou P., Skoulikidis N., 2001. Neotectonic movements, sedimentation and water-level fluctuation of the Lake Vegoritis in Upper Quaternary. Bull. Geol. Soc. Greece. vol. XXXIV/1, 207-216.

Steenbrink J., 2001. Orbital signatures in lacustrine sediments. The Late Neogene intramontane Florina-Ptolemais-Servia Basin, Northwestern Greece. Geologica Ultraiectina, No. 205, pp. 167.

Schreurs G. S., Colleta B., 2002. Analogue modeling of continental transpression. J. Virtual Explorer, 6, 67-78.

Vetulis D., 1957/1958. Beitrage zur Kenntnis der Geologie des Ptolemaisbeckens (Makedonien). Ann. Geol. Des Pays Hell. VIII-IX, 48-79.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

MINERALOGY AND ORGANIC MATTER CONTENT OF BOTTOM ASH SAMPLES FROM AGIOS DIMITRIOS POWER PLANT, GREECE

Kantiranis N., Georgakopoulos A., Filippidis A. and Drakoulis A.
Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 54214, Thessaloniki, kantira@geo.auth.gr, ageorgak@geo.auth.gr, anestis@geo.auth.gr, alexdr@geo.auth.gr

ABSTRACT

Four bottom ash samples from the Power Units of the Agios Dimitrios Power Plant were studied by the method of PXRD to determine their semi-quantitative mineralogical composition. Their organic matter content was calculated by a wet chemical process. Also, the loss on ignition was measured. The samples are constituted mainly of calcite, quartz and feldspars, while micas, clays, gehlenite and portlandite were determined in a few samples in smaller quantities. The amorphous material varied between 10-43 wt. %, while organic matter varied between 5-42 wt. %. Measurements of the loss on ignition overestimate the unburned lignite contents in the bottom ash samples. The management of bottom ashes with high contents of unburned lignite should differ to that of the fly ashes. The oxidation of the inorganic compounds of the unburned lignite may lead to environmental degradation of the landfill areas. Samples showing lower values of organic matter are suitable for a series of uses, such as: snow and ice control, as an aggregate in lightweight concrete masonry units,as a raw feed material for portland cement, as an aggregate in cold mix emulsified asphalt mixes, base or sub-base courses, or in shoulder construction. Systematic study of the unburned lignite of bottom ashes is needed for possible re-combustion.

1 INTRODUCTION

More than 73% of the electrical power requirements of Greece are generated by coal-fired power plants. The main coal mining area in Greece is the Lignite Center of Western Macedonia in the Ptolemais-Amynteo region of Northern Greece. The lignites exploited in the opencast mines are used to generate electricity in the power plants of Liptol (43 MW), Amynteo-Filotas (600 MW), Ptolemais (620 MW), Kardia (1200 MW), Agios Dimitrios (1585 MW) and Florina (330 MW). The Greek Power Plants consume approximately 65 million tons of lignite per year. In the Lignite Center of Western Macedonia, lignite is mined from four big mines, the biggest one being the Southern Field Mine, with an annual production of 24 million tons of lignite (Kolovos et al., 2002). The Southern Field Mine feeds the Agios Dimitrios Power Plant, a typical steam generating Power Plant, the largest in Greece, with a total installed capacity of 1585 MW in five lignite thermal units (2×300 MW, 2×310 MW, 1×365 MW) producing 29% of Greece's total thermal electricity power. The coal is pulverized and blown into a burning chamber where it immediately ignites; the incombustible portion of this material not collected in the flue, as fly ash, is known as dry bottom ash, which drops down into a water-filled hopper at the bottom of the boiler. The amount of bottom ash does not exceed 2% of the solid wastes produced. Fuel burning also produces flue gases that can only be disposed into the environment. Bottom ash is a coarse, angular material of porous surface texture and ranges from fine gravel to fine sand in size and is predominantly sand-sized (Rogbeck and Knutz, 1996; Ceriaf et al., 1999; Baba, 2002). Due to the inherent salt and heavy metal content and in some cases low pH this material may exhibit corrosive and toxic properties (Roth at al., 1983; Thuß et al., 1997; Wang et al., 1999; Goodarzi and Huggins 2001). This material is highly susceptible to degradation under compaction and loading; as a result, bottom ash is not an acceptable aggregate for most highway construction applications. Bottom ash can be used as a soil amendment (Sell et al., 1989), for snow and ice control, as an aggregate in lightweight concrete masonry units, and as a

raw feed material for portland cement (Rogbeck and Knutz, 1996; Kula et al., 2001; Targan et al., 2002, 2003; Canpolat et al., 2003). This material has also been utilized as an aggregate in cold mix emulsified asphalt mixes, base or sub-base courses, or in shoulder construction, where gradation and durability requirements are not as critical (Rogbeck and Knutz 1996; Schreurs et al., 2000; Zeng and Ksaibati 2003). In the USA four states have recently made use of bottom ash as a granular base material and 0.7 million tons of bottom ash were used as road base or sub-base material (American Coal Ash Association, 1996). The quality of the material depends upon how the material was stockpiled before use. Bottom ash may require stockpiling for a short period of time (at least 1 or 2 days) to allow excess water to drain. Fly ash, another byproduct of coal-fired plants, has already found a market.

In the present study the properties of bottom ash samples from four Power Units of the Agios Dimitrios Power Plant are examined including their mineralogical composition and their unburned lignite and amorphous content. In another Power Station of the Lignite Center of Western Macedonia, the Ptolemais Power Plant, in order to improve the removal of bottom ash on Unit 4, Public Power Corporation of Greece decided to replace the existing ash-removal system with a dry-bottom-ash system manufactured by the Italian company Magaldi. This new system is able to remove the unit's bottom ash without using water for cooling the ash or conveying. The ash is recycled into the boiler to burn unburned material (lignite). There was no increase in either bottom ash or fly ash from this. This resulted in a saving of lignite, while ash recycling means that there is no waste bottom ash produced (Vlachos and Carrea, 1996).

2 MATERIALS AND METHODS

In the Power Plants of Northern Greece the bottom ash falls from the furnace into a water basin located beneath the boiler and is extracted by a submerged chain conveyor. Spot wet bottom ash samples, each one weighing about 2 Kg, were collected from four Power Units of the Agios Dimitrios Power Plant (Units I, II, IV and V), Power Unit III being out of use at the time of sampling. The samples were air-dried at room temperature and then ground by hand in an agate mortar to a fragment size of <63 μm in order to determine the semi-quantitative mineralogical composition and the contained organic matter.

Powder X-ray diffraction (PXRD) was performed using a Philips PW 1710 diffractometer with Ni-filtered CuK_α radiation on randomly oriented samples. The samples were scanned over the interval 3-63° 2θ at a scanning speed of 1.2°/min. The characterization of the mineral phases was performed semi-quantitatively on the basis of the intensity (counts) of specific reflections (calcite 3.03 Å, quartz 3.34 Å, micas-mainly muscovite 9.97 Å, clays-mainly kaolinite 7.14 Å, feldspars-mainly albite 3.18 Å, gehlenite 2.84 Å and portlandite 2.63 Å), the density and the mass absorption coefficient (CuK_α) of the identified mineral phases. The organic matter and the inorganic amorphous material formed during the lignite combustion are both represented by a broad background hump starting at ~10° 2θ in the PXRD patterns. The semi-quantitative estimation of the percentage of total amorphous material was achieved by comparing the area of each broad background hump which represented the amorphous material in each sample with the analogous area of standard mixtures of minerals with different contents of natural amorphous material (Kantiranis et al., 1999; Kantiranis et al., 2004) scanned under the same conditions. According to Kantiranis et al. (2004) the PXRD method is a very good, effective and useful tool for the determination of the percentage of amorphous material contained in a natural or synthetic sample.

Measurement of the organic matter contained in the samples was achieved by oxidation of the carbon by the addition of excess 1N $K_2Cr_2O_7$ (Alexiadis, 1972). 0.1-0.5 g of ground sample was added to a 250 ml conical flask along with 10 ml 1N $K_2Cr_2O_7$ and the mixture was stirred. 20 ml of H_2SO_4 (>95%) was then added using a burette, taking care to ensure no sample was retained on the sides of the flask. To allow full oxidation of the carbon the flask was placed on a magnetic stirrer-plate and stirred for a further 20-30 minutes. Deionized water (200 ml), 10 ml H_3PO_4, 0.2 g NaF and 1-2 ml of the indicator 1.10 phenanthroline were subsequently added. Then, the remaining $K_2Cr_2O_7$ was titrated with 0.5 N $FeSO_4$. A color change from olive-green to blue-green indicated the end-point of the titration. The amount of organic matter was calculated using the following equation:

$$\text{Organic matter} = (1 - \frac{V_1}{V_o}) \times \frac{6.7236}{M}, \text{(wt \%)}$$

V_o is the volume (ml) of the 0.5 N $FeSO_4$ required to neutralize 10 ml of 1N $K_2Cr_2O_7$, V_1 is the volume (ml) of 0.5 N $FeSO_4$ required to titrate the excess $K_2Cr_2O_7$ and M is the sample's weight (g).

The loss on ignition (L.O.I.) of the studied samples was determined by heating at 1050° C for 120 min. The weight difference of the sample before and after heating, expressed as a % percentage, represents the sample L.O.I.

3 RESULTS AND DISCUSSION

The results of the semi-quantitative mineralogical composition (wt. %) of the studied samples along with their percentage of organic matter (wt. %) and loss on ignition (wt. %) are shown in Table 1. Also, in Fig. 1 the PXRD patterns of the studied bottom ash samples are shown.

Table 1. Semi-quantitative mineralogical composition (wt. %), organic matter (wt. %) and loss on ignition of the bottom ash samples studied.

Unit	C	Q	M	Cl	F	G	P	A	Total	OM	I.A.M. (A-OM)	L.O.I.
I	32	20	-	2	3	-	-	43	100	42	1	49
II	29	23	2	-	6	5	-	35	100	33	2	39
IV	25	23	-	-	21	8	10	13	100	6	7	12
V	20	34	-	-	11	7	18	10	100	5	5	10

C: calcite, Q: quartz, M: micas, Cl: clays (kaolinite), F: feldspars, G: gehlenite, P: portlandite, A: total amorphous material (determined by PXRD, including organic matter), OM: organic matter (determined by net chemical method), IAM: inorganic amorphous material, L.O.I.: loss of ignition at 1050° C/2h.

Silicates, carbonates, clays, sulfates and oxides dominate the mineral matter in coals (Ward, 1984; Swaine, 1990; Filippidis et al., 1996). During coal combustion the mineral matter of coal undergoes a series of physical and chemical changes (Georgakopoulos et al., 1994; Filippidis et al., 1996). The major mineral phases detected in the different bottom ash samples from Agios Dimitrios Power Plant were: calcite (20-32 wt. %), quartz (20-34 wt. %) and feldspars (3-21 wt. %), while in some samples micas (2 wt. % in bottom ash sample of Unit II), clays (2 wt. % in bottom ash sample of Unit I), gehlenite (5-8 wt. % in bottom ash samples of Units II,IV,V) and portlandite (10 and 18 wt. % in Units IV and V, respectively) were also determined. Some minerals contained in the bottom ash (calcite, quartz, micas, and clays) were initial constituents of the mined lignite, while others (gehlenite and portlandite) were formed during the combustion of the lignite. In particular portlandite was formed on the hydration of quicklime, derived from the thermal decomposition of calcite (Oates 1998; Filippidis and Georgakopoulos 1992; Kantiranis 2001, 2003), by the soaking of bottom ash with water during its transportation from the Power Units to the lignite disposal areas.

The total amorphous material varies between 10 and 43 wt. % with higher percentages determined for Units I and II (43 and 35 wt. %, respectively). It consists of the organic content of the bottom ash and the inorganic amorphous material formed during lignite combustion. The percentage of organic matter determined by the wet chemical method, varies between 5-42 wt. %. Once again higher percentages are determined for Units I and II (42 and 33 wt. % respectively). The inorganic amorphous material (=total amorphous material-organic matter) varies between 1-7 wt. %.

Until now, loss on ignition has been used as an indicator for the evaluation of the percentage of unburned lignite in a bottom ash sample. L.O.I. measured in the samples examined varies between 10 and 49 wt. %, with higher values observed in bottom ash from the Power Units I and II (49 and 39 wt. %, respectively). There is an important difference (5-7 wt. %) between the values of organic matter calculated by the wet chemical method and those calculated from the L.O.I. The loss on ignition of a bottom ash sample is a complex parameter and owed not only to the combustion of the unburned lignite, but also to the thermal decomposition of calcite and the dehydration of portlandite and sheet silicate minerals.

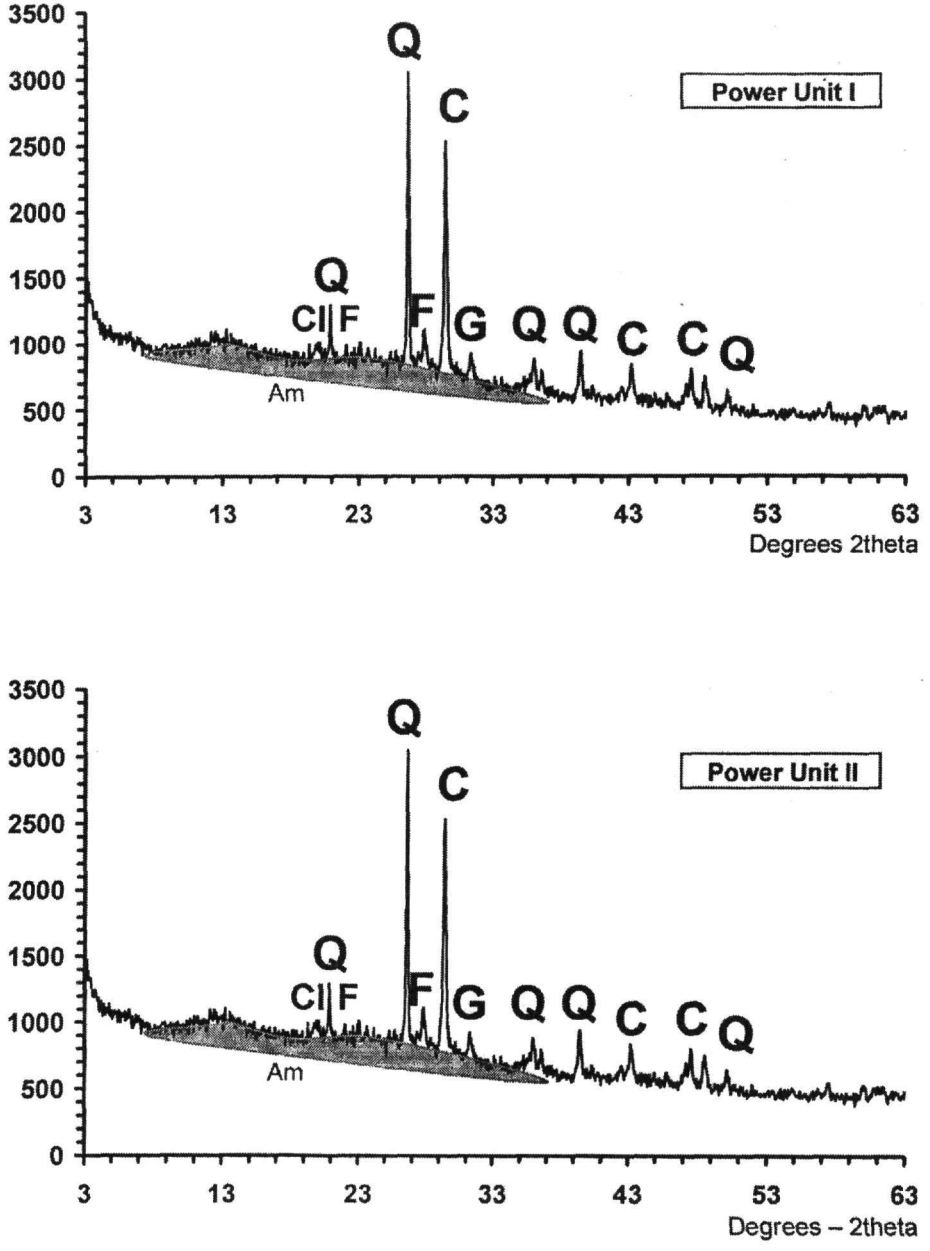
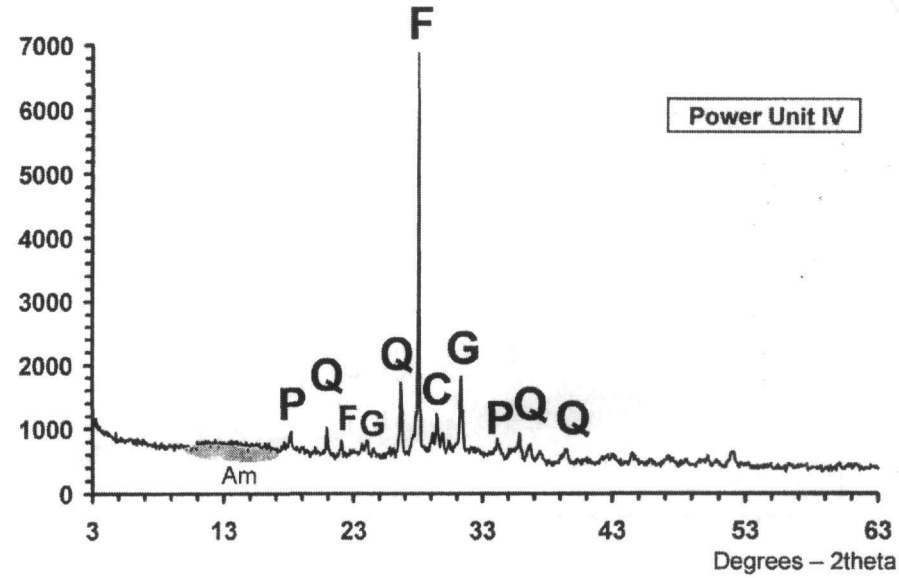


Figure 1. PXRD patterns of the bottom ash samples from the Power Units I and II (Symbols as in Table 1).



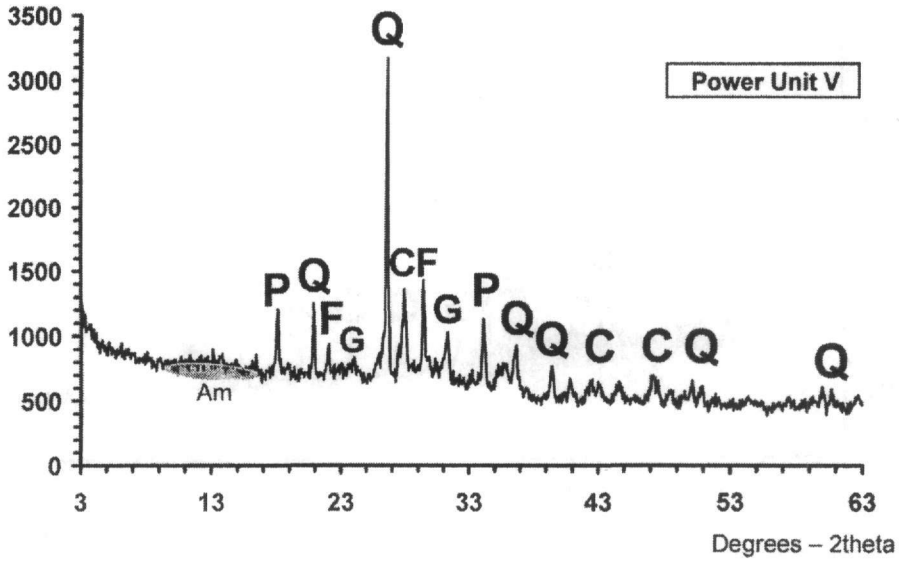


Figure 2. PXRD patterns of the bottom ash samples from the Power Units IV and V (Symbols as in Table 1).

According to the Public Power Corporation of Greece the percentage of bottom ash varies between 0.5-2 wt. % of the total solid wastes produced. The presence of a high percentage of organic matter (which represents a high percentage of unburned lignite) in spot samples from Power Units I and II of the Power Plant of Agios Dimitrios, reveals probable operation problems at the given time for the particular Units. Bottom ash from Units I and II, having high percentages of unburned lignite, could be recycled into the boiler to burn the unburned material.

The removal and rejection of the quantities of bottom ash with high organic matter content and their management as fly ash is likely to pose a high environmental risk. The oxidation of the inorganic compounds of the unburned lignite may lead to environmental degradation of the landfill areas (such as self-combustion, leaching of elements etc.). Also, the high content of organic matter renders the particular bottom ash as useless for almost all the purposed uses.

The bottom ashes from Units IV and V have low percentages of organic matter (coal) and all their mineralogical characteristics indicate that they may be managed as fly ash. They are suitable for a series of uses, such as: snow and ice control, as an aggregate in lightweight concrete masonry units, and as a raw feed material for portland cement. This material has also been utilized as an aggregate in cold mix emulsified asphalt mixes, base or sub-base courses, or in shoulder construction.

4 CONCLUSIONS

Measurements of the loss of ignition overestimate the unburned lignite contents in the bottom ash samples.

Bottom ash samples from Power Units I, II, IV and V of Agios Dimitrios Power Plant show completely different mineralogical characteristics and organic matter contents. Samples from Power Units I and II have high percentages of organic matter (43 and 33 wt. %, respectively) and are proposed for re-combustion with the feeding lignite. The management of bottom ashes with high contents of unburned lignite should differ to that of the fly ashes. The oxidation of the inorganic compounds of the unburned lignite may lead to environmental degradation of the landfill areas (self-combustion, leaching of elements).

Samples from Power Units IV and V show distinctly lower values of organic matter content (6 and 5 wt. %, respectively) and all the mineralogical characteristics allow their management as fly ash. They are suitable for a series of construction and environmental uses. Systematic study of the unburned lignite of bottom ashes is needed to assess if they are suitable for re-combustion.

REFERENCES

Alexiadis, A., 1972. *Physical and chemical analysis of soil*, Thessaloniki, University Publications, 383pp.

American Coal Ash Association, 1996. Coal Combustion By-Product Production and Use: 1966-1994. Alexandria, Virginia.

Baba, A., 2002. Assessment of radioactive contaminants in by-products from Yatagan (Mugla, Turkey) coal-fired power plant, *Environmental Geology* 41, 916-921.

Canpolat, F., Yilmaz, K., Köse, M.M., Sümer, M., and Yurdusev, M.A., 2003. Use of zeolite, coal bottom ash and fly ash as replacement materials in cement production, *Cement and Concrete Research* 23-24, 1-5.

Cherial, M., Cavalcante Rocha, J., and Péra, J., 1999. Pozzolanic properties of pulverized coal combustion bottom ash, *Cement and Concrete Research* 29, 1387-1391.

Filippidis, A., and Georgakopoulos, A., 1992. Mineralogical and chemical investigation of fly ash from the Main and Northern lignite fields in Ptolemais, Greece. *Fuel* 71(4), 373-376.

Filippidis, A., Georgakopoulos, A., Kassoli-Fournaraki, A., 1996. Mineralogical components of some thermally decomposed lignite and lignite ash from the Ptolemais basin, Greece. *International Journal of Coal Geology* 30, 303-314.

Georgakopoulos, A., Filippidis, A., Kassoli-Fournaraki, A., 1994. Morphology and trace element contents of the fly ash from Main and Northern lignite fields, Ptolemais, Greece. *Fuel* 73(11), 1802-1804.

Goodarzi, F., and Huggins F.E., 2001. Monitoring the species of arsenic, chromium and nickel in milled coal, bottom ash and fly ash from a pulverized coal-fired power plant in western Canada, *Journal of Environmental Monitoring* 3, 1-6.

Kantiranis, N., Tsirambides, A., Filippidis, A., and Christaras, B., 1999. Technological characteristics of the calcined limestone from Agios Panteleimonas, Macedonia, Greece. Materials & Structures, 32, 546-551.

Kantiranis, N., 2001. Calcination study of the crystalline limestone from Agios Panteleimonas, Florina, Greece. PhD Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 196 p. (in Greek with extensive English summary).

Kantiranis, N., 2003. Hydration of high-calcium quicklime with methanol–water mixtures. Construction and Building Materials 17, 91-96.

Kantiranis, N., Stergiou A., Filippidis A., Drakoulis, A., 2004. Evaluation of the percentage of the amorphous material using PXRD patterns. 10th Int. Congress of the Geological Society of Greece, Thessaloniki, April 14-17, 89-90 (in Greek).

Kolovos, N. Georgakopoulos, A. Filippidis, A., and Kavouridis, C., 2002. The effects on the mined lignite quality characteristics by the intercalated thin layers of carbonates in Ptolemais Mines, Northern Greece, *Energy Sources 24*, 761-772.

Kula, I., Olgun, A., Erdogan, Y., and Sevinc, V., 2001. Effects of colemanite waste, coal bottom ash, and fly ash on the properties of cement, *Cement and Concrete Research* 31, 491-494.

Oates, J., 1998. *Lime and limestone, chemistry and technology, production and uses*, Weinheim, Willey-VCH, 455pp.

Rogbeck, J., and Knutz, 1996. Coal bottom ash as light fill material in construction, *Waste Management* 16, 125-128.

Roth, J.A., Debelak, K.A., and Feather, K.F., 1983. Removal rate of zinc from coal bottom ash in aqueous solutions, *Water Research* 17/9, 1139-1143.

Schreurs, J.P.G.M., van der Sloot, H.A., and Hendriks, Ch., 2000. Verification of laboratory-field leaching behavior of coal fly ash and MSWI bottom ash as a road base material, *Waste Management* 20, 193-201.

Sell, N., McIntosh, T., Severance, C., and Peterson, A., 1989. The agronomic land spreading of coal bottom ash: Using a regulated solid waste as a resource, *Resourses, Conservation and Recycling* 2/2, 119-129.

Swaine, J.D., 1990. *Trace elements in coal*, London, Buttrworths.

Targan, Ş., Olgun, A., Erdogan, Y., and Sevinc, V., 2002. Effects of supplementary cementing materials on the properties of cement and concrete, *Cement and Concrete Research* 32, 1551-1558.

Targan, Ş., Olgun, A., Erdogan, Y., and Sevinc, V., 2003. Influence of natural pozzolan, colemanite ore waste, bottom ash, and fly ash on the properties of Portland cement, *Cement and Concrete Research* 33, 1175-1182.

Thuß, U., Herzschuh, R., Popp, P., Ehrlich, Chr., and Kalkoff, W.-D., 1997. PCDD/F in flue gas and in bottom ash of lignite domestic combustion and the role of the salt content of the burned briquettes, *Chemosphere* 34, 1091-1103.

Vlachos, S., and Carrea, A., 1996. Dry-ash system retrofit improves efficiency of Unit 4 at Ptolemais Power Station, *Power Engineering International* 4(3), 41-43.

Wang, Y., Ren, D., and Zhao, F., 1999. Comparative leaching experiments for trace elements in raw coal, laboratory ash, fly ash and bottom ash, *International Journal of Coal Geology* 40, 103-108.

Ward, C.R., 1984. *Coal Petrology and coal technology*, London, Blackwell.

Zeng, M., and Ksaibati, K., 2003. Evaluation of moisture susceptibility of asphalt mixtures containing bottom ash, *Transportation Research Record* 1832, 25-33.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

PRINOS BASIN - A MODEL FOR OIL EXPLORATION

Proedrou P[1] and Papaconstantinou C.M. [2]

[1] *Hellenic Petroleum S.A. Kavala Branch. 56A Omonias str.,65302 Kavala tel.2510836370, fax 2510833578, e-mail pproedrou @ Hellenic-Petroleum. gr*

[2] *Geotech Ltd, P.O. Box 1431, Perigiali 83 Kavala65201, geores @ otenet.gr*

ABSTRACT

An extentional tectonic led to the formation of the basin along marginal listric faults. The fast subsidence created the frame for the accumulation of a thick section of miocene, pliocene and quaternary deposits amounted to 5000 meters and resulted to the good preservation of the organic matter as source for the oil generation. The existence of anticlines and other types of traps around the deepest part of the basin where the oil generation took place is another important factor for discovering hydrocarbons. The growth fault activation led to the formation of roll over anticlines in front of them. Stratigraphic oil bearing traps do also exist. The thick salt layers that were deposited during the upper miocene following the isolation of the basin from the open sea contributed to the reduction conditions in it. Moreover this salt cap rock holds the whole oil migration below it and prescribes the stratigraphic level for the prospects. The short distance between the generation area and the surrounded fault and statigraphic traps accelerated the migration and trapping of the hydrocarbons. The strong relief of the basin due to the fast subsidence led to the extend deposition of turbiditic sediments that form the reservoirs for the majority of the fields.The good knowledge of the geological evolution of the basin and the geochemical processes which take place states the best prepositions for a successful hydrocarbons exploration.

1 INTRODUCTION (MAIN 1ST ORDER HEADING)

The Prinos basin is the only geological area in Greece, where oil and gas are being produced for more than twenty years. Exploration for hydrocarbons in this particular offshore area has started in the beginning of the seventies. The first seismic campaign took place in the sea of Thrace in 1970 and the first oil discovery in Prinos basin occured in 1973. The search for oil in this basin is still under continuation. The largest part of the basin is located offshore between the island of Thassos and the opposite mainland to the west. Only the northeastern portion of it lies onshore in the Delta Nestos plain (Fig. 1). The total area covers 800km^2. The sea depth doesn't exceed fifty meters.

In this presentation it will be attempted to give the general geologic and geotectonic characteristics of Prinos basin, in the wide geological area, while the main effort will be addressed predominantly to the internal evolution of this taphrogenetic basin. Tectonics, paleogeography, sedimentology, petrography, oil generation and migration are discussed separately and lead towards the synthesis of the basin development.

2 GEOLOGY

The taphrogenetic Prinos basin is located at the southern edge of the pre-alpidic Rhodope massiv. It remained above the sea level during the Tethys-cycle and only during the middle Miocene started subsiding as a result of the pull-apart postalpidic tectonics that led to the breaking of the Aegean plate. The strike slip faulting of the North Aegean sea left untouched the Prinos basin and the adjacent miocene basins. The vertical pull-apart gravity tectonics is the dominant factor in the formation and development of these basins.

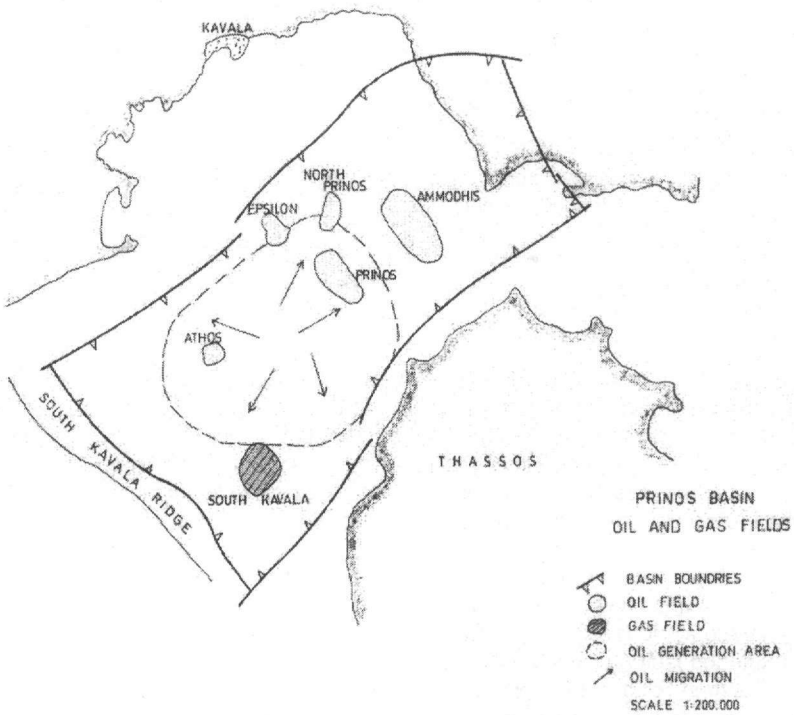


Fig. 1 Oil and gas fields in Prinos basin. Note the oil generation area and the migration paths.

Marginal, long - extented and of large scale gravity faults of various angles surround the basin in NE-SW and NW-SE direction from the Nestos delta in the north to the South Kavala ridge in the south (Fig.1).

These faults, very often in echelon form, led to the taphrogenetic evolution of the Prinos basin. Many of them are active still today. Major internal faults, striking mainly northwest - southeast cross the basin and initiate the trapping mechanism.

Rollover - type anticlines are formed syngenetically in front of these faults (Fig. 2). The anticline formation goes hand in hand with the sedimentation and occupies a large lithological section. Marginal faults in similar directions are also in a few cases leading to the formation of roll - over structures. Pinch out traps to the basin flanks are very often.

The taphrogenetic Prinos basin with a length of 38 km and a width of approximately 20km between the islands of Thassos and Thassopoula and the mainland , is subdivided into two subbasins separated by a topographic basement High located in the Ammodhis area (Proedrou 1979). The northern part forms the Nestos sub-basin and the southern, the most deep, the Prinos sub-basin. Along the southern front of this High has developed with prograding sedimentation a system of NW-SE parallel striking faults dipping southwards to the basin center following the topographic relief. Additional sliding movements assisted by the salt deposition complicated further this area. A such sliding fault underlies the Prinos field along the basal salt and moved the overlied formation to the south forming the broad North Prinos 1 anticline (Fig. 2). In this densely faulted area the majority of the Prinos traps is bound as rollover anticlines in front of syngenetic faults. Typical example is the Prinos field. The Epsilon and Ammodhis anticlines belong to the same classification. The South Kavala field in the south and the Nestos structure in the north are also dome-like anticlines in front of the marginal faults. The activation of the faults goes hand by hand with the sedimentation and their down thrown movement continues until recently. Their prints in the sea ground can be traced in the seismic sections. Due to the flank steepness sliding events take place very often. A broad mainly E-W fault with a displacement of few decades to a few hundred meters crosses the basin in

the southern part and leads to the formation of the peculiar fault trap of Kallirachi in conjunction with the NE-SW directed marginal fault (Fig. 3).

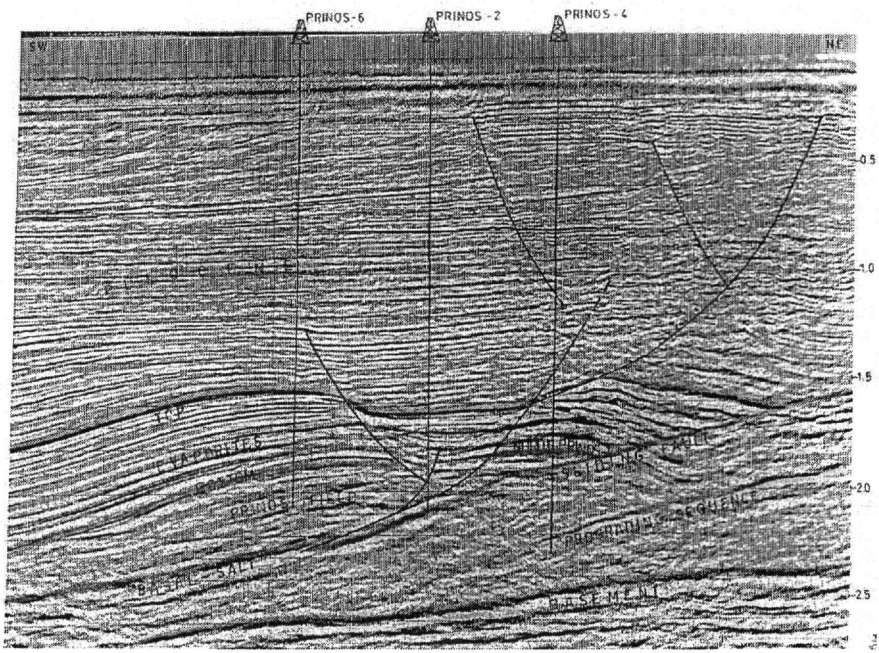


Fig.2 Northeast – southwest seismic section across the Prinos and North Prinos 1 anticlines. The rollover of the seismic horizons in front of the faults is well illustrated.

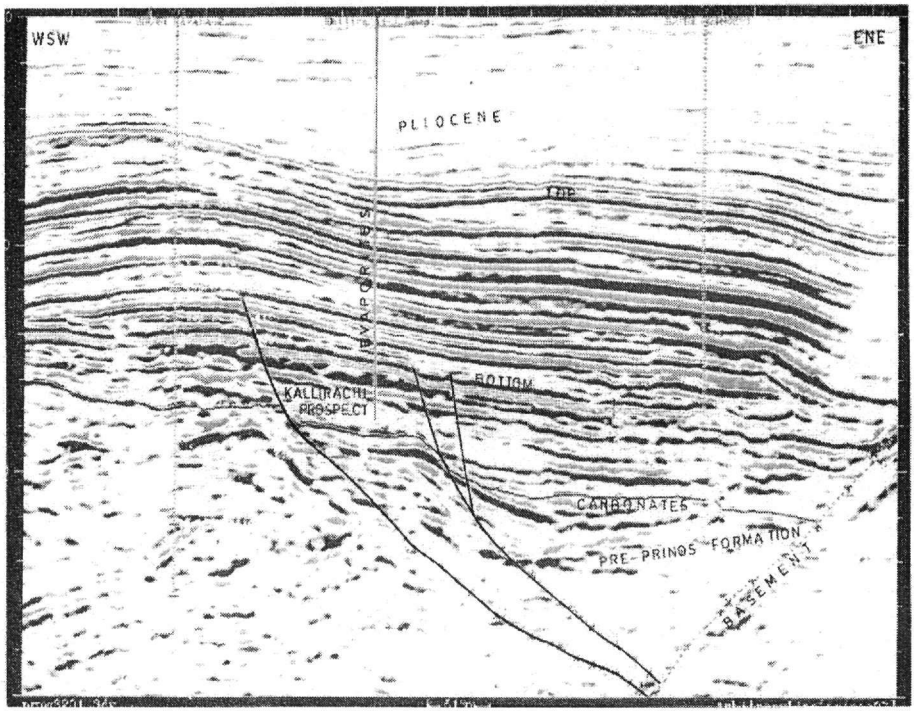


Fig.3 East-northeast / west-south-west seismic section across the Kallirahi prospect. (by Geus).

The Prinos basin was open to the south to the open sea at the first stage of sedimentation. Gradually the Kavala ridge, a basement high between the island Thassos and the opposite mainland, started to arise and led to the isolation from the sea and the transformation of the basin to a lagune in the messinian time. Similar the ridge, where the small island Thassopoula is sitting, in the northeast side, more probably was part time closed and participated to the full isolation of the basin. By that time a system of land-locked basins was developed in the North Aegean Sea (Proedrou 1979). It is very important to emphasize that all to Prinos adjacent neogene basins have similar to it geological evolution and consequently are the subject of high exploration interest.

3 STRATIGRAPHY

The stratigraphic column was already established after completion of the first few wells. Three main series dominate throughout the basin with very distinct boundaries between them (Pollack 1979, Proedrou 1979). They are:

- The Pre - evaporitic Serie
- The Evaporitic Serie
- The Post - evaporitic Serie

They represent different sedimentological environments and normally their thickness increases towards the center of the subbasins. The basement consists of metamorphic rocks mainly gneiss, quartzite and dolomitic marble. The pre-evaporitic series starts with the break up of the basin with the basal sediments and terminates just before the deposition of the main evaporite bodies (Fig.4). The first deposits are of continental character, conglomerates with large basement components, sandstones, feldspatic, mainly immature, claystones and thick coal seams. According to the seismic interpretation these continental deposits were transported from northeast and southwest and moved with diminished thickness towards the center of the subbasins. The total section of the clastic deposits of the pre-evaporitic serie is becoming very thick towards the basin center. The youngest of them have marine character and are mainly shales with sandstone intercalations getting coarser at the periphery of the basin. They overlay the older ones with an unconformity. The above mentioned units are followed by a zone of limestone, dolomite and anhydrite layers alternated with clastics that cover the southern part of the Prinos - subbasin. Towards the center, to the most deep part of the basin, the anhydrite is replaced by salt layers, usually a few meters thick.

At the top of the pre-evaporitic series an extented dark gray claystone deposition, characterized as zone D, dominates all over the southern sub-basin. It is petroliferous and strong carbonaceous. Sandstone intercalations are very often. Turbidite events of huge mass movement took place during that time and interrupted the still deposition mainly in the upper part of this zone. The Prinos turbidite (300m thick) is the most characteristic example. Equivalent to this zone is the prodeltaic zone of varves in the Nestos area.

The overlying evaporitic series is characterized by two facies. In the northern subbasin anhydrite and limestone layers 3 to 5 meters thick alternate with each other and with sandstones, claystones and marls. In the south seven to eight salt layers with increasing thickness towards the base of the section alternating with clastics comprise this serie with total thickness up to 800 meters (Fig.4) The salt is white, gray, crystalline and often intergrown with anhydrite. Anhydrite and dolomite layers are often intercalated in this serie. Postdiagenetic anhydrite nodules appear very often in the claystones.

The thoroughly clastic post-evaporitic series is characterized by the abundance of foraminifere, nannoplactons and rests of algae that postulate a marine origin of Pliocene age. Towards the top coarse clastic sediments with abundant rests of molluscs point out to a deltaic, according the seismic, prograding sequence. Marine clastic sediments transgrate again over these deposits.

4 TRAPS AND RESERVOIRS

The most typical anticlines for the broad basin are the Prinos and Prinos North oil fields as rollover anticlines in front of syngenetic northwest- southeast striking downthrown faults (Fig.2). To

the same case belongs the south Kavala gas field being formed as a combination of a rollover anticline and a stratigraphic pinch-out of the south western flank against the basement (P. Proedrou 2001). In contrast, the Ammodhis structures, as well as the Epsilon structure are rollover anticlines surrounded by mainly down-thrown faults. Stratigraphic traps are traced along the basin margins and mainly along the western margin, where the basin flank is dipping gently. A peculiarity states the Kallirachi trap building up between two major down-thrown faults in conjunction. The first fault is marginal and syngenetic with the basin formation, while the second one as internal fault, is post-depositional. The stratigraphic horizons are dipping from the fault conjunction to the centre of the basin (Fig. 3).

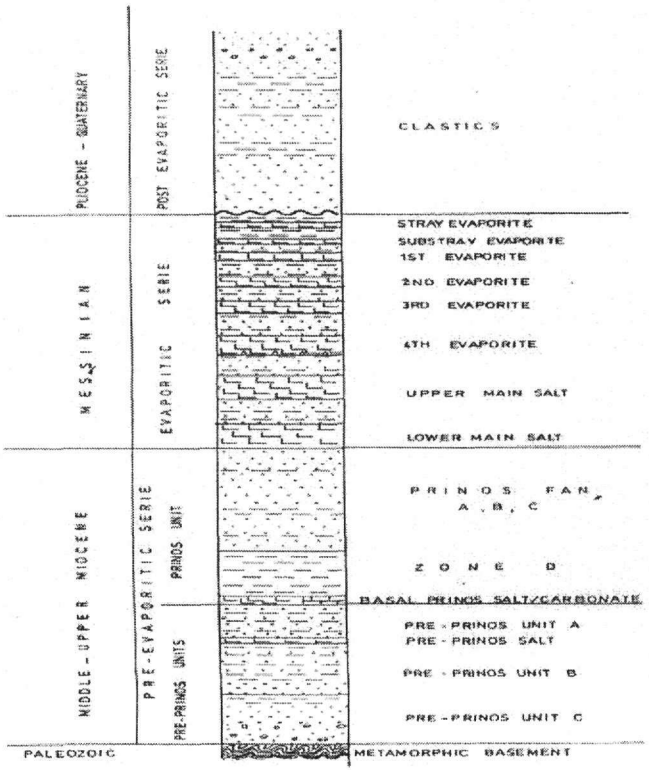


Fig. 4 Chronostratigraphic column of the Prinos basin.

Sandstones and in minor degree siltstones compose the reservoirs. The depositional environment is deltaic, marine and turbiditic. But in the stratigraphic intervals where the oil has been trapped just below the evaporites or between them the depositional model is of turbiditic nature. The fast subsidence of the basin created a steep relief that led to the sediment movement from the flanks to the basin centre or along its axis from areas topographically higher to the lower ones. The turbiditic nature is a very common type of sedimentation.

The evaporite horizons cover the whole basin and hold the upwards hydrocarbon movement below them. Exception states the gas accummulation in South Kavala field. It is thought that the gas had escaped due to its mobility during a fault activation that pinches out in the Upper Main Salt and was trapped between it and the 4th Evaporite (Fig.3). The thin anhydrite and limestone beds of the evaporitic zone in the northern half of the basin remain open after fault movement and allow the dispersion of light hydrocarbons to the surface as in the case of Ammodhis field.

The turbiditic reservoirs were the subject of detailed petrographic and sedimentological studies before the development of the fields. The A4/B2, C,D and E facies were recognized according

to the turbidite facies classification. The A4/B2 facies provides the best reservoir quality representing channel deposits with high porosities and permeabilities. The C face still provides good permeable reservoirs as front channel deposits. In opposite, E and D facies represent interchannel and distal deposits and consist mainly of claystones with thin sandstone intercalations forming reservoirs of low to very low quality. Breccia in a shaly matrix are quite common in the South Kavala field.

Porosities and permeabilities are generally decreasing with increasing depth due to compaction, clay content and dolomitisation. There is a rapid decrease in the porosity and permeability parameters below the oil - water contact due to the dolomitisation that took place after the oil migration and was influenced by the formation water (Proedrou @ Sidiropoulos 1992).

5 OIL GENERATION AND MIGRATION

Marine claystones of Middle to Upper Miocene age and messinian claystones deposited under highly reducing conditions interrupted by hyperjaline episodes are considered to be the source of oil in the basin. Coal deposits may have a good potential for gas generation. The oil source - rock is characterized by a waxy sapropelic oil prone kerogen with terrestrially derived organic matter frequently dominant. It belongs to the types I and III of kerogen composition. TOC values vary from 1.20 to 3.90% and the HI from 100 to 500mg HC/g to TOC. For the Nestos area the equivalent TOC values vary between 0.5 and 1.7 and are mainly gas prone. Maturity measurements show vitrinite reflectance up to 1.10 for depths up to 3500 meters. The central part of the basin, with a depth of approximately 5500m was never reached by drilling. In Nestos area the vitrinite reflectance reaches up to 1.87 at depth of 3950 m closed to the basement. Generally there is a rapid increase of thermal maturity towards the basement throughout the basin suggesting that a heat source is originating from it (Robertson Research INT. 1981).

According to the oil maturation plots oil reached the threshold of maturity during latest Miocene in the deepest part of the basin. Generation continued throughout the Pliocene and recent. The present top of the maturation window starts at depths of 2500m corresponding to a vitrinite reflectance value of 0.55. The equivalent top for gas window is at depth of 4000m (Proedrou, @ Sidiropoulos 1992). Only in Nestos area where the geothermal gradient is very high the zone of peak gas generation is reached at 3500m. The Prinos, North Prinos, Epsilon and Ammodhis oils are of the same quality. They belong to an aromatic - asphaltic type with a sulfur content. The gases are dissolved in the wet phase and consist from methane to pentane with H2S and CO2 in various percentages. Free of H2S is the Athos oil. The South Kavala gas that contains condensate and the Nestos gases are also free of H2S and Co2. The most sensible explanation for the different oil quality has to be found in the different source rock types that were deposited in the basin. The sweet hydrocarbons more probably have been generated from the earlier deposited miocene claystones in an open marine phase. This early phase produced more mature hydrocarbons without any H2S contribution. The coal has more probably also contributed to the gas generation. In contrast the Prinos , North Prinos, Epsilon and Ammodhis fields contain a more immature oil with high content in H2S and CO2 that mainly was originated from the under reducing conditions deposited claystones (Rigakis et al 2001). The very low API which characterizes the Ammodhis oil is the result of the light hydrocarbons leakage through the faults to the surface.

Concerning the oil migration it breaks out from the deepest parts of the southern half of the basin and spreads out radial to the periphery and to the central basin Highs where the trapping mechanisms were present (Fig. 1). The gas migration from the deepest part of the Nestos subbasin is very local and due to the absence of good quality and sufficient volume reservoirs has been dispersed.

6 EXPLORATION CONCEPT

A small basin of such a young age can generate enormous quantities of hydrocarbons". This is the main conclusion that can be drawn from the long time exploration and production activity in the Prinos basin. This of neogene age taphrogenetic basin combines all the prepositions for oil generation, migration and accumulation in the trapping mechanisms.

The fast subsidence of this taphrogenetic basin created the frame for the accumulation of such a thick section of neogene and quaternary deposits and led to the extend deposition of turbiditic sediments and the good preservation of the organic matter as source for the oil generation. The existence of a good and thick salt cap rock holds the whole oil migration below it and prescribes the stratigraphic modeling of the prospects. The oil migration in the southern part of the basin reached up to the margins.

The growth fault tectonism led to the formation of the rollover anticlines, as trapping mechanism, all of them around the central deepest part of the basin where the main oil generation took place. The migration paths are consequently few kilometers long. The 3-D seismic helps to map the most complicated structures but it helps little locating the reservoirs. It is the task of the geological science to create the sedimentological models and locate the reservoir targets. The tracing of the turbidities for the location of reservoirs is the most difficult task in this basin.

Searching further for hydrocarbons the exploration is directed to any type of trapping located at the base of the evaporitic zone. Well sealed traps containing a sufficient permeable reservoir section are promising for more discoveries in an oil mature basin. This for Prinos basin established model should be considered as a guide in the exploration of the neogene basins in the Northern Aegean Sea with similar geological and geochemical evolution to that of Prinos.

REFERENCES

Georgakopoulos A. 1998. Lithology and Stratigraphy of the Neogene Prinos-KavalaBasin, Northern Greece: Geological Society of Greece, Special Publications, No 9.79-84.2000

Pollak, W.H. 1979. Structural and lithological development of the Prinos-Kavala basin, Sea of Thrace, Greece: Athens, Aannex Geologique Pays Hellenic tome hors serie, fash II, p. 1003-1011, VIth International Congress on Mediterranean Neogene.

Proedrou P. 2001. South Kavala gas field -Taphrogenetic Prinos basin: Athens, 9th International Congress of the Geological Society of Greece ,Volume XXXIV, No 3. P. 1221-1228.

Proedrou P. @ Sidiropoulos Th. 1992. Prinos field -Greece, Aegean basin, structural traps: Treatise of petroleum Geology, atlas of oil and gas fields, AAPG,p 275-291

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, Athens.

Rigakis N. et al. 2001. Hydrocarbon gas accumulation in Greece and their origin. 9th- International Congress of the Geological Society of Greece . Volume XXIV, No 3, R 1265-1273, Athens.

Robertson Research International Ltd. 1981. Geological studies of five wells from the Prinos field, north Aegean Sea: Report No 531p/c, Volume I, internal report, North Aegean Petroleum Company, Athens.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

EARLY STAGES OF LIGNITE FORMATION IN PTOLEMAIS BASIN: A COAL-PETROGRAPHIC APPROACH

Siavalas G., Tsompanidou E., Kalaitzidis S., Bouzinos A. and Christanis K.
Section of Earth Materials, Department of Geology, University of Patras, 26500 Rio-Patras
s.kalaitzidis@upatras.gr, a.mpouzinos@upatras.gr, christan@upatras.gr

ABSTRACT

With the present study it is intended to assess the depositional palaeoenvironment of the lower part of the Lignite-bearing Sequence in the Ptolemais Basin, and more specifically in the areas of Notio-Field and Tomeas-6 open pits. The sediments under study represent the seam between the Volcanic Tephra Layer and the Basal Marl, which constitute the roof and the floor, respectively.

Coal-petrographic results showed that Huminite is the main maceral group (84-96%), while macerals from Liptinite and Inertinite groups display low values (<10%). In bulk lignite samples the main mineral phases are quartz, calcite, clay minerals and feldspars, while in the ashes the main phases are quartz, anhydrite and lime.

The palaeoenvironment of the lignite formation was reconstructed using the lithological, coal-petrographic and mineralogical data, as well as coal-facies diagrammes. In Notio-Field Mine, at the early stages of lignite formation the conditions used to be limnotelmatic, while in Tomeas-6 Mine they were telmatic. Upwards the conditions turned to more telmatic in both mine areas. The vegetation was mainly herbaceous with some arboreal elements occurring mostly in Tomeas-6 area. The water influx was generally intense resulting in enhanced inorganic input.

1 INTRODUCTION

Coal petrography is one of the most prevailing methods for determining the palaeoenvironment of lignite formation. During the last decades many lignite deposits in Greece have been studied using this method (e.g. Cameron et al. 1984, Kaouras et al. 1991, Antoniadis et al. 1992, Kalaitzidis et al. 1998, Georgakopoulos & Valceva 2000, Kalaitzidis & Christanis 2000, Kalaitzidis et al. 2000, Papanicolaou et al. 2000, Kalaitzidis et al. 2001).

The Neogene basin of Ptolemais is the main energy centre of the country hosting about 4 Gt of lignite, which occurs in form of thin layers alternating with inorganic sediments.

The aim of this study is to assess the depositional conditions at the early stage of lignite formation in Ptolemais Basin. This stage corresponds to the seam lying between the Volcanic Tephra Layer (known as "Characteristic Sand") and the "Basal Marl" that underlies the lignite deposit and forms the floor of the Lignite-bearing Sequence. The study is focused on the open pits of Notio-Field and Tomeas-6.

2 GEOLOGICAL SETTING

The Ptolemais Basin is part of the tectonic trench that extends from Prilep (Former Yugoslavian Republic of Macedonia) to Servia (Greece) with a general NNW-SSE direction. The basement of the basin consists of Palaeozoic and Mesozoic metamorphic and plutonic rocks underlying Cretaceous limestone and flysch (Pavlides & Mountrakis 1987). The basement rocks are parts of the Pelagonic and Axios zones. Normal faults trending NW-SE and NNW-SSE that formed from Middle to Upper Miocene, are responsible for the formation of the basin (Pavlides & Mountrakis 1987).

The sediments filling the basin are mainly limnic marls and clays that host the lignite seams. Thin Quaternary terrestrial deposits overlay these sediments. The whole sedimentary sequence formed from Upper Miocene to Holocene and is distinguished in the Lower Member, the Lignite-bearing Sequence and the Upper Member (Anastopoulos & Koukouzas 1972, Steenbrink 2001).

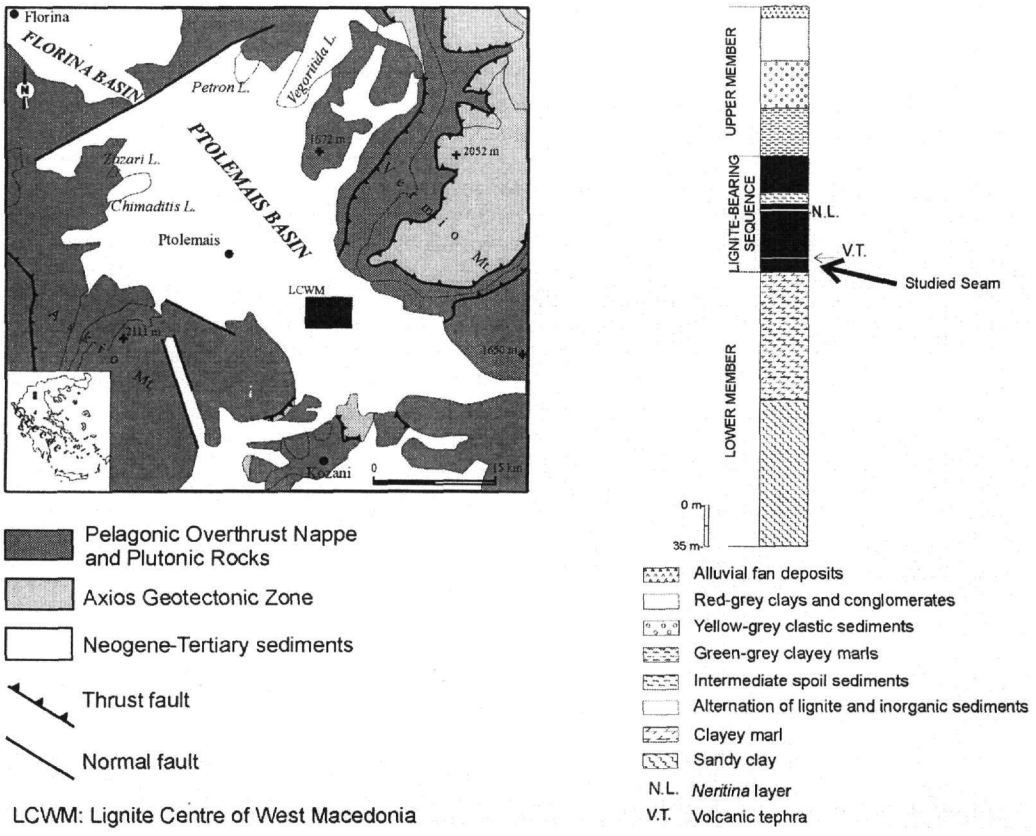


Figure 1. Schematic geological map of the Ptolemais Basin (Kilias & Mountrakis 1989) and lithologic column of the Ptolemais Formation (Anastopoulos & Koukouzas 1972).

3 METHODOLOGY

Samples were collected using channel sampling from the Notio-Field and Tomeas-6 Mines of the Lignite Centre of West Macedonia (LCWM). At both sites, the lithological features were macroscopically described and the lignite lithotypes were determined according to guidelines established by the International Committee for Coal and Organic Petrology (I.C.C.P. 1993).

Laboratory examinations included moisture and ash content determination of the lignite samples according to ASTM D3302-89 and D3174-89 methods, respectively. Based on these results and the macroscopical description, 20 samples from Notio-Field Mine and 21 samples from Tomeas-6 Mine were chosen for coal-petrographic analysis. Polished blocks (Ø 3cm) were prepared according to ASTM D2797-90 and examined using a Leica DMRX microscope. Point counting for maceral analysis (500 counts) was conducted under both white reflected light and blue-light excitation following the Stopes-Heerlen terminology (I.C.C.P. 1963, I.C.C.P. 1971, Taylor et al. 1998, I.C.C.P. 2001, Sýkorová et al. *in prep*).

Semi-quantitatively mineralogical analysis of the fine-powdered bulk lignite samples were carried out using a PHILIPS PW1050 X-ray diffractometer. The scanning area covered the interval 2θ 3-60°, with a scanning step of 0.02° and a step time of 1s.

4 RESULTS

4.1 Macroscopical description

The studied stratigraphic sequence represents the lower part of the Lignite-bearing Sequence and more specifically includes the layers that deposited between the Volcanic Tephra Layer and the Basal Marl (Fig. 1). The total thickness of this sequence ranges between 14 and 15 m. In both, Notio-Field and Tomeas-6 Mines, the sequence is characterized by alternating thin lignite, clay and marl layers (Fig. 2). The thickness of lignite beds ranges from 2 to 115 cm (30 cm in average), while this of marl and clay layers from 3 to 25 cm (10 cm in average). Upwards, especially at Tomeas-6 Mine the lignite beds become thicker, whereas intercalations of inorganic layers are also less frequent.

Matrix lignite is the dominant lithotype along the studied profiles, although the xylite-rich lithotype occurs also in relatively high percentages, mostly at Tomeas-6 Mine. The lignite is light to dark brown, rich in plant remnants and bears fossils. The inorganic sediments consist almost exclusively of grey clays and yellow to white marls. They are rich in plant remnants and bear high amounts of fossils. The general direction of the layers is NE-SW and they dip from 5° up to 17° NW.

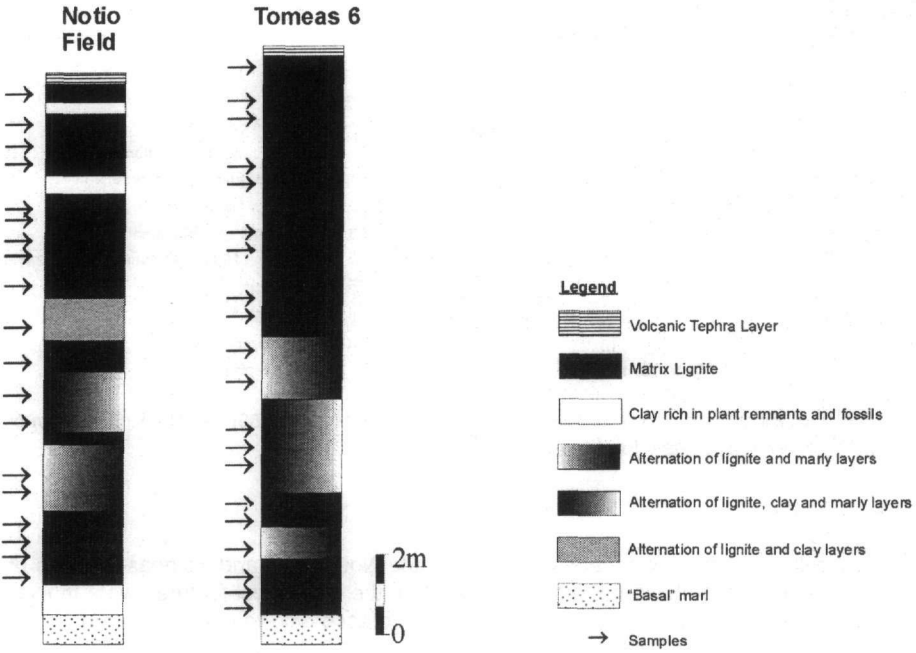


Figure 2. Lithologic columns of the lower part of the Lignite-bearing Sequence and sampling scheme.

4.2 Proximate analysis

Proximate analysis was carried out on 62 samples from Notio-Field and 53 samples from Tomeas-6 Mine. In Notio-Field samples, moisture varies from 34.6 to 73.5% with an average of 56.9%. The dry ash content ranges from 6.8 to 51.9% (20% in average). In Tomeas-6 samples, moisture ranges from 36.7 to 69.7% (61.7% in average) and the dry ash content from 7.8 to 49.2% (16.4% in average).

4.3 Maceral analysis

The results of maceral analysis are summarized in table 1. Huminite is the dominant maceral group in both mines with values from 84 to 96%. Liptinite and inertinite contents are relatively low (<10%).

In Notio-Field samples, detrohuminite is the dominant maceral subgroup with an average content of 45.6%, while telohuminite appears with an average of 41.65%. On the contrary, at Tomeas-6 Mine telohuminite is the main subgroup with average content 54%. In both Notio-Field and Tomeas-6 Mines, the dominant maceral is densinite with values up to 36% and 27.7%, respectively. The macerals of gelohuminite subgroup occur in relatively low percentages (<10%), with levigelinite being the most common. The higher detrohuminite percentages in samples from Notio-Field suggest that mechanical degradation of organic matter was more intense than in Tomeas-6, either due to increased activity of vital decomposers or due to relatively greater accumulation of friable phytogenic matter.

Liptinite group occurs with low percentages in both mines and with no specific variations. The average liptinite content for Notio-Field samples is 6% and for Tomeas-6 samples is 5.7%. The most common macerals are cutinite and liptodetrinite.

Table 1. Results of maceral analysis (in vol.-%, on dry and mineral-free basis; mineral matter content in vol.-%, on dry basis) and coal-petrographic indices and ratios.

	NOTIO FIELD			TOMEAS 6		
Maceral	**Min.**	**Max.**	**Mean**	**Min.**	**Max.**	**Mean**
Textinite A				0	1	0.2
Textinite B	0	1	0.5	0	10	1.0
Texto-ulminite A	2	13	5.6	4	30	11.4
Texto-ulminite B	9	34	20.5	14	30	22.2
Eu-ulminite A	1	12	6.5	3	20	9.3
Eu-ulminite B	2	15	8.9	4	22	11.2
TELOHUMINITE	24	60	41.7	37	72	54.0
Attrinite	1	22	9.8	1	18	6.5
Densinite	22	56	36.2	13	44	27.7
DETROHUMINITE	30	61	45.6	18	52	33.9
Levigelinite	1	5	2.7	1	4	1.8
Porigelinite	0	1	0.1	0	1	0.1
Corpogelinite	0	1	0.1			
GELOHUMINITE	1	6	2.9	1	4	1.9
HUMINITE	85	95	90.1	82	95	90.0
Fusinite	0	3	1.0	0	4	1.0
Semi-fusinite	0	1	0.4	0	1	0.3
Funginite	0	1	0.1			
Inertodetrinite	0	6	2.5	0	7	3.6
INERTINITE	0	9	4.0	0	11	4.9
Sporinite	0	1	0.1	0	1	0.2
Cutinite	1	6	3.1	1	4	2.2
Suberinite				0	1	0.1
Alginite	0	2	0.7	0	2	0.5
Liptodetrinite	1	5	2.3	1	5	2.8
LIPTINITE	3	9	6.1	4	9	5.7
Mineral matter	2	24	6.5	2	20	6.6
A	25	64	44.8	38	75	56.4
B	33	70	51.2	22	56	39.1
C	0	9	3.9	0	15	5.8
TPI	0.4	1.8	0.9	0	3	1.5
GI	2.2	23.3	8.6	2.8	23	9.6
GWI	0.4	2	0.9	0.3	1.1	0.6
VI	0.3	1.6	0.8	0.7	3.1	1.6

Inertinite contents are low with average values 4.0 and 4.9% for Notio-Field and Tomeas-6 Mines, respectively. Inertodetrinite and fusinite are the most common macerals of this group.

The inorganic content determined during the microscopical observation greatly varies from 1.6 to 24.3%. The most frequent minerals were carbonates (mainly calcite) that indicate authigenic sedimentation, clay minerals that indicate clastic sedimentation, and pyrite in form of framboids that indicates bacterial activity -.

4.4 Mineral matter

As already mentioned, mineral matter determinations were performed using X-ray diffraction on bulk lignite samples and their ashes (750°C). The identification of minerals present with low values in bulk lignite samples is difficult, because of the high noise/signal ratio due to the presence of organic matter.

The mineral phases determined in all the samples are shown in table 2. Quartz and calcite are the main minerals in the bulk samples, indicating clastic and authigenic sedimentation, respectively. Clay minerals display higher values in the Notio-Field than in the Tomeas-6 samples. Other minerals present are feldspars, gypsum (mostly in Tomeas-6), aragonite, micas and pyrite. The latter mineral appears under the microscope in form of framboids.

The main mineral phases that were recognized in the ashes are quartz, anhydrite and lime, and to a less extent feldspars and clay minerals (Tab. 2). Anhydrite and lime are secondary phases, deriving from thermal breakdown of gypsum and calcite, respectively. On the contrary, quartz and feldspars remain intact, while hematite obviously derives from pyrite during combustion. Baryte and apatite were also determined in the ashes.

Table 2. Mineral phases determined from X-ray diffraction patterns of bulk and oxidized (750°C ashes) lignite.

Sample	Mineral	Quartz	Calcite	Anhydrite	Lime	Clay minerals	Feldspars	Gypsum	Pyrite	Hematite	Aragonite	Micas	Baryte	Apatite
Notio Field	Bulk Sample	++	+++			+	++	+	+		+			
	Ash 750°C	+++	+	+++	+++	++	+++			+	+	+	+	+
Tomeas 6	Bulk Sample	+++	+++			++	+	++	++		+	+		
	Ash 750°C	+++	++	+++	+++					++		+		++

5 COAL-FACIES DIAGRAMMES

Maceral ratios (Tab. 1) and coal-facies diagrammes (Fig. 3) are used to interpret the palaeoenvironment of lignite formation and the dominant conditions at the palaeomires. However, the coal-facies diagrammes have to be evaluated in combination with geological and lithostratigraphical data, as well as maceral distribution and mineralogical results. Otherwise, the results can be easily misinterpreted (Scott 2002).

The ternary diagramme proposed by Mukhopadhyay (1989) shows that all the samples are plotted within the area that indicates wet and reducing conditions during peat accumulation. This prevented the oxidation of the organic matter and the formation of inertinite. Comparing the results it seems that in Notio-Field the conditions were more destructive concerning the organic matter and that peat accumulation took place under increased maceration. It is also shown that the vegetation was mainly herbaceous, although in Tomeas-6 area arboreal elements were also common.

The TPI *vs.* GI diagramme proposed by Diesel (1992) is used to assess the palaeoenvironment of peat formation. The tissue preservation index (TPI) is a measure of humification grade of the initial organic matter and is defined as the ratio of the structured to the structureless macerals.

$$TPI = \frac{\text{Telohuminite} + \text{Corpogelinite} + \text{Fusinite}}{\text{Attrinite} + \text{Densinite} + \text{Gelinite} + \text{Inertodetrinite}}$$

The gelification index (GI) is used to determine the moisture conditions of the peatland and is defined as the ratio of the gelified macerals to the non-gelified macerals. The GI and TPI are used in the present study as they are proposed by Kalaitzidis et al. (2004).

$$GI = \frac{\text{Ulminite} + \text{Gelohuminite} + \text{Densinite}}{\text{Textinite} + \text{Attrinite} + \text{Inertinite}}$$

The TPI *vs.* GI diagramme shows that the plant remnants were better conserved in Tomeas-6 Mine. The lignite layers of the lower part of the sequence, in both mines, were formed under limnotelmatic conditions, while some of the upper part layers deposited in a telmatic regime and probably originated from arboreal vegetation, particularly at the area of Tomeas-6 palaeomire.

The VI *vs.* GWI diagramme is used to classify peat-forming environments according to their hydrological regime and especially the inflow of nutrients into the peatland (Calder et al. 1991). In this study both the VI and GWI indices are used as proposed by Kalaitzidis et al. (2004).

The groundwater influence index (GWI) is a measure of the moisture conditions.

$$GWI = \frac{Gelohuminite + Densinite + Mineral\ Matter}{Telohuminite + Attrinite}$$

The vegetation index (VI) depends on the peat-forming plant species. It is defined as the ratio of macerals derived from arboreal vegetation to these derived from herbaceous vegetation.

$$VI = \frac{Telohuminite + Fusinite + Semifusinite + Cutinite + Sporinite + Suberinite + Resinite}{Detrohuminite + Inertodetrinite + Other\ Liptinites}$$

The VI *vs.* GWI diagramme suggests that initially peat-forming conditions were limnotelmatic and gradually became pure telmatic (Fig. 3). The GWI values of the Notio-Field samples indicate rheotrophic to mesotrophic conditions, whereas these of Tomeas-6 suggest pure telmatic conditions. The VI values of the Notio-Field samples (VI<1) indicate herbaceous vegetation origin. Herbaceous vegetation with presence of arboreal elements origin is proposed for Tomeas-6 lignite seam.

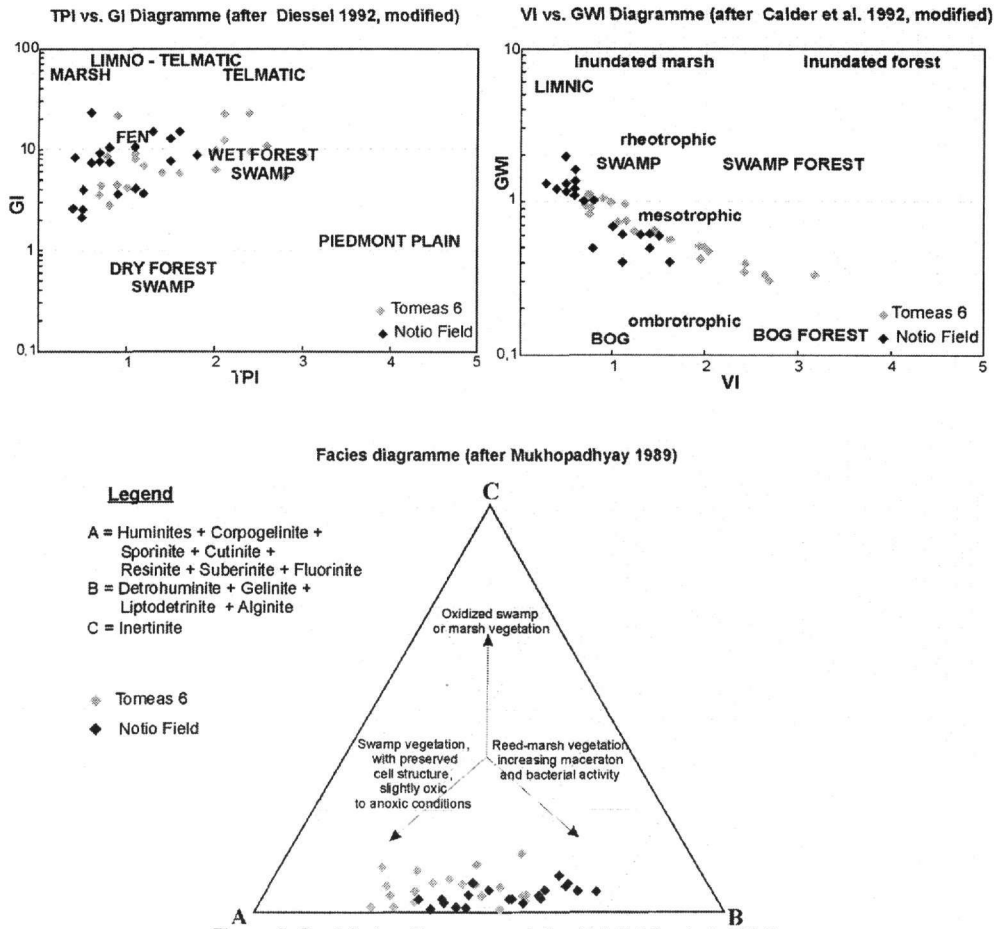


Figure 3. Coal-facies diagrammes (after Kalaitzidis et al. 2004).

6 CONCLUSIONS

Lignite formation in the southern part of the Ptolemais Basin took place in Upper Miocene to Lower Pliocene through the terrestrialization of the previously existing lake, into which the Basal Marl deposited.

Peat accumulation features were slightly different in Notio-Field area than those dominated in Tomeas-6 area. The former lake started terrestrializing from Tomeas-6 towards Notio-Field area. Hence, at early stages peat accumulation at Tomeas 6 was established under limnotelmatic and later under pure telmatic habitats, whereas at Notio Field peat accumulated closer to the lake shore, under more saturated conditions. Peat-forming vegetation was mainly herbaceous, with arboreal elements present mostly at Tomeas 6. As arboreal vegetation is more resistant to degradation, the organic matter was better preserved in Tomeas-6 Mine.

Seasonal fluctuations of groundwater table led to the enrichment of peat in inorganic matter, while extended flood events were interrupting peat formation, causing the deposition of inorganic layers. The groundwater table was generally high and prevented the oxidation of plant remnants. However, short-term periods of low groundwater table favoured the mechanical degradation of the herbaceous plant remnants.

Gradually, the palaeomire conditions turned to pure telmatic in the upper part of the studied profiles until peat formation was shortly interrupted from the deposition of the Volcanic Tephra Layer.

REFERENCES

American Society for Testing and Materials (A.S.T.M.) 1989. D3174. Ash in the analysis sample of coal and coke from coal. In: Annual book of ASTM Standards, Gaseous fuels: coal and coke, Philadelphia, Part 26, 291-294.

American Society for Testing and Materials (A.S.T.M.) 1989. D3302. Total moisture in coal. In: Annual book of ASTM Standards, Gaseous fuels: coal and coke, Philadelphia, Part 26, 326-332.

American Society for Testing and Materials (A.S.T.M.) 1990. D2797. Preparing coal samples for microscopical analysis by reflected light. In: Annual Book of ASTM Standards, Gaseous Fuels. Coals and Coke, Philadelphia, Part 26, 270-273.

Anastopoulos G.C. & Koukouzas C.N. 1972. Economic geology of the Southern part of Ptolemais lignite Basin (Macedonia-Greece). Geol. Geoph. Res., XVI (1), 189p (in Greek).

Antoniadis P., Kaouras G., Khanaqa P.A. & Riegel W. 1992. Petrographische Untersuchugen an der Neogen Braunkohle im Becken von Chomatero-Koroni. SW-Peloponess. Griechenland. Acta Palaeobot., 32/1, 27-37.

Calder J., Gibling M. & Mukhopadhyay P. 1991. Peat formation in a Westhalian B piedmont setting. Cumberland Basin. Nova Scotia. Bull. Soc. Geol. France., 162-2, 283-298.

Cameron A., Kalkreuth W. & Koukouzas C.N. 1984. The petrology of Greek brown coals. Int. J. Coal Geol., 4, 173-207.

Diessel C. 1992. Coal-bearing depositional systems. Springer Verlag, Berlin, 721p.

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 (I.C.C.P.) 1963. International Handbook of Coal Petrography, 2nd edition. Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, France.

International Committee for Coal Petrology (I.C.C.P.) 1971. International Handbook of Coal Petrography, 1st supplement to 2nd edition. Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, France.

International Commitee for Coal Petrology (I.C.C.P.) 1993. International Handbook of Coal Petrography, 3rd supplement to 2nd edition. Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, France.

International Commitee for Coal and Organic Petrology (I.C.C.P.) 2001. The new inertinite classification (I.C.C.P. System 1994). Fuel, 80, 459-471.

Kalaitzidis S., Bouzinos A. & Christanis K. 1998. The depositional palaeoenvironment of the Upper Xylitic Horizon of the Ptolemais lignite deposit. Proc. 8th Int. Geol. Congr., Patras, Greece, XXXII (2), 289-297 (In Greek with English abstract).

Kalaitzidis S., Bouzinos A. & Christanis K. 2000. The lignite-forming palaeoenvironment before and after the deposition of the Volcanic Tephra Layer at the lignite deposit of Ptolemais Basin. Mineral Wealth, 115/2000, 29-42 (In Greek with English abstract).

Kalaitzidis S., Bouzinos A., Papazisimou S. & Christanis K. 2004. A short-term establishment of forest fen habitat during Pliocene lignite formation in the Ptolemais Basin, NW Macedonia Greece. Int. J. Coal Geol., 57, 243-263.

Kalaitzidis S. & Christanis K. 2000. Petrography, mineralogy and geochemistry of the Holocene peat of the Philippi peatland, Hellas: Preliminary results. Sustaining our Peatlands. Proc. 11th Int. Peat Congress, Quebec, Canada, vol. 2, 593-603.

Kalaitzidis S., Papazisimou S. & Christanis K. 2001. Forming conditions of Graikas lignite, N. Peloponnese. Proc. 9th Int. Geol. Congr., Athens, Greece, XXXIV (3), 1195-1204 (In Greek with English abstract).

Mukhopadhyay M. 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 Geology, Texas, 118p.

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.

Kilias A. & Mountrakis D. 1989. The Pelagonian Nappe, tectonics, metamorphism and magmatism. Bull. Geol. Soc. Greece, XXIII/1, 29-46 (in Greek with English abstract).

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.

Pavlides S. & Moutrakis D. 1987. Extensional tectonics of northwestern Macedonia, Greece, since the late Miocene. J. Struct. Geol., 9, 385-392.

Scott A.C. 2002. Coal petrology and the origin of coal macerals: a way ahead? Int. J. Coal Geol., 50, 119-134.

Steenbrick J. 2001. Orbital signatures in lacustrine sediments. The Late Neogene intramontane Florina-Ptolemais-Servia Basin, northwestern Greece. Mededelingen van de Faculteit Aarwetenschappen. Univ. Utrecht, No 205, 167p.

Sýkorová I., Pickel W., Christanis K., Wolf M., Taylor G.H. & Flores D. (*in prep.*). Classification of Huminite – I.C.C.P. System 1994.

Taylor G.H., Teichmüller M., Davis A., Diessel C.F.K., Littke R. & Robert P. 1998. Organic Petrology. Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart, 704.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

MOLECULAR INDICATORS FOR *TAXODIUM DUBIUM* AS COAL PROGENITOR OF "CHUKUROVO" LIGNITE, BULGARIA

Stefanova M.
Institute of Organic Chemistry, Bulgarian Academy of Science,
Sofia 1113, BULGARIA maia@orgchm.bas.bg

ABSTRACT

The coal sediment under study was of Miocene/Pliocene geological age. The petrological data pointed to Tortonian/Sarmatian age, while the paleobotanical ones – to Middle Miocene. It was documented that "Chukurovo" basin was determined by coal facies indices as limnic ombrotrophic forester swamp. Fossilized trees predominated in "Chukurovo" lignites. Well preserved wood tissue of stems and twigs impregnated by clays and enriched in organic matter were macroscopically observed. Four types of phytocenosis – aquatic, swamp, flood plain, forests, i.e. mesophilous and mesohygrophilous were proposed. The composition of the last one confirmed the predominance of evergreen laurel and laurel-oaks communities during the Miocene.

In the present investigation tools of organic geochemistry were applied. Extractable matter from *Taxodium dubium (Sternb.) Heer* was studied by a sequence of extraction, separation and chromatographic identifications. The molecular data confirmed botanical assignment of the macrofossil to conifer family *Taxodiaceae*.

A lot of identified geolipids, i.e. alkanes, alcohols, fatty acids, and steranes/triterpanes were without chemosystematic value as ubiquitous in plant kingdom. Ferruginol, sugiol, totarol and products of their diagenetic transformations were identified as the dominant biomarkers. Ferruginol and its homologues were the most abundant phenols in *Taxodium dubium (Sternb.) Heer*. The biomarker composition of extractable matter strongly suggested that species of *Cupressaceae /Taxodiaceae* contributed in major amounts to "Chukurovo" paleoplant swamp.

1 INTRODUCTION

Terpenoids are highly abundant compounds in sediments, petroleum, coals, etc. They were used for correlation purposes (Philps 1985; Simoneit 1986; Waples & Machihara 1991; Peters & Moldowan 1993). Geolipids, or so-called "biomarkers", were studied with the aim to find biosynthetic pathway for transformation of potential progenitors. The possibility to find a relationship between distinct plant sources and macroscopically recognized species was attractive for geology, chemistry, botany, ecology, etc. Organic matter isolated from plant fossils was found to be suitable for chemosystematic purposes, inasmuch leaves, woods, twigs, cones, well characterized by paleobotany, might be assigned to certain precursors. According to Otto & Wilde (2001) the terpenoids in conifers can provide valuable information about their phylogenetic relationships. The same authors have screened the available data for terpenoids and tried to relate them to certain extant conifers. The review covered all publications for the last half century.

The studies of terpenoids in the geosphere have dealt with saturated/aromatic fractions from bulk samples of coals, sediments, etc. The present investigation was devoted to the biomarker assemblage of macroscopically identified *Taxodium dubium (Sternb.)Heer*. This macrofossil was botanically assigned by Palamarev (1989) as one of the most distributed progenitors of "Chukurovo" lignite, Bulgaria. Twigs and shoots of the fossil have been subjected to a geochemical study. The aim was to depict the main biomarkers for the macrofossil under study and to relate them to the conifer family *Taxodiaceae*. Respectively, the obtained information could be considered more precise comparing to the studies of bulk samples. There was already information with the same vision published for different classes of biomarkers, i.e. Knocke et al. (1967) for fossil *Coniferales*; Staccioli

et al. (1993, 1996) for terpenes in fossil wood; Grantham & Douglas (1980) for sesquiterpenoids in Tertiary resins; Otto et al. (1997,1999); Otto & Simoneit (2001) for sesqui- and diterpenoids in conifers, clays, sediments. Later on it was taken into consideration that after "in situ" preservation of the biomarker in the macrofossil it has sustained diagenetic transformation. Thus, the data gave unequivocal hints for coal burial, potential precursors and environmental alteration. Otto & Simoneit (2001) have proposed diagenetic pathways for the degradation of abietic acid and phenolic abietanes. Such a sequence for transformtion could be proposed on the base of series of the altered abietane diterpenoids.

In this study the results for the lipids and terpenoids of *Taxodium dubium (Sternb.)Heer*, macrofossil preserved in the "Chukurovo" lignite, Bulgaria, paleobotanically distinguished as a potential coal precursor, will be described. The information will be interpreted in relation to different conifer families as well as the possibility for contamination by migration of organic matter from adjacent sediments. The study should be considered as a first attempt to correlate paleobotanical observations with chemical results and to be interpreted with a geological point of view for Bulgarian low rank coals.

2 SAMPLE AND METHODS

This study is focused on Sofia coal-bearing province. "Chukurovo" lignites are located in the vicinity of Sofia, 40 km SE, in a small valley of Lozen Mountain. Coals of this basin are of low rank and are exploited by opencast mining. Coal complex is represented by clays, sandy clays and sandstone with 12-18 coal seams (8-12 of industrial importance). At different positions the coal layers change their thickness, very often converting in coaly clays and sandy clays. These coal layers are covered with sandy clays and argillaceous sandstones (Kortenski 2002).

The coal-bearing sediments are of Miocene/Pliocene geological age, more precisely classified as Middle Miocene. The petrological studies pointed to Tortonian/Sarmatian age, while the paleobotanical ones (Palamarev 1989) – to Middle Miocene.

It was documented that "Chukurovo" basin was determined by coal facies indices as limnic ombrotrophic forester swamp. Fossilized trees predominated in "Chukurovo" lignites. Well preserved wood tissue of stems and twigs impregnated by clays and enriched in organic matter were macroscopically observed. Four types of phytocenosis – aquatic, swamp, flood plain, forests, i.e. mesophilous and mesohygrophilous, were proposed. The composition of the last one confirmed the predominance of evergreen laurel and laurel-oaks communities during the Miocene.

Bulk characteristics of "Chukurovo" lignites:

Coal-forming maximum – Neogene; R_o,%=0.20 ± 0.02;

Maceral composition, in vol.%: Huminite, 75; Liptinite, 14; Inertinite, 1; Mineral matter, 10;

For mineral matter free (dmmf basis) – Huminite, 84; Liptinite, 15; Inertinite, 1;

Proximate analysis , %: W^A=8.8; A^d=20.5; V^{daf} = 65.6;

Ultimate analysis, wt % ^{daf}: C - 67.9; H - 5.6; N -1.2; $S_{Org.}$ - 0.4 ; O^{diff} - 24.9;

Macrofossil *Taxodium dubium* was paleobotanically classified by Palamarev (1989) and kindly provided for this study. The sample was crushed, sieved (< 0.2 mm) and subjected to exhaustive Soxhlet extraction by benzene-ethanol (1:1). The solvent extract was filtered and concentrated at reduced pressure by rotary evaporator. The total sample was separated by open silica column (10x100 mm) for isolation of saturated hydrocarbons as neutral fraction (hexane elution), aromatic hydrocarbons (toluene elution) and polar components (methanol elution).

Aliquots of aromatic and polar fractions were derivized by reaction with N,O-bis-(trimethylsilyl)trifluoracetamide (BSTFA) according to Otto & Simoneit (2001). GC-MS analyses of the fractions were performed on a Hewlett-Packard model 6890 GC coupled to a Hewlett-Packard model 5973 quadrupole MSD in conditions described in Stefanova et al. (2002).

3 RESULTS AND DISCUSSION

All mass spectrometrically identified compounds are given in Table 1. Structures of di- and triterpenoids as well as steranes and their derivatives are illustrated in appendix.

The total extract amounted to 0.2 wt.% of the sample subjected to Soxhlet extraction. It was shared as follows (in % of sample under separation): neutral components, 7.4%; aromatic components, 13.3% and polars, 59%; The rest of the sample was irreversibly retained by the column.

3.1 Aliphatic lipids

The aliphatic lipids included the following homologous series:

n- Alkanes – *n*-C_{14} to *n*-C_{33}, distributed in two series: – "mid"-chains members maximizing at *n*-C_{20}, *n*-C_{21}, *n*-C_{22} with a smooth distribution; - long chain serie with a strong dominance of "odd" members, *n*-C_{27}, *n*-C_{29}, *n*- C_{31}.

Even carbon numbered n-alkanols from *n*-C_{22} to *n*-C_{26} were identified as well. Even-numbered *n*-alkanoic acids in the range *n*-C_{24} to *n*-C_{28} were presented. A broad serie of n-alkan-2-ones "odd" members, *n*-C_{23} to *n*-C_{33} (*n*-C_{29} maximizing) has accompanied long chain alkanes distribution.

"Mid"-chain alcohol *n*-nonacosan-10-ol and its ketone 10-nonacosanone were highly abundant. They are common epicuticular wax components of higher plants.

Table 1. Compounds identified in *Taxodium dubium (Sternb.) Heer*

Compound name	Fraction		
	Neutral	Aromatic: as eluted	Aromatic: as TMS
Aliphatic lipids			
n-Alkanes *n*-C_{14} to *n*-C_{33}	+		
n-Alkan-2-ones (odd members) *n*-C_{23} to *n*-C_{33} (*n*-C_{29} max)	+		
n-Alkanoic acids (even members) *n*-C_{24} to *n*-C_{28}			+
n- Alkanols (even members) *n*-C_{22} to *n*-C_{26}			+
10-Nonacosanone, $C_{29}H_{58}O$, MW 422	+		
10-Nonacosanol, $C_{29}H_{60}O$, MW 424			+
Diterpenoids			
i.e. "Regular" diterpenoids			
Fichtelite (I), $C_{19}H_{34}$, MW 262	+		
Dehydroabietane (II) , $C_{20}H_{30}$, MW 270	+		
Simonellite (III), $C_{19}H_{24}$, MW 252	+		
16α(H)-Phyllocladane (IV) $C_{20}H_{34}$, MW 274	+		
i.e. Phenolic diterpenoids			
Ferruginol (V) $C_{20}H_{30}O$, MW 286	+	+	+
Totarol (VI) $C_{20}H_{30}O$, MW 286		+	+
Sugiol (VII) $C_{20}H_{28}O_2$, MW 300			+
Steranes			
5α-Stigmastan-3-one (VIII) $C_{29}H_{50}O$ MW 414		+	+
5β-Stigmastanol (IX) $C_{29}H_{52}O$ MW 416			+
Triterpenoids			
i.e. Hopanes, Hopene			
$H_{17\beta}$;$H_{30\alpha\beta}$ $H_{31\beta\beta}$; $H_{31\alpha\beta}$; $H_{27\beta:1}$ (X)	+		
i.e. Non-hopanoids			
Fernene (XI) $C_{30}H_{50}$ MW 410	+		
Friedelin (XII) $C_{30}H_{50}O$ MW 426		+	+
α-Amirin (XIII) $C_{30}H_{50}O$ MW 426		+	+
β–Amirin (X_V) $C_{30}H_{50}O$ MW 426		+	+
β-Amiron (XV) $C_{30}H_{48}O$ MW 424		+	+
Allobetulone (XVI) $C_{30}H_{48}O_2$ MW 440		+	+

3.2 Diterpenoids

The diterpenoids in Table 1 can be assigned to abietane, phyllocladane and totarane structural groups. 16α(H)-Phyllocladane (IV) strongly dominated in neutral fraction while abietanes were represented as hydrocarbons (fichtelite, Str.I), aromatic (dehydroabietane, Str.II; simonellite, Str. III) and phenolic derivatives (ferruginol, Str. V, traces of ketophenol sugiol, Str. VII). Totarol (Str. VI) was enriched in the aromatic fraction.

According to Otto & Wilde (2001) the reports of abietane derivatives reveal two groups with different distribution, the "regular" abietanes and the "phenolic" abietanes. The latter, i.e. ferruginol, sugiol and their derivatives, are widely distributed in the conifer families, especially *Cupressaceae s.str.*, *Taxodiaceae*, and *Podocarpaceae*, but seem to be largely absent in *Pinaceae*. The other phenol derivative with tricyclic structure, totarol, in spite of its low quantity, was a chemosystematic marker for *Cupressaceae s.str.*, *Podocarpaceae* and confirmed above mentioned families.

The tetracyclic diterpenoids occur in conifers mostly as hydrocarbons, i.e. kaurane, hibaene and phyllocladane. The last one was the hydrocarbon in high preponderance in neutral fraction of the total extract. Phyllocladane-type diterpenoids have not been found in *Pinaceae* but have been observed in genera of all other conifer families, i.e. *Cupressaceae s.str.*, *Podocarpaceae, Araucariaceae, Taxodiaceae, etc.*

3.3 Steroids

Polar steroids stigmastanol (IX) and its ketone counterpart (VIII) were present in the fossil extract. These compounds were described in fossil conifer extracts by Otto et al. (2001). Steroids C_{28} and C_{29} are highly abundant in plant kingdom and reflect the input of detritus from higher plants (Oros & Simoneit 1999). These compounds are nonspecific markers, because the biological precursor β-sitosterol is ubiquitous.

3.4 Triterpenoids

Triterpenoids were divided in hopanoids (X) and non-hopanoids (XI to XVI)(Table 1). Hopanoids contained the serie C_{27} to C_{31} (C_{28} absent). There was one unsaturated hopane $C_{27:1}$ as well. Hopanoids indicate a microbial activity. However some hopanoids also occur in peat and might be derived in part from lower plants like mosses and ferns.

Aromatic and polar pentacyclic triterpenoids were registered in all fractions: fernene (XI) and α/β amyrins/amyrons (XIII to XV) as well as trace of allobetulone (XVI) in neutral and a lot a phenols in aromatic one. Dominant triterpenoid in aromatic fraction was friedelin (XII). Rather similar assemblage of triterpenoids was described by Otto et al. (2001) for *Taxodium dubium* preserved in Lipnika Wielka, Poland. Namely, few terpenoids (friedeline, α/β amyrin), steroids (β-sitosterol and stigmastanol) and high aliphatic wax constituent n-nonacosan-10-ol were determined. The authors concluded that diterpenoids represented probably the original terpenoids of the macrofossil while triterpenoids were prevailing in surface waxes or the easily degraded leaves of angiosperms. Respectively, triterpenoids were considered as contamination of the samples with organic sedimentary particles originated from detritus and waxes of angiosperm origin. A similar result were described by Otto & Simoneit (2001) for terpenoids in Eocene conifer shoots from Zeitz, Germany.

4 CONCLUSIONS

The molecular data confirmed botanical assignment of the macrofossil to conifer family *Taxodiaceae*. There was not a great chemical heterogeneity in *Taxodiaceae* genera, especially there were not sesquiterpenoids. On the base of literature data the main species could be attributed to certain families:

1. 16α(H)-Phyllocladane to all conifer families except *Taxaceae* and rare in *Pinaceae*;
2. Phenolic abietanes i.e. ferruginol, sugiol and totarol, to *Cupressaceae s. str., Taxodiaceae, Podocarpaceae, Araucariaceae;*

The obtained results indicated that only phenolic diterpenoids were preserved in macrofossil and could be used as chemosystematic markers for the phylogenetic and systematic comparison of the fossil taxa.

AGKNOWLEDGEMENTS

The study was performed with the financial support of National Science Fund of Ministry of Education and Science (Grant No1312). The author would like to express her gratitude to Prof. E. Palamarev from Botanical Institute, Bulgarian Academy of Science for providing the macrofossil sample. Prof. B.R.T.Simoneit and Dr. A.Otto from Oregon State University, USA are greatly acknowledged for GC-MS separations, derivatizations, useful discussions and help to improve the manuscript.

REFERENCES

Grantham P., & Douglas A. 1980. The nature and origin of sesquiterpenoids in some Tertiary fossil resins. Geochimica et Cosmochimica Acta, 44, 1801-1810.

Knoche H., Albrecht P. & Ourisson G. 1967. Organic compounds in fossil plants (Voltzia brongniarti, Coniferales). Angew. Chemie, Inter. Edition, 7, 631.

Kortenski J. 2002. Coal geology and organic petrology. MGU Publ. House, Sofia, 219 pp (in Bulgarian).

Oros D. & Simoneit B. 1999. Identification of molecular traces in organic aerosols from temperature climate vegetation subjected to biomass burning. Aerosol Sci. and Tech., 31, 433-445.

Otto A., Walther H. & Püttmann W. 1997. Sesqui- and diterpenoid biomarkers preserved in *Taxodium*-rich Oligocene oxbow lake clays, Weisselster basin, Germany. Organic Geochemistry, 26, 105-115.

Otto A. & Wilde, V 2001. Sesqui-, di- and triterpenoids as chemosystematic markers in Extant conifers-a review. Botanical Review, 67, 141-238.

Otto A. & Simoneit B. 2001. Chemosystematics and diagenesis of terpenoids in fossil conifer species and sediment from the Eocene Zeitz formation, Saxony, Germany. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65, 3505-3527.

Otto A., Simoneit B., Lesiak M., Wilde V. & Worobiec G. 2001. Resin and wax biomarkers preserved in Miocene *Cupressaceae s.l* from Belchatow and Lipnica Wielka, Poland. *Acta Paleobot.* 41, 195-206.

Palamarev E. 1989. New paleofloristic data of the Miocene in the Chukurovo coal basin and its paleoecologic and biostratigraphic significance. Paleont. Stratigr. and Lithol., 27, 44-64 (in Bulgarian).

Philp R.P. 1985 Fossil Fuel Biomarkers. Applications and Spectra. Elsevier, Amsterdam, 292 pp.

Peters K. & Moldowan J. 1993. Terpanes. In: The Biomarker Guide Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ 07632, pp.171-174.

Simoneit B. 1986. Cyclic terpenoids of the geosphere. In: Biological markers in the sedimentary record. John R.B. (Ed.) Elsevier, Amsterdam, Oxford, NY, Tolyo, pp. 43-101.

Staccioli G., Mellerio G. & Alberti M. 1993. Investigation of terpene-related hydrocarbons from Pliocenic fossil wood, Holzforschung, 47, 339-342.

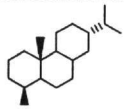
Staccioli G., Menchi G. & Matteoli U. 1996. Taxodioxylon gypsaceum as parent botanical species of two lignites of Central Italy, Holz als Roh-und Werkstoff, 54, 259-261.

Stefanova M., Oros D., Otto A. & Simoneit B. 2002. Polar aromatic biomarkers in the Miocene Maritza-East lignite, Bulgaria, Org. Geochemistry, 33, 1079-1091.

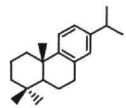
Waples D.W. & Machihara T. 1991 In: Biomarkers for geologists, Am. Assoc. Petr. Geologists, Tulsa, Oklahoma, pp. 1-91.

APPENDIX

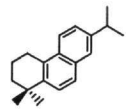
DITERPENOIDS



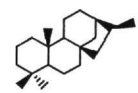
I. Fichtelite



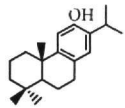
II. Dehydroabietane



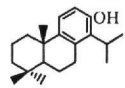
III. Simonellite



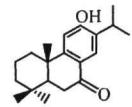
IV.16α(H)-Phyllocladane



V. Ferruginol

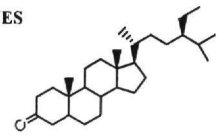


VI. Totarol

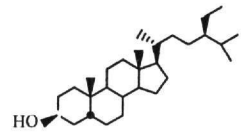


VII. Sugiol

STERANES

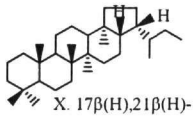


VIII. 5α-Stigmastan-3-one

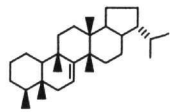


IX. 5β-Stigmastanol

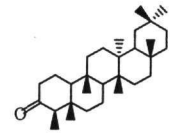
TRITERPENOIDS



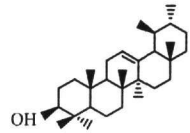
X. 17β(H),21β(H)-Homohopane ($H_{31\beta\beta}$)



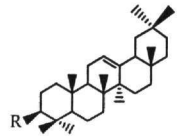
XI Fernene



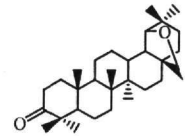
XII Friedelin



XIII. α–Amyrin



XIV. β–Amyrin (R=OH)
XV. β-Amyron (R=O)



XVI. Allobetulone

Κοιτασματολογία

Economic Geology

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΧΡΥΣΟΥ. ΕΝΤΥΠΟΣ ΤΥΠΟΣ ΚΑΙ ΤΟΠΙΚΗ ΚΟΙΝΩΝΙΑ, ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΑΝΗΣΥΧΙΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΙΣΜΟΙ. Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΗΣ ΘΡΑΚΗΣ

Κιτσόπουλος Κ. και Παυλίδου Ε.
Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Γ. Σεφέρη 2, 301 00 Αγρίνιο, kkitsopu@cc.uoi.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εργασία διερευνά την σχεδιαζόμενη αξιοποίηση των κοιτασμάτων χρυσού της Θράκης, των προβλημάτων που τίθενται από τις τοπικές κοινωνίες, με έμφαση στα περιβαλλοντικά ζητήματα, την πληροφόρηση που έχουν οι κοινωνίες αυτές για τέτοιου τύπου έργα, και την παρουσίαση τέτοιων δραστηριοτήτων μέσα από τον έντυπο τύπο. Για το σκοπό αυτό αναλύθηκαν 36 άρθρα στον έντυπο τύπο σε πανελλαδικό και τοπικό επίπεδο την περίοδο 1989-2000. Επίσης παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα έρευνας που διενεργήθηκε στο Νομό Έβρου το 2001 σε αντιπροσωπευτικό δείγμα 100 περίπου κατοίκων, για την διερεύνηση της κοινής γνώμης στο θέμα της σχεδιαζόμενης εξόρυξης χρυσού στην περιοχή και του βαθμού επιρροής που ασκούν τα ΜΜΕ στη διαμόρφωσή της.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διαμόρφωση της κοινής γνώμης είναι ένα πολύ σημαντικό στοιχείο για τη χάραξη πολιτικών διαχείρισης ορυκτών πόρων (και όχι μόνο), δεδομένου ότι η μαζική δραστηριοποίηση του πληθυσμού για την επίτευξη ή την αποτροπή της εφαρμογής συγκεκριμένων αποφάσεων του διοικητικού μηχανισμού μπορεί να αλλάξει άρδην την πορεία του αρχικού σχεδιασμού. Η αποδοχή του κοινού, από την άλλη, μπορεί να οδηγήσει στην αποτελεσματικότερη λειτουργία ενός προγράμματος. Γι' αυτό το λόγο παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η μελέτη της επίδρασης των ΜΜΕ στη διαμόρφωση της κοινής γνώμης, των παραγόντων που καθορίζουν τη φύση της επίδρασης αυτής και των συνακόλουθων επιπτώσεων. Τα επιθερμικά κοιτάσματα χρυσού στη Θράκη έχουν μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό από τη δεκαετία του 80 (Μιχαήλ et al. 1988, Michael 1993, Voudouris 1993, Michael et al. 1995, Bridges et al. 1997, Βουδούρης & Αρίκας 1998, Βουδούρης & Σκαρπέλης 1998, Skarpelis 1999, Michael 2004) και φυσικά έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον μεταλλευτών για την αξιοποίησή τους (Shawh & Constantinides 2001, ΣΜΕ 2003, Falalakis & Durack 2004). Οι Αρίκας et al. 2004 αναφέρονται στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τα μεταλλεία που λειτούργησαν τις περιόδους 1975-1980 και 1990-1997 στην περιοχή της Κίρκης και ιδιαίτερα από το χώρο επεξεργασίας των μεταλλευμάτων και την επιβάρυνση μιας ευρύτερης περιοχής από βαρέα και τοξικά μέταλλα. Μέχρι σήμερα όμως δεν έχει διερευνηθεί το θέμα της διαμόρφωσης της κοινής γνώμης των τοπικών κοινωνιών σε θέματα εκμετάλλευσης ορυκτών πρώτων υλών και της επιρροής των ΜΜΕ.

2 ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ

Για τον εντοπισμό της σχετικής αρθρογραφίας χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό αρχείο του Ιδρύματος Δημοσιογραφίας Μπότση. Το αρχείο διερευνήθηκε με βάση τις κατηγορίες Χρυσός, Θράκη, Ανατολική Μακεδονία και Περιβάλλον. Με τον τρόπο αυτό εξαντλήθηκε σε πολύ μεγάλο βαθμό η αρθρογραφία σε πανελλαδικής κυκλοφορίας έντυπα (19 άρθρα). Ο εμπλουτισμός σε τοπικό επίπεδο έγινε, όσο ήταν δυνατό, από τοπικές πηγές (17 άρθρα).

Η έρευνα για τους παράγοντες και τρόπους διαμόρφωσης της τοπικής κοινωνίας έγινε με ερωτηματολόγιο και είχε ως σκοπό να μελετηθούν α) η ενημέρωση και η στάση του κοινού σε θέματα γενικότερα της αξιοποίησης ορυκτών πόρων, και ο ρόλος που παίζουν τα ΜΜΕ για τη διαμόρφωσή της, β) η ενημέρωση και η στάση του κοινού απέναντι στο θέμα της σχεδιαζόμενης εκμετάλλευσης

κοιτασμάτων επιθερμικού χρυσού στην περιοχή της Θράκης και ο ρόλος των ΜΜΕ στη διαμόρφωσή της και γ) οι ανησυχίες της τοπικής κοινωνίας για τις επιπτώσεις στο περιβάλλον. Για τη συγκεκριμένη έρευνα πεδίου η ποσόστωση των ομάδων του πληθυσμού στο δείγμα διαμορφώθηκε ως προς την ηλικία, το χώρο επαγγελματικής δραστηριοποίησης, καθώς και ως προς τον τόπο κατοικίας τους. Η επιλογή αυτή έγινε αφ' ενός εξαιτίας της σημασίας των παραμέτρων αυτών για το σχηματισμό άποψης στα θέματα της έρευνας και αφετέρου λόγω της ευκολίας διαθεσιμότητας ανάλογων στατιστικών στοιχείων της ΕΣΥΕ. Το τελικό δείγμα που συγκεντρώθηκε αποτελούνταν από 94 άτομα. Παρουσιάστηκαν εγγενείς δυσκολίες κατά τη συμπλήρωση των ερωτηματολογίων, κυρίως εξαιτίας της απροθυμίας ατόμων μεγάλης ηλικίας να συμμετάσχουν στην έρευνα, της δυσκολίας εντοπισμού ατόμων ασχολούμενων με τη γεωργία λόγω της φύσης του επαγγέλματος και κατά δεύτερο λόγο, σε χωριά μουσουλμανικής ως επί το πλείστον σύνθεσης, εξαιτίας των ισλαμικών ηθών που περιορίζουν σημαντικά την κοινωνική δραστηριοποίηση της γυναίκας (δεν ήταν δυνατόν να συμπληρωθούν ερωτηματολόγια από μουσουλμανικό γυναικείο πληθυσμό).

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Αρθρογραφία

Τα άρθρα που αφορούν πανελλαδικής κυκλοφορίας έντυπα δίνονται στον πίνακα 1, ενώ τα άρθρα από τοπικά έντυπα στον πίνακα 2.

Πίνακας 1. Αρθρογραφία για την εκμετάλλευση χρυσού σε πανελλαδικής κυκλοφορίας έντυπα την περίοδο 1989-2000.

ΕΦΗΜΕΡΙΔΑ / ΕΤΟΣ ΣΥΝΤΑΚΤΗΣ	ΤΙΤΛΟΣ	ΘΕΜΑ
1. ΤΑ ΝΕΑ / 1989 ΠΑΥΛΟΣ Α.	Χρυσός και πλατίνα στα ορεινά της Ροδόπης	Εντοπισμός κοιτασμάτων χρυσού στη Θράκη. Χαρακτηριστικά.
2. ΕΘΝΟΣ (Κ) / 1991 ΤΕΛΙΔΗΣ ΧΡ.	Το χρώμα της κόλασης	Κατάσταση εξόρυξης χρυσού στο Στρατώνιο Χαλκιδικής.
3. ΕΛ. ΤΥΠΟΣ / 1993 ΚΑΣΙΜΑΤΗΣ Π.	Φλέβες χρυσού στην Ελλάδα!	Έκθεση του ΙΓΜΕ για κοιτάσματα της Β. Ελλάδας.
4. ΕΘΝΟΣ (Κ) / 1993 ΚΡΗΤΙΚΟΣ Γ.	Χαρίζουν σε ξένους το Χρυσάφι	Εκμετάλλευση των κοιτασμάτων χρυσού της Θράκης.
5. ΤΑ ΝΕΑ / 1993 ΧΑΤΖΙΔΗΣ Κ.	Χρυσοθήρες στην Ελλάδα	Εντοπισμός και εκμετάλλευση κοιτασμάτων χρυσού σε νησιά και Β. Ελλάδα.
6. ΤΑ ΝΕΑ / 1993 ΔΙΑΝΕΛΛΟΣ ΣΤ.	Χρυσάφι για ώρα ανάγκης	Πορεία της τιμής του χρυσού στις διεθνείς αγορές.
7. ΝΙΚΗ (Κ) / 1993 ΚΑΡΑΜΠΑΣΗΣ Ν.	«Κίτρινος Πυρετός» για το χρυσό της Θράκης	Εντοπισμός και εκμετάλλευση χρυσοφόρων κοιτασμάτων στη Θράκη. Θέσεις του ΥΒΕΤ.
8. ΕΛ. ΤΥΠΟΣ / 1994 ΚΑΤΣΑΒΟΥ Κ.	Χρυσός Πυρετός	Έρευνες ΙΓΜΕ και Αυστραλιανής εταιρίας για εντοπισμό χρυσού στη Θράκη.
9. ΤΑ ΝΕΑ / 1994 ----	Ενδείξεις για νέο χρυσοφόρο κοίτασμα στη Χαλκιδική	Έρευνες του ΙΓΜΕ σε νέα περιοχή της Ολυμπιάδας Χαλκιδικής.
10. ΤΑ ΝΕΑ / 1994 ΧΑΤΖΙΔΗΣ Κ.	Εδώ το νέο Ελντοράντο	Κοιτάσματα χρυσού και πετρελαίου στην Ελλάδα.
11. ΤΑ ΝΕΑ / 1994 ----	Αυστραλοί Χρυσωρύχοι σκάβουν στην Ελλάδα	Έρευνα για χρυσοφόρα κοιτάσματα από το ΙΓΜΕ και ενδιαφέρον Αυστραλών.
12. ΕΛ. ΤΥΠΟΣ / 1994 ΑΜΥΡΑΣ Π.	Χρυσό Ξεπούλημα	Εκμετάλλευση των χρυσοφόρων κοιτασμάτων της Θράκης από Αυστραλούς.
13. ΕΠΕΝΔΥΤΗΣ / 1994 ΚΑΡΑΜΠΑΣΗΣ Ν.	«Πάρτι» μεγιστάνων για τα μεταλλεία της Κασσάνδρας	Προσφορές εταιριών για την εκμετάλλευση των μεταλλείων χρυσού της Κασσάνδρας Χαλκιδικής και των κοιτασμάτων της

		Ροδόπης.
14. ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΟΣ / 1995 ΠΑΠΑΝΙΚΟΛΑΟΥ Γ.	Σωτήρια Επέμβαση για τα μεταλλεία Κασσάνδρας Χαλκιδικής	Πώληση των μεταλλείων Κασσάνδρας. Προσφορές των TVX Gold και Newcrest Mining.
15. ΕΛ. ΤΥΠΟΣ (Κ) / 1995 ΤΣΑΡΑΓΚΛΗΣ Γ.	9,5 δις το τίμημα για τα μεταλλεία Κασσάνδρας	Αξιολόγηση προσφορών για την πώληση των μεταλλείων Κασσάνδρας.
16. ΕΘΝΟΣ / 1995 ΤΕΛΙΔΗΣ ΧΡ.	Καναδοί Χρυσοθήρες στη Χαλκιδική	Κοιτάσματα χρυσού στη Χαλκιδική και εκμετάλλευση από την TVX.
17. ΕΛΕΥΘΕΡΟΤΥΠΙΑ / 1995 ΡΟΥΤΣΩΝΗΣ Δ.	Διαμάχη για το «αρσενικό» νερό	Υψηλές συγκεντρώσεις Αρσενικού στις περιοχές των μεταλλείων χρυσού Ολυμπιάδας-Στρατωνίου.
18. ΡΙΖΟΣΠΑΣΤΗΣ / 1996 ----	Χάρισμα στο Ξένο Κεφάλαιο ο ορυκτός πλούτος	Εκμετάλλευση ελληνικών χρυσοφόρων κοιτασμάτων από ξένες εταιρίες. Περιβαλλοντικές ανησυχίες.
19. ΚΕΡΔΟΣ / 1999 ----	Καλά νέα για χρυσό στη Μήλο	Έρευνες για χρυσοφόρο κοίτασμα στη Μήλο.

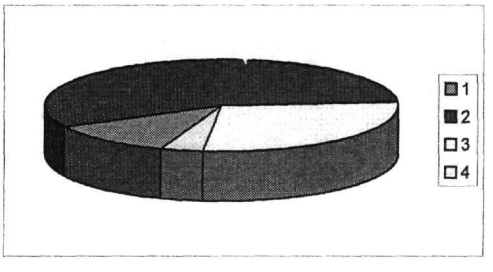
Πίνακας 2. Επιλεγμένη αρθρογραφία για την εκμετάλλευση χρυσού, σε έντυπα της Μακεδονίας και της Θράκης, την περίοδο 1989-2000.

ΕΦΗΜΕΡΙΔΑ / ΕΤΟΣ ΣΥΝΤΑΚΤΗΣ	ΤΙΤΛΟΣ	ΘΕΜΑ
20. ΜΑΚΕΔΟΝΙΑ / 1994 ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ	Αυστραλοί υποστηρίζουν ότι βρήκαν διαμάντια σε κοίτασμα της Θράκης και περισσότερο χρυσό απ' ότι είχε υπολογίσει το ΙΓΜΕ	Έρευνα για κοιτάσματα χρυσού στη Θράκη.
21.ΕΠΑΡΧΙΑΚΟΣ ΤΥΠΟΣ / - ----	Πλούτος Μάλαμα στον Έβρο	Έκθεση του ΙΓΜΕ για τους φυσικούς πόρους του Ν. Έβρου με αναφορές στα κοιτάσματα χρυσού.
22. ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΘΡΑΚΗ / - ----	Ερώτηση ευρωβουλευτή για το εργοστάσιο χρυσού	Ερώτηση ευρωβουλευτή προς την Ευρωπαϊκή επιτροπή για την εκμετάλλευση των κοιτασμάτων χρυσού Περάματος – Πετρωτών στη Θράκη.
23. Η ΠΡΩΤΗ / 2000 ΑΠΟΣΤΟΛΙΔΗΣ ΣΤ.	«Τα κύματα του Δουνάβεως»: Χρυσός εφιάλτης ή αναπτυξιακή επένδυση;	Προβληματισμοί στο θέμα εκμετάλλευσης Χρυσού στον Έβρο και τη Ροδόπη. Άρθρα εκπροσώπου της εταιρίας εκμετάλλευσης των κοιτασμάτων και ενός νομαρχιακού συμβούλου.
24.Η ΓΝΩΜΗ / 2000 ΝΟΜΙΚΟΣ Μ.	Γιάννης Σανούδος: έχουμε πλήρεις και τεκμηριωμένες απαντήσεις σε όλα τα θέματα του έργου	Συνέντευξη του Γενικού Διευθυντή της εταιρίας «Χρυσωρυχεία Θράκης ΑΕ».
25. Η ΓΝΩΜΗ / 2000 ----	Οι θέσεις της οικολογικής εταιρίας Έβρου για το Χρυσωρυχείο Περάματος - Αλεξανδρούπολης	
26. Η ΠΡΩΤΗ / 2000 ----	Συζήτηση για την εξόρυξη Χρυσού στη Θράκη	Δημοσίευση των παρουσιάσεων της εταιρίας «Χρυσωρυχεία Θράκης» και της τεχνολογίας καταστροφής κυανιούχων INCO σε διημερίδα για την εξόρυξη Χρυσού στην Κομοτηνή.

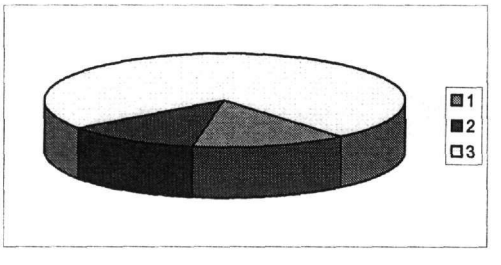
27. ΠΑΝΘΡΑΚΙΚΗ / 2000 ---	Χρυσωρυχεία Θράκης: 5 δις για την προστασία του περιβάλλοντος	Συνέντευξη τύπου του Αν. Γεν. Δ/ντή της εταιρίας για την περιβαλλοντική μελέτη της μονάδας εξόρυξης χρυσού στο Πέραμα Ν. Έβρου
28. ΕΠΑΡΧΙΑΚΟΣ ΤΥΠΟΣ / - ΔΟΥΚΑ ΑΜ.	Μοντέλο Χρυσού στη Θράκη εγγυώνται τα «Χρυσωρυχεία Θράκης»	Συνέντευξη τύπου του Αν. Γεν. Δ/ντή της εταιρίας για την περιβαλλοντική μελέτη της μονάδας εξόρυξης χρυσού στο Πέραμα Ν. Έβρου.
29. ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΘΡΑΚΗ / 2000 ΠΕΤΡΟΒΙΤΣ Δ.	Οι ισπανοί λένε «ναι» στο Χρυσό	Επίσκεψη δημοσιογράφων σε μονάδα εξόρυξης χρυσού στην Ισπανία με πρωτοβουλία της εταιρίας «Χρυσωρυχεία Θράκης». Συγκριτικά στοιχεία από την εκεί εξόρυξη.
30. ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΚΟΣ ΕΒΡΟΣ / - ----	Βραδυφλεγής βόμβα τα χρυσωρυχεία	Αντιδράσεις φορέων προς την εξόρυξη χρυσού στη Θράκη.
31. ΕΠΑΡΧΙΑΚΟΣ ΤΥΠΟΣ / 2000 ΔΟΥΚΑ ΑΜ.	Οι έξι, ομόφωνα, για το Χρυσό	Σύσταση επιτροπής για την εκτίμηση της κατάστασης και τη λήψη απόφασης για την εκμετάλλευση ή μη του χρυσοφόρου κοιτάσματος της περιοχής Περάματος.
32. ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΘΡΑΚΗ / 2000 ----	Στενή παρακολούθηση της Νομαρχίας στο έργο του χρυσού	Σύσταση επιτροπής για την εκτίμηση της κατάστασης και τη λήψη απόφασης για την εκμετάλλευση ή μη του χρυσοφόρου κοιτάσματος της περιοχής Περάματος.
33. Η ΓΝΩΜΗ / 2000 ΝΟΜΙΚΟΣ Μ.	Ο χρυσός τους έφερε ακόμη πιο μακριά	Αναλυτική αναφορά σε όσα διαδραματίστηκαν σε ημερίδα για το χρυσό στην Αλεξανδρούπολη. Εισηγήσεις ομιλητών.
34. Η ΓΝΩΜΗ / 2000 ΑΡΙΚΑΣ Κ (Γεωλόγος Παν/μίου Αμβούργου)	Χρυσός στη Θράκη	Λεπτομερής ανάλυση για την εκμετάλλευση των χρυσοφόρων κοιτασμάτων της Θράκης.
35. ΕΠΑΡΧΙΑΚΟΣ ΤΥΠΟΣ / 2000 ΔΟΥΚΑ ΑΜ.	Με ή χωρίς Χρυσό;	Αναφορές στην ημερίδα για το χρυσό.
36. (ΑΓΝΩΣΤΟ) / - ΜΑΝΑΚΑ ΜΑΡΙΑ	Χρυσός: η τύχη της μελέτης στο Νομαρχιακό Συμβούλιο	Σύσταση ομάδας υπηρεσιακών παραγόντων της Νομαρχιακής Αυτοδιοίκησης Έβρου για την έρευνα της μελέτης Περιβ/κών όρων της εταιρίας Χρυσού.

3.2 Η διερεύνηση της τοπικής κοινωνίας

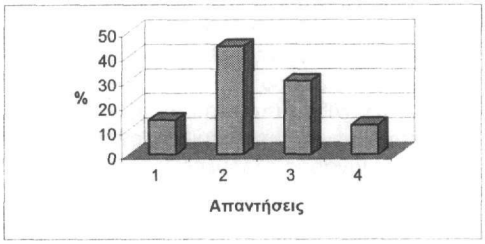
Στα σχήματα 1- 20 δίνονται επεξεργασμένα τα αποτελέσματα από την έρευνα πεδίου και των σχετικών απαντήσεων που καταγράφηκαν.



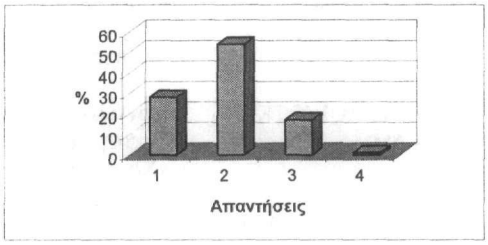
Σχήμα 1. Ηλικία. 1: 18-30. 2: 30-45. 3: 45-65. 4: Άνω των 65.



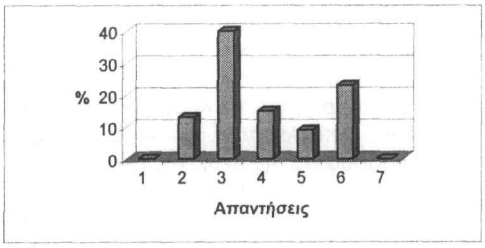
Σχήμα 2. Περιοχή διαμονής. 1: Αστική. 2: Ημιαστική. 3: Αγροτική.



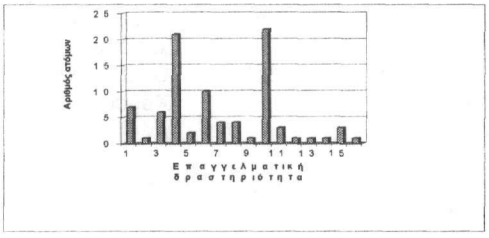
Σχήμα 3. Βαθμός ενημέρωσης για τοπικά θέματα. 1: Πολύ καλή. 2: Καλή / ικανοποιητική. 3: Μέτρια. 4: Ανεπαρκής.



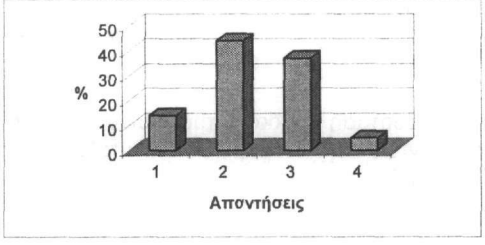
Σχήμα 4. Ενδιαφέρον για περιβαλλοντικά θέματα. 1: Πάρα πολύ. 2: Αρκετά. 3: Ελάχιστα. 4: Καθόλου.



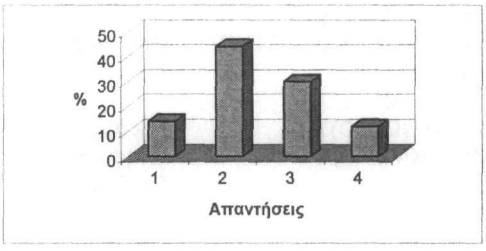
Σχήμα 5. Μορφωτικό επίπεδο. 1: Δεν έχω συμπληρώσει δημοτική εκπαίδευση. 2: Απόφοιτος Δημοτικού. 3: Απόφοιτος Δευτεροβάθμιας εκπαίδευσης. 4: Απόφοιτος ανώτερης εκπαίδευσης. 5: Απόφοιτος Ανώτατης Εκπαίδευσης (Τριτοβάθμια Τεχνολογική). 6: Απόφοιτος Ανώτατης εκπαίδευσης (Τριτοβάθμια Πανεπιστημιακή). 7: Μεταπτυχιακές σπουδές.



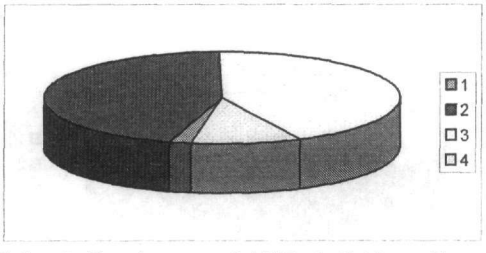
Σχήμα 6. Επαγγελματική απασχόληση. 1: Γεωργία. 2: Ορυχεία. 3: Τεχνικός. 4: Δημ. Διοίκηση. 5: Εμπόριο – Ξενοδοχεία - Εστιατόρια. 6: Εκπαίδευση. 7: Υγεία. 8: Ιδιωτ. Υπάλληλος. 9: Μεταφορές - Επικοινωνίες. 10: Κατασκευές - Έργα. 11: Οικιακά. 12: Δημοσιογράφος. 13: Ασφάλειες. 14: Διοίκηση Επιχειρήσεων. 15: Υπηρεσίες - Δικηγόροι, Οικονομολόγοι –. 16: Γεωλόγος.



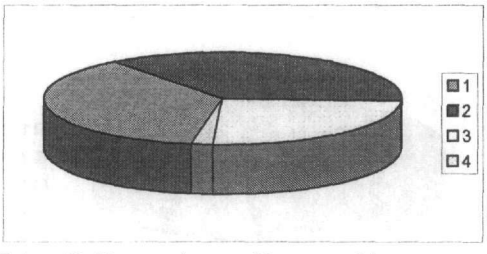
Σχήμα 7. Βαθμός ενημέρωσης για θέματα επικαιρότητας. 1: Πολύ καλή. 2: Καλή / ικανοποιητική. 3: Μέτρια. 4: Ανεπαρκής.



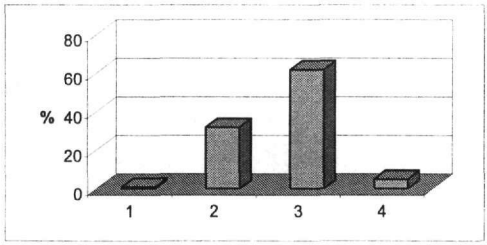
Σχήμα 8. Βαθμός ενημέρωσης για τοπικά θέματα. 1: Πολύ καλή. 2: Καλή / ικανοποιητική. 3: Μέτρια. 4: Ανεπαρκής.



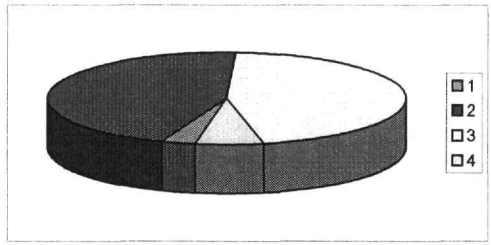
Σχήμα 9. Ενημέρωση από ΜΜΕ. 1: Καλύπτει όλα τα θέματα που με ενδιαφέρουν. 2: Καλύπτει αρκετά αλλά όχι όσα θα έπρεπε. 3: Όχι, δεν καλύπτει πολλά από τα θέματα με μεγάλη σπουδαιότητα / ενδιαφέρον. 4: Καλύπτει ελάχιστα τα θέματα που με ενδιαφέρουν.



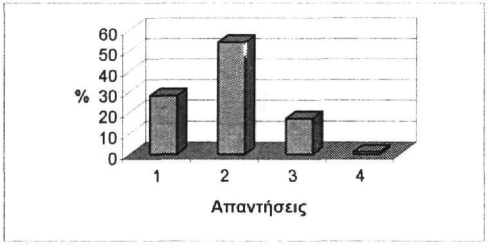
Σχήμα 10. Κατανομή ερωτηθέντων με βάση το ποσοστό ενημέρωσής τους από τον έντυπο τύπο (εφημερίδες, περιοδικά τοπικής / εθνικής / διεθνούς κυκλοφορίας). 1: 37% (0-25%). 2: 36% (25-50%). 3: 25% (50-75%). 4: 2% (75-100%).



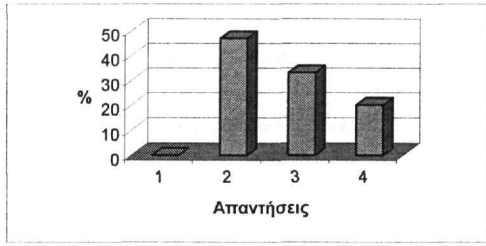
Σχήμα 11. Ενημέρωση από σύνολο ΜΜΕ. 1: Πολύ έγκυρη. Εξακριβωμένες και αδιαμφισβήτητες πληροφορίες, αμερόληπτη παρουσίαση. 2: Αρκετά έγκυρη. Σωστές πληροφορίες (τις περισσότερες φορές), συνήθως αμερόληπτη παρουσίαση. 3: Αρκετά συχνά ανακριβείς πληροφορίες και παραποίηση αλήθειας, ενώ η παρουσίαση των γεγονότων είναι συχνά μεροληπτική. 4: Καθόλου έγκυρη. Αναληθείς πληροφορίες και συστηματική διαστρέβλωση αλήθειας.



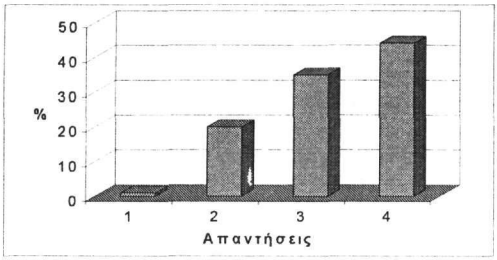
Σχήμα 12. Εγκυρότητα ενημέρωσης ειδικότερα από τον έντυπο τύπο. (1-4: ίδια με σχήμα 11).



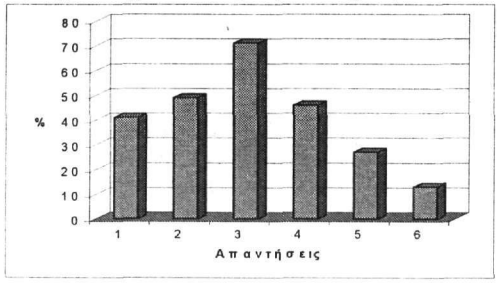
Σχήμα 13. Προσωπικό ενδιαφέρον για περιβαλλοντικά θέματα. 1: Πάρα πολύ. 2: Αρκετά. 3: Ελάχιστα. 4: Καθόλου.



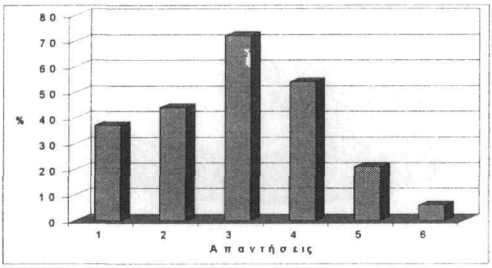
Σχήμα 14. Ενημέρωση από ΜΜΕ για θέματα περιβάλλοντος. 1: Επαρκής και τεκμηριωμένη. 2: Ικανοποιητική, αν και θα μπορούσε να είναι συχνότερη. 3: Ανεπαρκής και συχνά λανθασμένη. 4: Ελάχιστη.



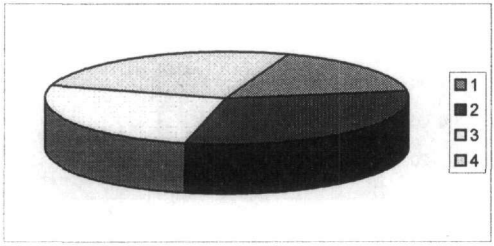
Σχήμα 15. Βαθμός ενημέρωσης στο θέμα της αξιοποίησης των ορυκτών πόρων (μάρμαρα, βωξίτης, μεταλλεύματα κτλ): 1: Πολύ καλή. 2: Επαρκής / ικανοποιητική. 3: Μέτρια. 4: Περιορισμένη.



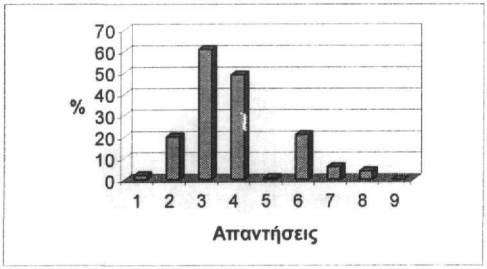
Σχήμα 16. Πηγή ενημέρωσης για θέματα ορυκτών πόρων. 1: Προσωπική δραστηριοποίηση στο χώρο. 2: Έντυπο τύπο. 3: Οπτικοακουστικά ΜΜΕ. 4: Ημερίδες, εκδηλώσεις ενημέρωσης. 5: Εκπαίδευση. 6: Άλλες πηγές (αναφέρθηκαν: κοινωνικός περίγυρος, προσωπική έρευνα / μελέτη).



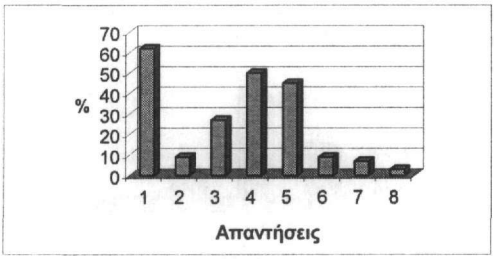
Σχήμα 17. Τρόποι ενημέρωσης για την αξιοποίηση κοιτασμάτων χρυσού στη Θράκη. 1: Προσωπική δραστηριοποίηση στο χώρο. 2: Έντυπο τύπο. 3: Οπτικοακουστικά ΜΜΕ. 4: Ημερίδες, εκδηλώσεις ενημέρωσης. 5: Εκπαίδευση. 6: Άλλες πηγές (αναφέρθηκαν: κοινωνικός περίγυρος, προσωπική έρευνα / μελέτη).



Σχήμα 18. Βαθμός ενημέρωσης για το θέμα της αξιοποίησης κοιτασμάτων χρυσού στην περιοχή (Θράκη). 1: Πολύ καλή. 2: Επαρκής / ικανοποιητική. 3: Μέτρια. 4: Περιορισμένη.



Σχήμα 19. Έκφραση γνώμης για την εκμετάλλευση ορυκτών πόρων. 1: Είναι παράγοντας οικονομικής ανάπτυξης και δεν πρέπει να παρεμποδίζεται για κανένα λόγο. 2: Είναι επιβλαβής για το περιβάλλον και υποβαθμίζει την περιοχή που υφίσταται εκμετάλλευση, γι' αυτό και πρέπει να αποφεύγεται. 3: Πρέπει να γίνεται με μέτρο και μόνον όταν τηρούνται οι προϋποθέσεις ασφάλειας και προστασίας του περιβάλλοντος. 4: Οι ορυκτοί πόροι δεν είναι ανεξάντλητοι γι' αυτό και πρέπει να γίνεται σωστή διαχείρισή τους. 5: Η αξιοποίηση ορυκτών πρώτων υλών στην Ελλάδα είναι ανεπαρκής και πρέπει να ενταθεί. 6: Η εκμετάλλευση του ορυκτού πλούτου πρέπει να γίνεται από εγχώριους φορείς και εταιρίες. 7: Η εκμετάλλευση του ορυκτού πλούτου στην Ελλάδα έχει δημιουργήσει σοβαρά προβλήματα. 8: Δεν είναι δυνατή περιβαλλοντικά φιλική εκμετάλλευση των ορυκτών πόρων. 9: Άλλο.



Σχήμα 20. Ποια η γνώμη σας για την εγκατάσταση μονάδας εξόρυξης χρυσού; 1: Η εξόρυξη χρυσού έχει εξαιρετικά δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις και θα υποβαθμίσει σημαντικά την περιοχή. 2: Αποτελεί μεγάλη επένδυση που θα βοηθήσει σημαντικά στην καταπολέμηση της ανεργίας και θα βοηθήσει στην οικονομική ανάπτυξη. 3: Τα οικονομικά οφέλη που θα μείνουν τελικά στον τόπο θα είναι πολύ μικρά, οι θέσεις εργασίας πολύ λίγες και δε θα απευθύνονται στο εργατικό δυναμικό της περιοχής. 4: Τα προβλεπόμενα μέτρα ασφαλείας, ακόμα και αν τηρηθούν με ακρίβεια, δεν είναι αρκετά για να αποτρέψουν τις καταστροφικές συνέπειες της εξόρυξης. 5: Οι επιπτώσεις της εξόρυξης θα επηρεάσουν αρνητικά πολλές οικονομικές δραστηριότητες (τουρισμό, γεωργία, οικιστική ανάπτυξη, μεταφορές, εμπορική δραστηριότητα). 6: Τα προβλεπόμενα μέτρα ασφαλείας, αν τηρηθούν με ακρίβεια, είναι ικανά να αποκλείσουν κάθε κίνδυνο αρνητικής επίπτωσης. 7: Η επένδυση θα πρέπει να γίνει από Ελληνική εταιρία. 8: Άλλο (προσδιορίστε). Απαντήσεις που δόθηκαν: Σε καμία περίπτωση δε θα πρέπει να επιτραπεί εξόρυξη χρυσού. Πρέπει να συσταθεί ομάδα επιτήρησης της εξόρυξης αποτελούμενη από κρατικούς φορείς, ΟΤΑ, περιβαλλοντικές οργανώσεις και ειδικούς. Να γίνονται τακτές μετρήσεις και έλεγχοι. Κάθε αρνητικό αποτέλεσμα να είναι αυτόματα εντολή λήψης μέτρων. Μη συμμόρφωση στην επιτροπή να επιφέρει σοβαρές κυρώσεις ως και οριστική διακοπή λειτουργίας. Τα έξοδα της επιτροπής να βαρύνουν την εταιρία εξόρυξης. Να απομακρύνονται τα απόβλητα με κατάλληλη επεξεργασία. Η επένδυση δεν πρέπει να γίνει καθόλου, γιατί δεν είναι επένδυση.

4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.1 Αρθρογραφία

Το μεγαλύτερο μέρος των δημοσιευμάτων πανελλαδικής κυκλοφορίας εμφανίζεται κατά τα έτη 1993-1995, μετά τη μίσθωση το 1993 των δικαιωμάτων έρευνας και εκμετάλλευσης του Δημόσιου Μεταλλείου Ε5 από την εταιρεία "Greenwich Resources plc" και την υπογραφή της σχετικής Σύμβασης Μίσθωσης με το Υπουργείο Ανάπτυξης, ενώ στον τοπικό τύπο τα περισσότερα εμφανίζονται μαζικά το 2000. Τα 25 από τα 36 άρθρα είναι ενυπόγραφα, σε κάποιες περιπτώσεις από γνωστούς δημοσιογράφους, αλλά σε μία μόνο περίπτωση υπάρχει αρθρογραφία από κάποιον πραγματικά ειδικό επί του θέματος. Τα άρθρα καλύπτουν το φάσμα της οικονομικής, πολιτικής, κοινωνικής, τεχνικής και περιβαλλοντικής αρθρογραφίας. Υπάρχουν άρθρα που περιλαμβάνουν μελέτες ειδικών φορέων, ενώ παρατίθενται και απόψεις μεταλλευτικών εταιριών που προσπαθούν να συμμετάσχουν στη διαμόρφωση της κοινής γνώμης. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν δημοσιεύματα του τοπικού κυρίως τύπου στα οποία αντιπαραβάλλονται οι ισχυρισμοί παραγόντων που τοποθετούνται υπέρ της σχεδιαζόμενης εκμετάλλευσης, με αυτούς που φέρονται ενάντια σε αυτήν. Τέτοιου είδους αντιπαραβολές, πέραν του γεγονότος ότι συμβάλλουν στην πληρέστερη και πιο σφαιρική ενημέρωση του κοινού, εμφανίζονται επιπλέον περισσότερο αμερόληπτες και αντικειμενικές. Αντίθετα, υπάρχουν δημοσιεύματα που είτε παρουσιάζουν μονόπλευρα τις θέσεις της μιας ή της άλλης πλευράς, είτε παρουσιάζουν περισσότερες απόψεις με τρόπο όμως που να υπερισχύει η μία αισθητά. Υπάρχουν επίσης άρθρα στα οποία οι απόψεις του συντάκτη δεν δίνονται ξεκάθαρα, αλλά υπονοούνται εμμέσως και διαφαίνονται από την παρουσίαση των θεμάτων που επεξεργάζεται με αποτέλεσμα να έχουμε πιο μεροληπτική ενημέρωση. Η στάση του αρθρογράφου εξαρτάται από τον αντικειμενικό σκοπό του άρθρου όπως οικονομική ενημέρωση, κοινωνικό ρεπορτάζ, αναφορές περιβαλλοντικής φύσης, πολιτικές των αρμόδιων φορέων και σε κάποιες περιπτώσεις επηρεάζεται από την ιδεολογική/κομματική γραμμή που εκφράζεται μέσω της εφημερίδας. Για παράδειγμα, ενδιαφέρον παρουσιάζει η αλλαγή στάσης ορισμένων εφημερίδων απέναντι στην εκμετάλλευση των χρυσοφόρων κοιτασμάτων που μπορεί χρονικά να συσχετίζεται με την αλλαγή κυβερνήσεων.

4.2 Οι προσλαμβάνουσες παραστάσεις και οι απόψεις της τοπικής κοινωνίας

Οι απαντήσεις δεν παρουσίασαν ιδιαίτερη διαφοροποίηση μεταξύ των ηλικιακών ομάδων, των τομέων επαγγελματικής δραστηριοποίησης, του μορφωτικού επιπέδου και της κατοικίας. Μόνη εξαίρεση το γεγονός πως άτομα που κατοικούν σε αγροτικές περιοχές και τείνουν να εμπιστεύονται περισσότερο τα ΜΜΕ και ιδιαίτερα τα οπτικοακουστικά για την ενημέρωσή τους, χωρίς αυτή η τάση να είναι έντονη. Το 58% φέρεται αρκετά ως πολύ ενδιαφερόμενο για θέματα περιβάλλοντος (χωρίς να λείπουν άτομα που ενδιαφέρονται ελάχιστα ή καθόλου). Το 53% θεωρεί πως η ενημέρωση που παρέχεται από τα ΜΜΕ στον τομέα αυτόν είναι ανεπαρκής και κάποτε ανακριβής. Η ενημέρωση του κοινού σε θέματα γενικής επικαιρότητας φαίνεται καλή έως μέτρια. Όμοια αποτελέσματα έχουμε και για θέματα τοπικής επικαιρότητας, το ποσοστό όμως των ερωτηθέντων που χαρακτηρίζουν την ενημέρωσή τους ανεπαρκή είναι μεγαλύτερο στην περίπτωση των τοπικών ζητημάτων. Το 53% δεν είναι ευχαριστημένο από την πληρότητα της παρεχόμενης από τα ΜΜΕ ενημέρωσης και θεωρεί πως δεν καλύπτονται πολλά από τα θέματα που έχουν ενδιαφέρον. Από άποψη εγκυρότητας, συνολικό ποσοστό 66% των ερωτηθέντων θεωρούν πως οι πληροφορίες που παρέχονται από τα ΜΜΕ είναι συχνά ανακριβείς και παραποιείται η αλήθεια. Η στάση απέναντι στο έντυπο τύπο παραμένει επίσης αρνητική, αλλά σε χαμηλότερα ποσοστά (53% «δυσαρεστημένων»). Ο κόσμος φαίνεται να δείχνει περισσότερη εμπιστοσύνη στον έντυπο τύπο. Η ενημέρωση για το 36% των ερωτηθέντων προέρχεται, σε ένα ποσοστό 25-50%, από έντυπα, ενώ για το 25% των ερωτηθέντων το ποσοστό αυτό φτάνει στο 50-75%. Η ενημέρωση σε θέματα αξιοποίησης ορυκτών πόρων φαίνεται στην πλειοψηφία των περιπτώσεων μέτρια ως περιορισμένη. Όπως φαίνεται τόσο από τη συχνότητα των επιλογών όσο και από την κατάταξή τους, προέρχεται κατά κύριο λόγο από τα οπτικοακουστικά μέσα ενημέρωσης, ενώ ακολουθούν κατά σειρά ο έντυπος τύπος και οι ημερίδες / εκδηλώσεις. Η άποψη των ερωτηθέντων γύρω από το θέμα της αξιοποίησης των ορυκτών πόρων χαρακτηρίζεται μάλλον ουδέτερη, καθώς η πλειοψηφία πιστεύει πως η αξιοποίηση πρέπει να γίνεται με μέτρο, με σωστή διαχείριση, γιατί οι πόροι δεν είναι ανεξάντλητοι και με σεβασμό προς το περιβάλλον. Οι αμέσως επόμενες δημοφιλέστερες απαντήσεις αναφέρουν πως η εκμετάλλευση πρέπει να γίνεται από εγχώριους παράγοντες και πως πρέπει να αποφεύγεται η εκμετάλλευση των

ορυκτών πόρων, γιατί υποβαθμίζει τις περιοχές των εξορύξεων. Η ενημέρωση του κοινού γύρω από το θέμα της εκμετάλλευσης των κοιτασμάτων χρυσού της περιοχής είναι κατά 48% καλή / ικανοποιητική, μέτρια κατά 26% και περιορισμένη κατά 26%, σαφώς καλύτερα ποσοστά απ' ότι στην περίπτωση των ορυκτών πόρων γενικότερα, καθώς πρόκειται για θέμα άμεσου ενδιαφέροντος. Η ενημέρωση προέρχεται κατά κύριο λόγο από τα οπτικοακουστικά ΜΜΕ, έχουμε όμως αξιοσημείωτα υψηλά ποσοστά ενημέρωσης προερχόμενης από ημερίδες / εκδηλώσεις, αφού στην περιοχή πραγματοποιήθηκε σειρά ενημερωτικών εκδηλώσεων με μεγάλη προσέλευση και συμμετοχή ειδικών και παραγόντων. Τρίτη κατά σειρά πηγή ενημέρωσης φέρεται ο έντυπος τύπος, με αρκετά καλό ποσοστό (καλύτερο από το αντίστοιχο για τους ορυκτούς πόρους γενικότερα), ενώ καλό ποσοστό συγκεντρώνει και ο κοινωνικός περίγυρος ως πηγή ενημέρωσης. Και στις δύο περιπτώσεις πάντως φαίνεται και ένα ποσοστό ενημέρωσης να προέρχεται από την εκπαίδευση.

Η στάση των πολιτών απέναντι στη σχεδιαζόμενη αξιοποίηση είναι εντελώς αρνητική. Οι θετικές αντιμετωπίσεις του θέματος είναι μεμονωμένες και ελάχιστες. Ακόμη και η στάση ατόμων που εργάζονταν στην εταιρία εξόρυξης δεν ήταν θετική, αλλά απλώς μετριοπαθώς αρνητική ή ουδέτερη. Η δημοφιλέστερη απάντηση υποστηρίζει πως η εξόρυξη χρυσού έχει εξαιρετικά δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις και θα υποβαθμίσει σημαντικά την περιοχή. Οι αμέσως δημοφιλέστερες εκφράζουν την άποψη πως τα οικονομικά οφέλη που θα μείνουν τελικά στον τόπο θα είναι πολύ μικρά, οι θέσεις εργασίας πολύ λίγες και δε θα απευθύνονται στο εργατικό δυναμικό της περιοχής, και πως τα προβλεπόμενα μέτρα ασφαλείας, ακόμα και αν τηρηθούν με ακρίβεια, δεν είναι αρκετά, λόγω της φύσης της εξόρυξης, για να αποτρέψουν τις καταστροφικές της συνέπειες, ενώ η εξόρυξη θα πλήξει πολλούς τομείς της τοπικής οικονομικής δραστηριότητας. Η στάση αυτή του κοινού είναι απόλυτα δικαιολογημένη, παρά τη γενικά μη αρνητική στάση του προς την αξιοποίηση των ορυκτών πόρων γενικότερα και οφείλεται κυρίως στις ενημερωτικές εκδηλώσεις όπου οι πολίτες είχαν την ευκαιρία να παρακολουθήσουν αντιπαράθεση όλων των απόψεων (πολιτικών, οικονομικών, επιστημονικών, γεωλογικών-εξορυκτικών, ανάλογης εμπειρίας από άλλες περιοχές κ.λπ.) και να διαμορφώσουν άποψη γύρω από την σχεδιαζόμενη κατάσταση. Η στάση δηλαδή δεν είναι αρνητική προς κάθε είδους εξορύξεις αλλά προς τη συγκεκριμένη ειδικότερα και δικαιολογείται και από τα στοιχεία (επιστημονικά-οικονομικά κ.λπ.) που συγκεντρώνονται από τον τοπικό τύπο. Εδώ έχουμε και ένα άλλο πολύ ενδιαφέρον φαινόμενο, αυτό της μεταστροφής της στάσης του τύπου εξαιτίας της κοινής γνώμης. Πράγματι, ενώ αρχικά ο τύπος ήταν μάλλον θετικά διακείμενος προς την προοπτική της εξόρυξης χρυσού, η αμετακίνητα αρνητική στάση του κοινού όπως σχηματίστηκε από τις ενημερωτικές εκδηλώσεις και την κοινωνική δραστηριοποίηση, προκάλεσαν την αλλαγή της στάσης του τύπου όπως φαίνεται από τα σχετικά άρθρα. Η επίδραση αυτή ήταν πολύ πιο έντονη στα οπτικοακουστικά ΜΜΕ (ιδιαίτερα σε περιπτώσεις τηλεοπτικών σταθμών που τοποθετούνταν πολύ φιλικά προς την εταιρία που σχεδίαζε να αναλάβει την εξόρυξη, και για το λόγο αυτό υπήρξαν έντονες αντιδράσεις από την πλευρά του κοινού). Ενώ δηλαδή μεγάλο μέρος της ενημέρωσης προέρχεται από τα οπτικοακουστικά ΜΜΕ, η στάση του κοινού είναι κριτική και δεν αποδέχεται ως αδιαμφισβήτητα γεγονότα τις πληροφορίες που μεταδίδονται. Ας σημειωθεί πως η αντίδραση στη σχεδιαζόμενη εξόρυξη ήταν καθολική στην περιοχή, και αφορούσε το σύνολο των φορέων, κοινωνικών ομάδων, κομμάτων, οργανώσεων πολιτών, επαγγελματικών συνδέσμων κ.λπ. (οι αντιδράσεις μεμονωμένων πολιτών εκφράζονταν ενυπόγραφα). Επίσης σημαντικό είναι το γεγονός της κριτικής αντιμετώπισης των προσφερόμενων «ανταποδοτικών οφελών», που όχι μόνο εξετάζονται για την ακρίβειά τους (προσφερόμενες θέσεις εργασίας και σε ποιόν απευθύνονται, αποκατάσταση περιβάλλοντος χώρου, δενδροφυτεύσεις κ.λπ.), αλλά και δεν υπολογίζονται, όταν διαπιστώνεται πως δεν μπορούν να αντισταθμίσουν τις αρνητικές επιπτώσεις της συγκεκριμένης εξόρυξης για την περιοχή.

4.3 Η εξέλιξη της υλοποίησης του Έργου και η παρούσα κατάσταση

Το 1997, με την έγκριση του Υπουργείου Ανάπτυξης, εκχωρήθηκαν τα Μισθωτικά Δικαιώματα στην εταιρεία "Μεταλλευτική Θράκης ΑΕ". Οι συνολικές δαπάνες έρευνας ανήλθαν σε 12,3 εκατ. €.. Το 2000 εγκρίθηκε από το ΥΠΕΧΩΔΕ η χωροθέτηση του Έργου σε μια έκταση 300 στρ. περίπου. Η εταιρεία "Μεταλλευτική Θράκης ΑΕ" πρότεινε μια μέθοδο κατεργασίας, που μειώνει κατά 13% τη μεταλλουργική ανάκτηση, επιτυγχάνει ανάκτηση χρυσού σε ποσοστό πλέον του 82% ώστε να διασφαλίζεται πλήρως η βιωσιμότητα του Έργου, αλλά την ίδια στιγμή με αυτό τον τρόπο αποφεύγεται η χρήση κυανίου ή άλλων τοξικών αντιδραστηρίων . Γενικότερα, προτείνει μια σειρά μέτρων λειτουργίας και διαχείρισης του Έργου όπως η μέγιστη δυνατή μείωση του όγκου των αποβλήτων, η

ασφαλέστερη διαχείριση τους, η αρχή της μηδενικής απόρριψης αποβλήτων σε οποιοδήποτε φυσικό αποδέκτη, η ορθολογική χρήση φυσικών πόρων, όπως το νερό, και σε καμία περίπτωση σε βάρος των τοπικών κοινωνιών κ.λπ. Επίσης, προτείνει τη σύσταση ανεξάρτητου ελεγκτικού μηχανισμού, που θα επιβλέπει και διασφαλίζει την πιστή τήρηση των περιβαλλοντικών όρων της ΜΠΕ και την αποκατάσταση. Η ΜΠΕ υποβλήθηκε το 2001, αλλά η έγκριση της καθώς και η έκδοση των σχετικών περιβαλλοντικών όρων εκκρεμεί ακόμη. Σύμφωνα με την εταιρεία (Δ. Κωνσταντινίδης, pers. commun.) οι απόψεις, σε ότι αφορά την τοπική κοινωνία των Σαπών, σε απόσταση 2,5 χλμ από τις οποίες σχεδιάζεται η εγκατάσταση της μονάδας κατεργασίας, κινούνται πλέον σε θετικότερη τροχιά.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Αρίκας Κ., Watzel V. & Goetz D. 2004. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τα μεταλλεία Κίρκης, περιοχή Αλεξανδρούπολης. 10th Congress Geol. Soc. Greece, Book of Extended Abstracts, 23-24.

Βουδούρης Π. & Αρίκας Κ. 1998. Προχωρημένη αργιλλική εξαλλοίωση μιγματιτών περιοχής Κασσιτερών (Θράκη): Ορυκτολογία και π_ριβάλλον απόθεσης. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., XXXII/3, 69-78.

Βουδούρης Π. & Σκαρπέλης Ν. 1998. Μεταλλοφορίες επιθερμικού χρυσού-αργύρου στις περιοχές Περάματος (Θράκη) και Λήμνου. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., XXXII/3, 125-135.

Μιχαήλ Κ., Παπαδόπουλος Π., Μάραντος Ι. & Ευαγγέλου Ε. 1988. Επιθερμικές μεταλλοφορίες χρυσού στην περιοχή Κόνου, Ανατ. Ροδόπης. Αδημοσίευτη εσωτερική έκθεση, Ι.Γ.Μ.Ε., Παρ. Ξάνθης, 23σ.

ΣΜΕ. 2003. Έκθεση δραστηριοτήτων 2002. ΣΜΕ, Αθήνα, 31σ.

Bridges P.S., Gordon M.J., Michael C. & Ampatzioglou M. 1997. Gold mineralization at Sappes, Norhtern Greece. "Europe's Major Gold Deposits", Irish Association for Economic Geology, 95-107.

Falalakis G. & Durack G. 2004. Perama Gold Deposit, Greece: Geological and mining characteristics. 10th Congress Geol. Soc. Greece, Book of Extended Abstracts, 389.

Michael K. 1993. Geology and geochemistry of epithermal gold deposition in Konos area. Unpubl. intern. rep., IGME Xanthi, 77p.

Michael K. 2004. Epithermal systems and gold mineralization in western Thrace (Northern Greece). 10th Congress Geol. Soc. Greece, Book of Extended Abstracts, 508.

Michael C., Perdikatis V., Dimou E. & Marantos I. 1995. Hydrothermal alteration and ore deposition of precious metal deposit of Agios Demetrios, Konos area, N. Greece. Geol. Soc. Greece. Sp. Publ. 4, 778-782.

Shawh A.J. & Constantinides D.C. 2001. The Sappes Gold Project. Bull. Geol. Soc. Greece, XXXIV/3, 1073-1080.

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 inclusions studies on epithermal vein type gold-silver mineralizations at Kassiteres/Sapes (NE Greece). Unpubl. PhD Thesis, Univ. of Hamburg, 218p (in German).

ABSTRACT

EXPLOITATION OF GOLD ORES DEPOSITS. THE PRESS AND THE LOCAL SOCIETY, ENVIRONMENTAL PROTECTION AND CONCERN. THE CASE OF THRACE REGION (GREECE).

Kitsopoulos K. and Pavlidou E.

Department of Management of Environment and Natural Resources, University of Ioannina, G. Seferi 2, 301 00, Agrinio, kkitsopu@cc.uoi.gr

The proposed possible exploitation of gold ores deposits in the region of Thrace introduces a number of issues regarding the protection of the environment and the relevant concerns, set by the local communities, the information which the society is receiving on such matters through the press, and the presentation of such industrial activities through out the press. In this paper, a number of articles published in national and local press, dealing with the above issues are examined. At the same time, this work presents the results of a survey which was contacted in the region in order to investigate the perception of the local community, and the influence of the press in shaping the local public opinion with respect to a possible exploitation of the gold ores deposits in Thrace.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσσαλονίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

Η ΕΞΟΡΥΚΤΙΚΗ – ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΜΕΣΑ ΑΠΟ ΤΟΝ ΕΝΤΥΠΟ ΤΥΠΟ

Κιτσόπουλος Κ., Γιαννούλης Χ., και Χαϊδευτού Ε.
Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Γ. Σεφέρη 2, 301 00 Αγρίνιο, kkitsopu@cc.uoi.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εργασία διερευνά τη διαμόρφωση της σχέσης της Εξορυκτικής – Μεταλλευτικής - Μεταλλουργικής Βιομηχανίας που δραστηριοποιείται στον Ελληνικό χώρο με τον ελληνικό έντυπο τύπο (εφημερίδες), σε εθνικό και όπου ήταν δυνατό σε τοπικό επίπεδο. Η περίοδος μελέτης εκτείνεται από τα μέσα της δεκαετίας του 80 και φτάνει μέχρι το 2000. Για το σκοπό αυτό συγκεντρώθηκαν και αναλύθηκαν περίπου 178 άρθρα. Τα άρθρα παρουσιάζονται και αναλύονται με βάση την εμβέλεια του εντύπου που περιέχει το κάθε άρθρο, τη γεωγραφική κατανομή με βάση το θέμα αναφοράς, την ύπαρξη συντάκτη και της ιδιότητάς του, την τεκμηρίωση και την ακρίβεια της πληροφορίας που παρατίθεται, καθώς και τη θεματολογία τους.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Εξορυκτική – Μεταλλευτική - Μεταλλουργική Βιομηχανία στην Ελλάδα είναι ένα σημαντικό μέρος της εθνικής οικονομίας μας (European Commission 1997, Industrial News and Research 2002). Το 1998 καταγράφηκαν 820 μονάδες εξόρυξης και 16.452 απασχολούμενοι (ΕΣΥΕ 2001).

Η συνολική παραγωγή της πρωτογενούς εξόρυξης ορυκτών πρώτων υλών, μιας σειράς περαιτέρω επεξεργασμένων από τους ίδιους τους παραγωγούς ορυκτών πρώτων υλών, όπως του ενεργοποιημένου μπεντονίτη, της δίπυρης και καυστικής μαγνησίας, του κατεργασμένου περλίτη, καθώς και του αλουμινίου, της ένυδρης αλουμίνας και του νικελίου (σε κράμα), έφτασαν το 2003 τους 15.867.000 τόνους (ΣΜΕ 2004). Η αξία των αντίστοιχων πωλήσεων το 2002 έφτασε το ποσό των 853.100.000 € από το οποίο το 67% (510.170.000 €) ήταν το αποτέλεσμα εξαγωγών και το 33% (251.930.000 €) πωλήσεων στο εσωτερικό (ΣΜΕ 2004). Οι εξαγωγές πρωτογενών και επεξεργασμένων ορυκτών πρώτων υλών αποτελούν το 50% περίπου της παραπάνω παραγωγής, συμβάλλοντας έτσι με ένα ποσοστό της τάξης του 4-5% στο σύνολο των εξαγωγών της Ελλάδας. Πρέπει να τονισθεί ότι στα παραπάνω στοιχεία δεν περιλαμβάνονται α) η παραγωγή λιγνίτη, του κύριου ενεργειακού πόρου της Ελλάδας που για το 2003 ήταν της τάξης των 68,1 εκατ. τόνων, β) η παραγωγή και η αξία εμπορίου του τσιμέντου και του σκυροδέματος που είναι άμεσα συνδεδεμένα με ορυκτές πρώτες ύλες κα ι μιας σειράς άλλων προϊόντων στα οποία οι ορυκτές πρώτες ύλες είναι το κυρίαρχο συστατικό της παραγωγής τους, και γ) η παραγωγή και η αξία εμπορίου αδρανών υλικών, όπου η εκτίμηση μόνο για την Αττική ήταν ότι την περίοδο 1998-1993 χρησιμοποιήθηκαν 23,7 εκατ. τόνοι, από τους οποίους 17,5 στη νόμιμη οικονομική δραστηριότητα, 3,3 στα μεγάλα έργα και 2,9 στα έργα οδοποιίας (Καλιαμπάκος 2001). Συνυπολογίζοντας τα παραπάνω και σύμφωνα με τη σχετική έρευνα της Industrial News and Research (2002), που συμπεριέλαβε 1680 επιχειρήσεις με πωλήσεις >3 εκατ. €, φαίνεται ότι παρόλο το μικρό σχετικά ύψος των πωλήσεων του κλάδου της Εξόρυξης στο εσωτερικό (8 μόλις εταιρείες, πωλήσεις 2001: 249.914.000 € , 22ος κλάδος ανάμεσα σε 26 κλάδους βιομηχανικής δραστηριότητας στην Ελλάδα), ο ίδιος αυτός κλάδος υποστηρίζει άμεσα την παραγωγική διαδικασία δύο άλλων κλάδων της βιομηχανικής δραστηριότητας, όπως ο κλάδος των Μη Μεταλλικών Ορυκτών (138 εταιρείες, πωλήσεις 2001: 2.220.799.000 €) και εν μέρει ο κλάδος Μεταλλουργία & Προϊόντων μη σιδηρ. μετάλλων (47 εταιρείες, πωλήσεις 2001: 2.021.125.000 €) και οι οποίοι κατείχαν την 5η και την 6η θέση αντίστοιχα σε πωλήσεις ανάμεσα σε 26 κλάδους της ελληνικής οικονομίας. Η εξόρυξη του λιγνίτη υποστηρίζει τους οκτώ λιγνιτικούς

σταθμούς της ΔΕΗ Α.Ε., που αποτελούν το 44% της εγκατεστημένης ισχύος και παράγουν το 61% περίπου της ηλεκτρικής παραγωγής της. Η χρήση του λιγνίτη, για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, αποφέρει στην Ελλάδα τεράστια εξοικονόμηση συναλλάγματος (περίπου 1 δισ. δολάρια ετησίως). Ο λιγνίτης είναι καύσιμο στρατηγικής σημασίας για τη ΔΕΗ, γιατί έχει χαμηλό κόστος εξόρυξης, σταθερή και άμεσα ελέγξιμη τιμή και παρέχει σταθερότητα και ασφάλεια στον ανεφοδιασμό καυσίμου. Μέχρι σήμερα έχουν εξορυχθεί συνολικά 1,3 δισ. τόνοι λιγνίτη, ενώ τα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα ανέρχονται σε 3,2 δισ. τόνους περίπου και τα οποία υπολογίζεται ότι επαρκούν για την κάλυψη των αναγκών τα επόμενα 45 χρόνια (http://www.dei.gr).

Κατά τον 20^{ο} αιώνα και στη μεταπολεμική Ελλάδα η Εξορυκτική – Μεταλλευτική - Μεταλλουργική Βιομηχανία απετέλεσε κινητήριο μοχλό και ήταν ένα από τα παραδείγματα της δυναμικής οικονομικής της ανάπτυξης. Το 1970 η συμμετοχή του κλάδου εξόρυξης στο σύνολο των εξαγωγών της χώρας ήταν της τάξης του 20,5%. Την τελευταία όμως 20ετία το ειδικό βάρος του κλάδου φαίνεται να φθίνει (ΥΠΕΘΟ 1999). Την ίδια στιγμή και στη δεκαετία του 90 η παραγωγικότητα της μεταλλευτικής δραστηριότητας απογειώνεται και σημειώνει κατακόρυφη αύξηση, εξαπλασιαζόμενη στη Β. Αμερική (Karmis & Barker 1998) και με την Ευρώπη να ακολουθεί σε ανάλογους ρυθμούς (Wagner 1999). Η κυρίαρχη αναγκαιότητα και σημασία της ύπαρξης μεταλλευτικής δραστηριότητας λοιπόν παραμένει και αποτελεί αναντικατάστατο και απαραίτητο υπόβαθρο για την παραγωγική δραστηριότητα, αλλά η κοινωνική της βαρύτητα και αποδοχή βαίνει διαρκώς μειούμενη. Σε μικρότερο βαθμό τη δεκαετία του 70, σε εντονότερο τη δεκαετία του 80 έρχεται να προστεθεί η περιβαλλοντική αφύπνιση των κοινωνιών με το ενδιαφέρον για τις επιπτώσεις των ανθρώπινων δραστηριοτήτων στο περιβάλλον, την απόδειξη από την επιστήμη σχετικών κινδύνων σε τοπική αλλά και σε παγκόσμια κλίμακα, την ανησυχία για την αλόγιστη χρήση φυσικών πόρων, την ανάγκη για την επίτευξη υψηλής στάθμης βιοτικού επιπέδου χωρίς την υποβάθμιση του περιβάλλοντος και τις εντατικοποιημένες μορφές οικονομικής ανάπτυξης, τη διασφάλιση του μέλλοντος και της ποιότητας ζωής των επερχόμενων γενεών. Στη διαμόρφωση και προβολή αυτής της αφύπνισης έπαιξε και παίζει κυρίαρχο ρόλο η ανάπτυξη μιας άλλης Βιομηχανίας, αυτής των ΜΜΕ. Η μεταλλευτική δραστηριότητα έφτασε να θεωρείται εν δυνάμει φυσική καταστροφή (Sengupta 1993).

Είναι δεδομένο ότι τα κάθε είδους ΜΜΕ παίζουν κυρίαρχο ρόλο στη διαμόρφωση της κοινής γνώμης για ένα πολύ μεγάλο αριθμό θεμάτων. Παράλληλα, η διαμόρφωση της κοινής γνώμης είναι ένα πολύ σημαντικό στοιχείο για τη χάραξη πολιτικών διαχείρισης των ορυκτών πόρων (και όχι μόνο), δεδομένου ότι η μαζική δραστηριοποίηση του πληθυσμού για την επίτευξη ή την αποτροπή της εφαρμογής συγκεκριμένων αποφάσεων του διοικητικού μηχανισμού μπορεί να αλλάξει άρδην την πορεία του αρχικού σχεδιασμού. Η αποδοχή του κοινού, από την άλλη, μπορεί να οδηγήσει στην αποτελεσματικότερη λειτουργία μιας σχετικής δραστηριότητας. Για το λόγο αυτό, και το γεγονός ότι δεν έχουν υπάρξει ανάλογες μελέτες, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η μελέτη της σχέσης των ΜΜΕ, στη συγκεκριμένη περίπτωση του έντυπου τύπου, με την Εξορυκτική – Μεταλλευτική - Μεταλλουργική Βιομηχανία μέσα από την ίδια την παρουσίαση της Βιομηχανίας, των θέσεων της, και κυρίως των δραστηριοτήτων της.

2 ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ

Για τον εντοπισμό των άρθρων χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό αρχείο του Ιδρύματος Δημοσιογραφίας Μπότση. Το αρχείο διερευνήθηκε με βάση τις κατηγορίες Πετρέλαιο, Λιγνίτης, Χρυσός, Μεταλλεύματα, Λατομεία, Μάρμαρα, Αδρανή Υλικά, Βωξίτης, Αλουμίνιο, Σκυρόδεμα, Τσιμέντο, Τσιμεντοβιομηχανίες και Λευκόλιθος. Με τον τρόπο αυτό εξαντλήθηκε σε πολύ μεγάλο βαθμό η αρθρογραφία σε πανελλαδικής κυκλοφορίας έντυπα. Ο εμπλουτισμός σε τοπικό επίπεδο έγινε, όπου ήταν δυνατό, από τοπικές πηγές. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των άρθρων δίνονται στους πίνακες 1, 2 και 3.

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Αρθρογραφία

Συνολικά εντοπίστηκαν 178 άρθρα. Τα αποτελέσματα αναλύονται και παρουσιάζονται με βάση την εμβέλεια του εντύπου που περιέχει το κάθε άρθρο, τη γεωγραφική κατανομή με βάση το θέμα

αναφοράς, την ύπαρξη συντάκτη και της ιδιότητάς του, την τεκμηρίωση και την ακρίβεια της πληροφορίας που παρατίθεται, καθώς και τη θεματολογία τους (Πιν.1 – 3).

Πίνακας 1. Γεωγραφική κατανομή της αρθρογραφίας σε θέματα της Εξορυκτικής – Μεταλλευτικής - Μεταλλουργικής Βιομηχανίας στην Ελλάδα.

	Άρθρα	Εμβέλεια		Αναφέρονται		
		Π	Τ	ΔΘ	ΔΕ	ΒΕ
Πετρέλαιο	43	43	0	2	20	26
	Άρθρα	Εμβέλεια		Αναφέρονται		
		Π	Τ	ΔΒΕ	ΛΕ	
Λιγνίτης	25	11	14	25	9	
	Άρθρα	Εμβέλεια		Αναφέρονται		
		Π	Τ	ΘΡ	ΜΚΧ	ΑΙΓ
Χρυσός / Μεταλλεύματα	39	23	16	25	14	3
	Άρθρα	Εμβέλεια		Αναφέρονται		
		Π	Τ	ΑΤΤ	ΒΕΘ	ΛΕ
Λατομεία / Μάρμαρα / Αδρανή Υλικά	40	34	6	28	25	16
	Άρθρα	Εμβέλεια		Αναφέρονται		
		Π	Τ	ΔΣΕ	ΛΕ	
Βωξίτης / Αλουμίνιο	14	14	0	14	9	
	Άρθρα	Εμβέλεια		Αναφέρονται		
		Π	Τ	ΑΤΤ	ΛΕ	
Σκυρόδεμα / Τσιμεντοβιομηχανίες	14	14	0	9	14	
	Άρθρα	Εμβέλεια		Αναφέρονται		
		Π	Τ	ΕΥΒ		
Λευκόλιθος	2	2	0	2		
	Άρθρα	Εμβέλεια		Αναφέρεται		
		Π	Τ	Σ		
Προβληματικές επιχειρήσεις	1	1	0	1		

Π: Πανελλήνια εμβέλεια, Τ: Τοπική εμβέλεια, ΔΘ: Διεθνή, ΔΕ: Δυτική Ελλάδα, ΒΕ: Βόρεια Ελλάδα, ΔΒΕ: Δυτική Βόρεια Ελλάδα (κύρια Πτολεμαΐδα, Κοζάνη), ΛΕ: Λοιπή Ελλάδα, ΘΡ: Θράκη, ΜΚΧ: Μακεδονία (κύρια Χαλκιδική), ΑΙΓ: Νησιά Αιγαίου (π.χ. Λέσβος, Μήλος), ΑΤΤ: Αττική, ΒΕΘ: Βόρεια Ελλάδα (κύρια νήσος Θάσος), ΔΣΕ: Δυτική Στερεά Ελλάδα, Βόρεια Ελλάδα (κύρια Πτολεμαΐδα, Κοζάνη), ΕΥΒ: Εύβοια, Σ: Σύνολο Ελλάδος.

Πίνακας 2. Κατανομή της αρθρογραφίας σε θέματα της Εξορυκτικής – Μεταλλευτικής - Μεταλλουργικής Βιομηχανίας στην Ελλάδα με βάση την ταυτότητα και την ιδιότητα των συντακτών, καθώς επίσης και τον τύπο των προβαλλόμενων επιχειρημάτων / πληροφοριών.

	ΕΝ	ΑΝ	ΕΠ	ΤΕ	ΜΤΕ	ΑΠ
Πετρέλαιο	28	15	1	18	18	6
Λιγνίτης	13	12	4	24	10	2
Χρυσός / Μεταλλεύματα	24	15	4	30	3	5
Λατομεία / Μάρμαρα / Αδρανή Υλικά	31	9	0	36	12	10
Βωξίτης / Αλουμίνιο	11	3	2	12	3	2
Σκυρόδεμα / Τσιμεντοβιομηχανίες	11	3	0	10	3	2
Λευκόλιθος	2	0	0	2	0	0
Προβληματικές επιχειρήσεις	2	2	0	0	0	0

ΕΝ: Ενυπόγραφα, ΑΝ: Ανυπόγραφα, ΕΠ: Συντάκτης επιστήμονας ή συνέντευξη με επιστήμονα, ΤΕ: Τεκμηριωμένα επιχειρήματα / επιστημονικές απόψεις, ΜΤΕ: Μη τεκμηριωμένα επιχειρήματα, ΑΠ: Ανακριβείς πληροφορίες.

Πίνακας 3. Κατανομή της αρθρογραφίας σε θέματα της Εξορυκτικής – Μεταλλευτικής - Μεταλλουργικής Βιομηχανίας στην Ελλάδα με βάση την καλυπτόμενη από το περιεχόμενο θεματολογία τους.

	Θετική άποψη		Αρνητική άποψη		Επιμέρους θέματα		
	Ο	Π	ΠΕ	ΟΚΓ	ΣΚΔ	ΜΠΕ	Ε
	Εφημερίδες Πανελλαδικής Εμβέλειας						
Πετρέλαιο	23	5	2	3	10+9	0	36
Λιγνίτης	10	1	4	3	4	3	10
Χρυσός / Μεταλλεύματα	9	6	5	5	9	1	19
Λατομεία / Μάρμαρα /Αδρανή Υλικά	9	6	19	3	23	5	24
Βωξίτης / Αλουμίνιο	10	1	4	3	4	1	12
Σκυρόδεμα / Τσιμεντοβιομηχανίες	6	5	3	2	9	2	7
Λευκόλιθος	0	0	0	2	2	0	1
Προβληματικές επιχειρήσεις	0	0	2	0	0	4	1
	Εφημερίδες Τοπικής Εμβέλειας						
Λιγνίτης	6	3	6	8	9	6	11
Χρυσός / Μεταλλεύματα	10	9	7	7	4	10	14
Λατομεία / Μάρμαρα / Αδρανή Υλικά	0	0	6	5	6	0	6

Ο: Οφέλη (εθνικά, οικονομικά, πολιτικά, θέσεις εργασίας κλπ), Π: Προβολή / δραστηριότητες εταιρείας, ΠΕ: Περιβαλλοντικές επιπτώσεις / προβλήματα, ΟΚΓ: Όχληση κοινής γνώμης, αντιδράσεις εργαζομένων, ατυχήματα, πολιτικές ευθύνες, ΣΚΔ: Σκάνδαλο οικονομικό ή άλλης φύσης όπως παράβαση νομοθεσίας, θέματα κοινοπραξίας, οικονομικές ζημίες, ελλιπής αποκατάσταση και προβλήματα με άλλες γειτονικές χώρες (πετρέλαιο-Τουρκία), ΜΠΕ: Μελέτη περιβαλλοντικών επιπτώσεων για εγκαταστάσεις εξόρυξης, επεξεργασίας και τεχνικές αποκατάστασης και αντιρύπανσης, Ε: Έρευνα, Νέα κοιτάσματα, Εκμεταλλευσιμότητα, Νομοθεσία, Θέματα ύπαρξης-κατάργησης εξορύξεων και εργοστασίων επεξεργασίας ορυκτών ή μεταλλευμάτων.

4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.1 Βωξίτης / Αλουμίνιο

Τα δεκατέσσερα άρθρα έχουν ως αναφορά τη Δυτική Στερεά Ελλάδα και τα περισσότερα θίγουν θετικά ή αρνητικά την παράμετρο «οικονομία» και μόνο τέσσερα ασχολούνται με το θέμα «περιβάλλον». Όμως, ακόμα και με αυτές τις λίγες αναφορές η παρουσίαση και η συνακόλουθη «φυσική καταστροφή» παρουσιάζεται σε ακραίο βαθμό. Το περιβάλλον φαίνεται να απασχολεί περισσότερο τον τύπο σε περιόδους ύφεσης και προβλημάτων των εταιρειών που δραστηριοποιούνται στο χώρο.

Η αρθρογραφία χρησιμοποιεί έντονα αγωνιώδεις τίτλους. Άλλα περιβαλλοντικά θέματα είναι η διάβρωση, η αισθητική του τοπίου και η μείωση των βοσκοτόπων. Για το τελευταίο δεν αναφέρονται εκτάσεις βοσκής, παραμένοντας ουσιαστικά ατεκμηρίωτο ως επιχείρημα. Στο θέμα αποκατάστασης δεν αναφέρεται τι προβλέπεται σε σχέση με την αποκατάσταση και ειδικά των παλαιών εκμεταλλεύσεων και τα πάντα «χρεώνονται» στην παρούσα δραστηριότητα. Χαρακτηρίζονται και κρίνονται ως «*αποκατάσταση χωρίς αποτέλεσμα*» οι όποιες προσπάθειες αποκατάστασης, αλλά δεν τίθεται το θέμα εάν πέρασε η επιστημονικά εφικτή χρονική διάρκεια για να κριθεί πραγματικά η αποκατάσταση εκ του αποτελέσματος. Η κρίση αφορά τον αρθρογράφο ο οποίος δεν δηλώνει κάποια επιστημονική ιδιότητα. Σε αυτή τη βάση παρουσιάζονται θέματα όπως «*η σχέση των λαθροκυνηγών με την εκμετάλλευση βωξίτη*», τίτλοι όπως «*Κραυγή SOS - Πεθαίνουν τα έλατα της Γκιώνας*», ακατανόητοι όροι όπως «*εντογεωλογική προσβολή*» συμπεράσματα όπως «*οι εμφανείς αρνητικές επιπτώσεις στην περιβαλλοντική ισορροπία του τοπίου*».

Ενίοτε δίνεται έμφαση στην οικονομική δυσχέρεια του κλάδου και υπάρχει αγωνία για την εκμετάλλευση του βωξίτη που θεωρείται ότι αποτελεί πολύ κερδοφόρο ορυκτό πόρο για τη χώρα μας.

Παρόλο που η συγκεκριμένη ορυκτή ύλη έχει εμφανή συνεισφορά στις εξαγωγικές δυνατότητες της χώρας, πράγμα ποι· γίνεται αντιληπτό και από τις τοπικές κοινωνίες, στην αρθρογραφία για το βωξίτη δεν υπάρχει χρυσή τομή: οικονομία και περιβάλλον είναι αντιφατικά και αντικρουόμενα. Η

διάσταση, ναι στην εκμετάλλευση του βωξίτη αφού υπάρχουν τεράστιες οικονομικές δυνατότητες ή όχι στην εκμετάλλευση του βωξίτη και την καταστροφή του περιβάλλοντος, παραμένει.

Ο βωξίτης είναι από εκείνες τις ορυκτές πρώτες ύλες που παλαιότερα προκάλεσε και πολιτικές διαφωνίες ανάμεσα στην εκάστοτε κυβέρνηση και αντιπολίτευση με πλήρη διάσταση απόψεων μεταξύ τους. Επίσης, παρόλη τη σύγχυση της εν λόγω αρθρογραφίας, παρουσιάζεται η πολυπλοκότητα συμφερόντων ελληνικών και ξένων επιχειρήσεων.

Είναι έντονη η χρήση εικόνας, αλλά παράλληλα είναι και έντονα χαρακτηριστική η απουσία υλικού που οι εταιρείες εξόρυξης παράγουν για να προάγουν προς τους κοινωνικούς εταίρους την περιβαλλοντική τους συνείδηση και την προσήλωση τους σε θέματα περιβαλλοντικής προστασίας.

4.2 Λευκόλιθος

Ο λευκόλιθος αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα σε ότι άφορά τη διαμόρφωση των τοπικών κοινωνιών που οικονομικά βασίζονταν στην παρουσία κάποιας συγκεκριμένης μεταλλευτικής - μεταλλουργικής δραστηριότητας και η οποία σταμάτησε τη λειτουργία της. Είναι χαρακτηριστικό ότι τα άρθρα είναι ελάχιστα και αυτά αναφέρονται στη Βόρειο Εύβοια και στα μεταλλεία λευκολίθου που έχουν σταματήσει τη λειτουργία τους. Η ανεργία αποτελεί το κύριο περιεχόμενο και το μήνυμα που αποσκοπείται να περάσει στην κοινή γνώμη. Προβάλλονται οι κραυγές απελπισίας ενός ολόκληρου τόπου με πολύ έντονο το στοιχείο του συναισθηματισμού και μια κοινωνία σχεδόν σε απόγνωση. Υπάρχει ξεκάθαρη πολιτική και κομματική προσέγγιση από τους αρθρογράφους. Τονίζεται ιδιαίτερα ότι η ύπαρξη εργοδοσίας είχε ενισχύσει την περιοχή οικονομικά, αλλά και πληθυσμιακά. Η κυρίαρχη παράμετρος που θίγεται είναι η οικονομία και όχι το περιβάλλον.

4.3 Λατομεία / Μάρμαρα / Αδρανή Υλικά

Είναι σαφές από τη διερεύνηση της αρθρογραφίας, ότι το θέμα «λατομείο» παραπέμπει κατά κανόνα σε άρθρα που αναφέρονται στην εκμετάλλευση μαρμάρου ή / και αδρανών υλικών. Έτσι, στην αρθρογραφία που διερευνήθηκε εντοπίστηκαν πολλά άρθρα που αναφέρονται σε θέματα λατομείων χωρίς να προσδιορίζονται συγκεκριμένα οι ορυκτοί πόροι που εξορύσσονται από αυτά, άρθρα που αναφέροντα μαζί σε λατομεία μαρμάρων και σε λατομεία αδρανών, άρθρα που αναφέρονται σε θέματα λατομεία μαρμάρων αλλά από το κείμενο και τα ονόματα εταιρειών συνάγεται ότι αναφέρονται και σε εξόρυξη αδρανών και το αντίθετο, και τέλος άρθρα που αναφέρονται την ίδια στιγμή σε διάφορες γεωγραφικές περιοχές.

Θα πρέπει να τονιστεί ιδιαίτερα, ότι το 1998 από τις 820 μονάδες της Ετήσιας Στατιστικής Έρευνας Ορυχείων (ΕΣΥΕ 2001), καταγράφονται 322 «λατομεία σκύρων και άμμου», 282 «λατομεία μαρμάρων και λοιπών λίθων για οικοδομικές χρήσεις», και 49 μονάδες για «εξόρυξη σχιστολίθου», δηλαδή το 80% σχεδόν του συνόλου. Αυτή η λατομική δραστηριότητα, συχνά, μικρού μεγέθους επιχειρήσεις, με ανάλογα περιορισμένη υποδομή και επιστημονική υποστήριξη, με εγκαταλειμμένους χώρους εξορύξεων, ενίοτε θεσμικά ανεξέλεγκτες, αποτελούν την κυρίαρχη εικόνα του κλάδου για τις τοπικές κοινωνίες. Το γεγονός αυτό διαμορφώνει σε μεγάλο βαθμό αρνητικά την κοινή γνώμη απέναντι σε οποιαδήποτε προσπάθεια εκμετάλλευσης, ιδιαίτερα σε σχέδια που βρίσκονται προς υλοποίηση.

4.3.1 *Μάρμαρο*

Από τις εικοσιοκτώ γεωγραφικές αναφορές της κατηγορίας στην Αττική εικοσιένα άρθρα έχουν σαφή αναφορά στα θέματα εκμετάλλευσης των μαρμάρων της Πεντέλης. Από τις εικοσιπέντε γεωγραφικές αναφορές στη Βόρεια Ελλάδα το κυρίαρχο θέμα είναι οι εκμεταλλεύσεις μαρμάρων στη Θάσο.

Ο τύπος φαίνεται να ασχολείται πολύ περισσότερο με τον τομέα αυτό σε σύγκριση με άλλους ορυκτούς πόρους. Εκμεταλλεύσεις μαρμάρου ή άλλων ορυκτών υλών κατάλληλων για ανάλογες χρήσεις βρίσκονται διάσπαρτες σε όλη τη χώρα, ενδιαφέρει πολλές τοπικές κοινωνίες και φαίνεται η Πεντέλη και η Θάσος να χρησιμοποιούνται ως παραδείγματα προς αποφυγή. Φυσικά, στην Πεντέλη η σύνδεση της εκμετάλλευσης του συγκεκριμένου υλικού με την έντονη αστική ανάπτυξη στην περιοχή και η αναπόφευκτη σύγκρουση, είναι ένα από εκείνα τα θέματα που προσελκύει ακόμα εντονότερα την κοινή γνώμη νομού Αττικής, όπου συγκεντρώνεται και το μεγαλύτερο μέρος του πληθυσμού της χώρας.

Από αυτά τα άρθρα τα εννέα αναφέρονται στο περιβάλλον (όχι πάντα αποκλειστικά) και τα υπόλοιπα σε οικονομικές και νομικές παραμέτρους. Τα περισσότερα άρθρα είχαν μεγάλη έκταση, η οποία δεν αντιστοιχούσε στην ουσιαστική τεκμηρίωση της σχέσης του συγκεκριμένου ορυκτού πόρου με το περιβάλλον και τις προοπτικές ανάπτυξης. Στα περισσότερα άρθρα θίγεται ως κυρίαρχο πρόβλημα η αλλοίωση της αισθητικής του τοπίου. Σε ένα μόνο όμως άρθρο αναφέρεται η οικολογική διάσταση και η βιοποικιλότητα. Σε πολύ λίγα άρθρα υπάρχουν αναφορές σε μελέτες περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Οι αναφορές στον όρο «αποκατάσταση» είναι πολύ συχνές, αλλά δεν φαίνεται να είναι αντιληπτό στον αρθρογράφο ή αναγκαίο να περιγραφεί το είδος και ο τρόπος αποκατάστασης. Η «δενδροφύτευση» είναι ο μοναδικός όρος που γενικά χρησιμοποιείται, χωρίς όμως επιστημονικό ή έστω τεχνικό υπόβαθρο. Η χρήση της εικόνας ως τεκμηρίωση με έντονα αρνητικό τρόπο είναι πολύ έντονη.

Σε πολλά άρθρα θίγεται η παρανομία σε σχέση με την υπερεκμετάλλευση του πόρου αυτού και την καταπάτηση δασικών εκτάσεων. Ως επίμαχο θέμα που προσελκύει άμεσα την περιέργεια της κοινής γνώμης χρησιμοποιείται η εμπλοκή δημοσίων προσώπων σε παρουσιαζόμενα «*σκάνδαλα*». Η «παρανομία» και τα «συμφέροντα» αποτελούν «κλασσικό θέμα» της αρθρογραφίας. Σε μερικές περιπτώσεις υπάρχει απευθείας κατηγορία δημόσιων προσώπων. Η αρθρογραφία φτάνει στο σημείο να σημειώνει την ανάγκη απόδοσης δικαιοσύνης με αναζήτηση υπευθύνων μέσα από ένα πλέγμα αστυνόμευσης και σκληρής τιμωρίας. Η στάση της Διοίκησης εξαίρεται μόνο για αυστηρά και απαγορευτικά μέτρα που πήρε, αλλά συχνότερα αμφισβητείται η εγκυρότητά της και η τήρηση των μέτρων που προβλέπει. Κατακρίνεται η ελαστικότητά της και κατηγορείται για σοβαρές παρανομίες.

Μόνο ένα άρθρο συζητεί τις πιθανές προσπάθειες για την επίτευξη μιας χρυσής τομής με «*Προστασία του περιβάλλοντος με ορθολογικές και επιστημονικές λύσεις, αλλά ταυτόχρονα και συνέχιση της οικονομικής δραστηριότητας, αναγκαία για την ανάπτυξη της εθνικής οικονομίας*».

4.3.2 *Αδρανή Υλικά*

Τα περισσότερα από τα επτά άρθρα, που θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι αφορούν κατά βάση τα αδρανή υλικά, ασχολούνται με νομοθετικές ρυθμίσεις και χαρακτηρίζονται από αυστηρή κατάκριση και πρόταση ακραίων λύσεων («λουκέτο») από τους αρθρογράφους οι οποίοι δεν είναι ειδικοί ούτε και έχουν σχετικό αντικείμενο με τη διαχείριση του συγκεκριμένου ορυκτού πόρου. Η στάση απέναντι στη Διοίκηση διαφαίνεται συχνά αντιφατική, αφού άλλοτε η δεύτερη εκθειάζεται για τη λήψη μέτρων και άλλοτε κατακρίνεται. Η σκανδαλολογία δε λείπει και από αυτόν το χώρο, όπου το κράτος εμφανίζεται ακόμα και να συνεργάζεται μυστικά, εθελοτυφλώντας με τη βιομηχανία. Σε ένα άρθρο παρατηρείται ο συνδυασμός με μία άλλου τύπου περιβαλλοντική καταστροφή (πυρκαγιά). Το γεγονός αυτό υπονοεί τη διάθεση του αρθρογράφου να παρουσιάσει ως εντονότερο το πρόβλημα που περιγράφει, οδηγώντας ουσιαστικά σε αποπροσανατολισμό. Τα άρθρα περιγράφουν μια διαρκώς συνεχόμενη σύγκρουση μεταξύ περιβάλλοντος και οικονομίας, ενώ χρησιμοποιούνται τίτλοι τελείως αρνητικοί στην εκμετάλλευση αδρανών υλικών «Η Αττική στα νύχια των λατόμων», «Ποιοι θησαυρίζουν από τα αδρανή υλικά;».

Περιγράφεται μια υπερβολική και ανεξήγητη ελαστικότητα της Πολιτείας, δίνονται «Σκανδαλώδεις αποκαλύψεις», εμπλέκονται προβληματικές επιχειρήσεις και η ιδέα της «Ληστρικής εκμετάλλευση» και η «Παρανομία» είναι παντού παρούσες.

Πουθενά δεν προκύπτει προσέγγιση να τεθεί το θέμα των αδρανών στη σωστή τους βάση και να βρεθούν ή να προταθούν λύσεις. Η νομοθεσία συχνά κατακρίνεται σχεδόν στο σύνολο της και εκθειάζονται ή προτείνονται αυστηρά αστυνομικά μέτρα.

Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι δεν συζητούνται με επιχειρήματα οι εν δυνάμει πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις της εκμετάλλευσης αδρανών όπως οπτική ρύπανση, θόρυβος, δονήσεις από ανατινάξεις, επιπτώσεις σε υπόγεια και επιφανειακά νερά, κάτι που αποδεικνύει ότι το ενδιαφέρον και υπόβαθρο των αρθρογράφων δεν είναι επιστημονικό.

4.4 Σκυρόδεμα / Τσιμεντοβιομηχανίες

Είναι δεδομένο ότι ο τομέας του τσιμέντου και σκυροδέματος είναι άμεσα συνδεδεμένος με τον τομέα των αδρανών υλικών και της απόληψης σχετικών υλικών για την παραγωγή του τσιμέντου. Οι εταιρείες του κλάδου κατά κανόνα διατηρούν τα δικά τους λατομεία. Τα προβλήματα που τυχόν

δημιουργούνται από τις σχετικές εκμεταλλεύσεις έχουν ήδη συζητηθεί παραπάνω. Έτσι, στην κατηγορία αυτή τα περισσότερα από τα δεκατέσσερα άρθρα που μελετήθηκαν ασχολούνται κύρια με οικονομικά θέματα και μόνο τρία με θέματα περιβάλλοντος. Τα άρθρα χαρακτηρίζονται από σχετικά μεγάλη έκταση και πρόκειται για άρθρα που περιγράφουν την επιχειρηματική επέκταση με στοιχεία και πίνακες, συγκρίσεις με την ισχύουσα κατάσταση στην Ευρώπη, προοπτικές αγορών και υπεροχή της Ελληνικής βιομηχανίας τόσο οικονομικά όσο και γεωγραφικά και την ανταγωνιστικότητα, με ιδιαίτερη έμφαση στο επίμαχο θέμα των συχνών συγκρούσεων στα πλαίσια του ανταγωνισμού. Οι διεκδικήσεις και οι επεκτάσεις των εταιρειών προβάλλονται ως οικονομικά σκάνδαλα. Υπάρχει μικρή ενασχόληση με το θέμα του περιβάλλοντος, αλλά συχνά όταν λαμβάνει χώρα γίνεται εύκολα υπερβολική. Ο τύπος επικεντρώνεται στην ανθρώπινη υγεία. Ενώ επιχειρείται η παρουσίαση απόψεων επώνυμων και έγκυρων επιστημόνων, δε λείπουν οι αντιφάσεις με δημοσίευση πολλών επιστημονικών ερευνών που έχουν αντίθετα αποτελέσματα. Με αυτή τη συνεχή προβολή επιστημονικών διαφωνιών είναι εύκολο να χαθεί η πίστη της κοινής γνώμης. Είναι ενδεικτική η αναφορά σε προβλήματα με «ραδιενέργεια» (χρησιμοποιείται και στο λιγνίτη) και τα οποία πολύ εύκολα προκαλούν το ενδιαφέρον, αλλά και τον τρόμο, στην κοινή γνώμη.

4.5 Χρυσός

Τα άρθρα που εξετάστηκαν αναφέρονται κύρια στις εξελίξεις εκμετάλλευσης χρυσού στη Θράκη και στη Χαλκιδική. Μερικές αναφορές στη Λέσβο και στη Μήλο είναι πάνω σε θέματα ερευνών για τον εντοπισμό κοιτασμάτων. Είναι φανερό ότι το ενδιαφέρον του τύπου ανεβαίνει, όταν υπάρχουν σχέδια εξόρυξης και δημιουργίας εγκαταστάσεων μεταλλουργίας όπως στις δύο πρώτες περιοχές. Όλα τα άρθρα έχουν ως κεντρικό άξονα το θέμα της έρευνας για ανεύρεση κοιτασμάτων, μέτρηση αποθεμάτων, δυνατότητες εκμετάλλευσης, τρόπους εξόρυξης και επεξεργασίας. Τα περισσότερα άρθρα είναι ενυπόγραφα, αλλά σε μία μόνο περίπτωση υπάρχει αρθρογραφία από κάποιον ειδικό επί του θέματος. Τα άρθρα καλύπτουν το φάσμα της οικονομικής, πολιτικής, κοινωνικής, τεχνικής και περιβαλλοντικής αρθρογραφίας. Ένας σημαντικός αριθμός από αυτά αναφέρεται στα θέματα περιβάλλοντος. Τα θέματα της «οικονομίας» είναι τα χαρακτηριζόμενα από τον τύπο ως «σκάνδαλα» ή παρανομίες που συνδέονται με την παραβίαση της νομοθεσίας ή «διαπλοκή συμφερόντων», ακόμα και σε διακρατικό επίπεδο. Σε αυτό εδώ το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι η παραβίαση της νομοθεσίας με όλες τις ανάλογες επιπτώσεις, δε βρίσκει ποτέ τα αίτιά της από τον αρθρογράφο και συχνά αποκτά πολιτική ή κομματική σημασία.

Υπάρχουν άρθρα στα οποία οι απόψεις του συντάκτη δε δίνονται ξεκάθαρα, αλλά υπονοούνται εμμέσως και διαφαίνονται από την παρουσίαση των θεμάτων που επεξεργάζεται με αποτέλεσμα να έχουμε πιο μεροληπτική ενημέρωση. Η στάση του αρθρογράφου εξαρτάται από τον αντικειμενικό σκοπό του άρθρου όπως οικονομική ενημέρωση, κοινωνικό ρεπορτάζ, αναφορές περιβαλλοντικής φύσης, πολιτικές των αρμόδιων φορέων και σε κάποιες περιπτώσεις επηρεάζεται από την ιδεολογική / κομματική γραμμή που εκφράζεται μέσω της εφημερίδας. Για παράδειγμα, ενδιαφέρον παρουσιάζει η αλλαγή στάσης ορισμένων εφημερίδων απέναντι στην εκμετάλλευση των χρυσοφόρων κοιτασμάτων που μπορεί χρονικά να συσχετίζεται με την αλλαγή κυβερνήσεων.

Υπάρχουν άρθρα που περιλαμβάνουν μελέτες ειδικών φορέων, ενώ παρατίθενται και τοποθετήσεις μεταλλευτικών εταιριών που φαίνεται να προσπαθούν να συμμετάσχουν στη διαμόρφωση της κοινής γνώμης. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν δημοσιεύματα του τοπικού κυρίως τύπου στα οποία αντιπαραβάλλονται οι ισχυρισμοί παραγόντων που τοποθετούνται υπέρ μιας σχεδιαζόμενης εκμετάλλευσης, με εκείνους των παραγόντων που φέρονται ενάντια σε αυτήν. Τέτοιου είδους αντιπαραβολές, πέραν του γεγονότος ότι συμβάλλουν στην πληρέστερη και πιο σφαιρική ενημέρωση του κοινού, εμφανίζονται επιπλέον περισσότερο αμερόληπτες και αντικειμενικές. Αντίθετα, υπάρχουν δημοσιεύματα που είτε παρουσιάζουν μονόπλευρα τις θέσεις της μιας ή της άλλης πλευράς, είτε παρουσιάζουν περισσότερες απόψεις με τρόπο όμως που να υπερισχύει η μία αισθητά. Οι κοινοπραξίες, η διεκδίκηση ιδιωτικοποιήσεων ή οικονομικά σφάλματα και αρνητικές επιπτώσεις συνδέονται με αδιαφάνεια και σκάνδαλα.

Στο θέμα περιβάλλον και επιπτώσεις υπάρχει εντονότερη ενασχόληση από τον τοπικό τύπο, ενώ σε εθνικό επίπεδο τα θέματα παρουσιάζονται περισσότερο σε πολιτική και οικονομική βάση. Τα άρθρα των τοπικών κυρίως εφημερίδων αναφέρονται σε μελέτες περιβαλλοντικών επιπτώσεων (ΜΠΕ), αλλά δεν φαίνεται να προβάλλουν μέσα από αυτές τον όποιο πιθανό σχεδιασμό για την ορ-

θολογική σχεδίαση της εκμετάλλευσης ή ακόμα και να αποδεχθούν συμπεράσματα που απορρέουν από επιστημονικά δεδομένα, ενώ οι αναφορές σε τεχνικές αντιρύπανσης υπάρχουν, αλλά όχι σε ικανοποιητικό επίπεδο. Ο «χρυσός» παρουσιάζεται και ως «*εφιάλτης*» και ταυτόχρονα ως μέσο μέγιστης ευημερίας.

4.6 Λιγνίτης

Σε πολλά άρθρα είναι έντονος ο αποπροσανατολισμός της κοινής γνώμης και η προβολή του φανατισμού και των ακραίων λύσεων που συχνά συνοδεύονται με αντιεπιστημονικές προσεγγίσεις. Οι τίτλοι των άρθρων είναι χαρακτηριστικά εναγώνιοι και απελπιστικοί Τα άρθρα συχνά κυριαρχούνται από δημοσιογραφική άποψη μόνο. Καταγράφονται προσωπικές απόψεις δημοσιογράφων, χωρίς την αποκάλυψη των στοιχείων που επικαλούνται. Ακόμη και η παράθεση στοιχείων επιστημονικών μελετών χαρακτηρίζονται από άστοχη δημοσιογραφική ερμηνεία και άγνοια της συνθετότητας των επιστημονικών αποτελεσμάτων. Παράλληλα διαμορφώνονται ιδέες παντελούς ανευθυνότητας της πολιτείας για την υγεία των πολιτών και επίσης άνισης κατά τόπους μεταχείρισης από την πολιτεία. Το πρόβλημα της υγείας είναι άμεσα συνδεόμενο με το περιβάλλον. Σε πολλές περιπτώσεις οι επιστήμονες που καλούνται να διατυπώσουν άποψη δε σχετίζονται με το αντικείμενο της οικονομίας ή του περιβάλλοντος, αλλά παράλληλα προβάλλεται η αβεβαιότητα των αντικρουόμενων επιστημονικών δεδομένων. Επιπλέον στοιχείο που προβάλλεται έντονα είναι οι επιπτώσεις από την «μεταφορά» κοινοτήτων και τα περιβαλλοντικά και οικονομικά προβλήματα που δημιουργούνται. Τα ζητήματα αυτά προβάλλουν μέσω των άρθρων μια έντονη κοινωνική διάσταση. Συχνά το μέσο τεκμηρίωσης είναι η εικόνα, από το οποίο όμως μέσο λείπουν οι όποιες προσπάθειες αποκατάστασης του περιβάλλοντος. Το γεγονός ότι η εκμετάλλευση λιγνίτη δίνει αρκετές θέσεις εργασίας στις περιοχές εξόρυξης δεν τονίζεται σε ιδιαίτερα μεγάλο βαθμό. Τα άρθρα που αναφέρονται σε ανάλογα πλεονεκτήματα είναι πολύ λίγα. Μόνο σε ένα άρθρο το πρόβλημα τίθεται σε ορθή βάση τονίζοντας ότι «Οι εισηγητές συνέκλιναν στην ανάγκη να στηριχθεί περαιτέρω η ηλεκτροπαραγωγή στο λιγνίτη που αποτελεί το φθηνότερο εγχώριο φυσικό πόρο. Η χρήση όμως, να γίνει με τέτοιο τρόπο ώστε αξιοποιώντας την τεχνική και επιστημονική έρευνα με όλα τα μέτρα σεβασμού στο περιβάλλον και στην αποκατάσταση των αποκαλυπτόμενων εδαφών».

4.7 Πετρέλαιο

Όλα τα άρθρα προέρχονται από εφημερίδες πανελλαδικής εμβέλειας, η πλειοψηφία τους είναι ενυπόγραφα και μοιράζονται σε θέματα που αφορούν τη Βόρεια και Δυτική Ελλάδα. Η Δυτική Ελλάδα καλύπτεται σε μεγάλο βαθμό μετά το 1994 και το 1997 εμφανίζονται πολλά άρθρα για τα «νέα κοιτάσματα» στην περιοχή.

Το Πετρέλαιο αντιμετωπίστηκε πάντα διαφορετικά από τους υπόλοιπους πόρους. Πολλά άρθρα αναφέρονται στην έρευνα, στον πιθανό εντοπισμό και στην ενημέρωση για την εκμεταλλευσιμότητα των κοιτασμάτων, προσδίδοντας και τονίζοντας τη θετική πλευρά της ύπαρξης εξορυκτικής πετρελαϊκής βιομηχανίας στην Ελλάδα. Το Πετρέλαιο, σε συνδυασμό με τις βλέψεις της γείτονας χώρας Τουρκίας, υπήρξε πάντα «εθνικό θέμα» για τον τύπο και συνδυάζεται με τις κατά καιρούς εντάσεις που εμφανίζονται μεταξύ των δύο κρατών, με κυρίαρχο παράδειγμα την περίοδο του Μαρτίου του 1987. Η τότε ένταση και η παρ' ολίγον σύρραξη (για πολλούς αναλυτές) φέρεται να σχετίζεται με τις έρευνες για κοιτάσματα πετρελαίου στο Αιγαίο και κατ' ουσία τις περιοχές ανατολικά της Θάσου.

Πολλά άρθρα επικεντρώνονται σε οικονομικά σκάνδαλα, θέματα δικαιωμάτων εκμετάλλευσης, παραβάσεων της νομοθεσίας και θέματα κοινοπραξιών. Η διατήρηση της συγκεκριμένης βιομηχανικής δραστηριότητας φαίνεται ότι αποτελούσε μείζον θέμα, σε ότι αφορά τις προσφερόμενες θέσεις εργασίες, σε μια περιοχή, της οποίας η ανάπτυξη βασίστηκε σε σημαντικό βαθμό και στην εξόρυξη Πετρελαίου. Στην αρθρογραφία αποτυπώνεται ο προβληματισμός για τη σταδιακή μείωση της παραγωγής, η προσπάθεια του 1995-1997 για την κατά το δυνατό παράταση της εκμετάλλευσης από τα κοιτάσματα του Βόρειου Πρίνου και η αποχώρηση τελικά της NAPC το 1998. Είναι χαρακτηριστικό ότι η πίεση για το μέλλον των θέσεων εργασίας έφερε το νόμο 2779/99 με τον οποίο επετεύχθη η επανεργοποίηση της εκμετάλλευσης υπό το νέο σχήμα Kavala Oil, η οποία με βάση τα δημοσιεύματα στηρίχθηκε και "πριμοδοτήθηκε" με διαφόρους τρόπους από την τότε κυβέρνηση για να αποφευχθεί η κοινωνική αναστάτωση στην περιοχή της Καβάλας.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι μόνο σε 2-3 άρθρα σε όλο αυτό το διάστημα τίθενται θέματα περιβαλλοντικών επιπτώσεων και εκφράζονται ανησυχίες για την προστασία του περιβάλλοντος και της αποκατάστασης μετά το πέρας της εκμετάλλευσης.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

ΕΣΥΕ. 2001. Ετήσια Στατιστική Έρευνα Ορυχείων (μεταλλείων – λατομείων – αλυκών). Έτη 1997, 1998. ΕΣΥΕ, Αθήνα, 70σ.

Καλιαμπάκος Δ. 2001. Περιβάλλον ΙΙ - Προστασία Περιβάλλοντος στη Μεταλλευτική Δραστηριότητα. ΕΜΠ, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών. 127σ.

ΣΜΕ. 2004. Έκθεση δραστηριοτήτων 2003. ΣΜΕ, Αθήνα, 31σ.

ΥΠΕΘΟ. 1999. Η Ελληνική Οικονομία. Γενική Διεύθυνση Οικονομικής Πολιτικής, Διεύθυνση Μακροοικονομικής Ανάλυσης. Αθήνα.

European Commission. 1997. European Minerals Yearbook. 2nd Edition. European Commission, 382p.

Industrial News and Research. 2002. Η Ελληνική Βιομηχανία 2000-2001. CD-ROM.

Karmis M. & Barker S. 1988. Looking forward: Some thoughts on mining's changing complexion. Proceedings of the 12th International Symposium of ICSOBA, Delphi, Greece, 27-41.

Sengupta M. 1993. Environmental impacts of mining. Lewis Publishers, USA, 512p.

Wagner H. 1999. How to address the crisis of mining engineering education in the western world. Mineral Resources Engineering, 8/4, 471-481.

ABSTRACT

THE MINING INDUSTRY OF GREECE AND THE PRESS

Kitsopoulos K., Giannoulis X. and Xaideutou E.

Department of Management of Environment and Natural Resources, University of Ioannina, G. Seferi 2, 301 00, Agrinio, kkitsopu@cc.uoi.gr

The present work in/estigates the ongoing development and the shaping of the relationship of the Mining Industry of Greece with the Press, mainly in national and in some cases in local environment too. The time span of this investigation covers the period form the mid 80's to the year 2000. The paper covers most of the main and traditional mining commodities of Greece. Following an introduction of the industry, the results of the assessment of 178 articles are presented for the commodities studied. The assessment was carried out in terms of the number of articles referred to each commodity, the coverage (national or local) by the publishing agent, usually a newspaper, the "geography" of the articles, the existence of an author signing each article or not and his/her speciallity, the positive or the negative attitude and the relevant image which is pictured by the article, the soundness and the /alidity of the information given, and the reference in other relevant issues such as the environment, financial and political matters, legislation etc.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΕΣ ΕΞΑΛΛΟΙΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΕΣ ΤΩΝ ΕΠΙΘΕΡΜΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΠΕΤΡΩΤΩΝ(Δ.ΘΡΑΚΗ,ΕΛΛΑΣ)

Κ. Μιχαήλ[1] και Δημήτρουλα Μ.[2]
[1]*ΙΓΜΕ, Μπρωκούμη 30, 67100 Ξάνθη,* conmichael@in.gr

[2] *ΙΓΜΕ, Μεσογείων 70, 115 27 Αθήνα, mdimitr@igme.gr*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο τεκτονικό βύθισμα των Πετρωτών αναπτύσσονται σημαντικές επιθερμικές ζώνες. Με βάση τα φιλοξενούντα πετρώματα και την ορυκτολογική σύσταση των εξαλλοιωμένων ζωνών οι επιθερμικές ζώνες μπορούν να διαχωριστούν στα παρακάτω επιθερμικά συστήματα:

Το επιθερμικό σύστημα του Περάματος

Το επιθερμικό σύστημα της Μαυροκορυφής

Το επιθερμικό σύστημα του Οδοντωτού

Οι υδροθερμικές ζώνες εξαλλοίωσης στην περιοχή Πετρωτών αναπτύσσονται μέσα σε ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα-επικλαστκούς ψαμμίτες, ανδεσιτικούς τόφφους (Πέραμα) υαλοκλαστίτες (Μαυροκορυφή) και ρυολιθικά πετρώματα (Οδοντωτό). Η πυριτική εξαλλοίωση σε (διάφορες μορφές) και η προχωρημένη αργιλική εξαλλοίωση είναι οι πιο διαδεδομένες και οι πιο σημαντικές για την περιοχή. Οι μεταλλοφορίες συναντώνται κύρια σε μορφή φλεβών και φλεβιδίων μέσα στην τεκτονισμένη πυριτική ζώνη ή μέσα στην υπεργενετική ζώνη σαν δευτερογενείς μεταλλοφορίες (επιθερμικό σύστημα Περάματος). Διάσπαρτη μεταλλοφορία έχει επίσης εντοπισθεί στις πυριτικές ζώνες περιοχής Οδοντωτού και Μαυροκορυφής.

Τα επιθερμικά συστήματα της περιοχής Πετρωτών, με βάση το γεωλογικό περιβάλλον, τον τύπο των υδροθερμικά εξαλλοιωμένων ζωνών (πυριτική και προχωρημένη αργιλική εξαλλοίωση), την ορυκτολογική σύσταση του μεταλλεύματος (εναργίτης – λουζονίτης), ταξινομούνται στα υψηλής θειικότητας επιθερμικά συστήματα.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα εργασία αναφέρεται σε μέρος των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από το πρόγραμμα έρευνας πρωτογενούς χρυσού του ΙΓΜΕ, το οποίο χρηματοδοτήθηκε από το Β΄ ΚΠΣ της Ευρωπαϊκής Ενωσης. Κύριος στόχος του προγράμματος ήταν ο εντοπισμός περιοχών ενδιαφέροντος για πρωτογενή χρυσό (διερεύνηση νέων κοιτασματολογικών τύπων) με ιδιαίτερη έμφαση στα επθερμικά συστήματα, δεδομένου ότι στο παρελθόν είχαν ανακαλυφθεί στην ευρύτερη περιοχή επιθερμικά κοιτάσματα χρυσού (περιοχή Κώνου, κοίτασμα Άγιος Δημήτριος και κοίτασμα Οχιά).

Στο παρελθόν η περιοχή των Πετρωτών υπήρξε αντικείμενο μελέτης από τους Παπαδόπουλο (1982), Frass et. al. (1990), Μιχαήλ (1993) Arikas et. al. (1998) Skarpelis (1999) και Voudouris et. al. (2001).

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

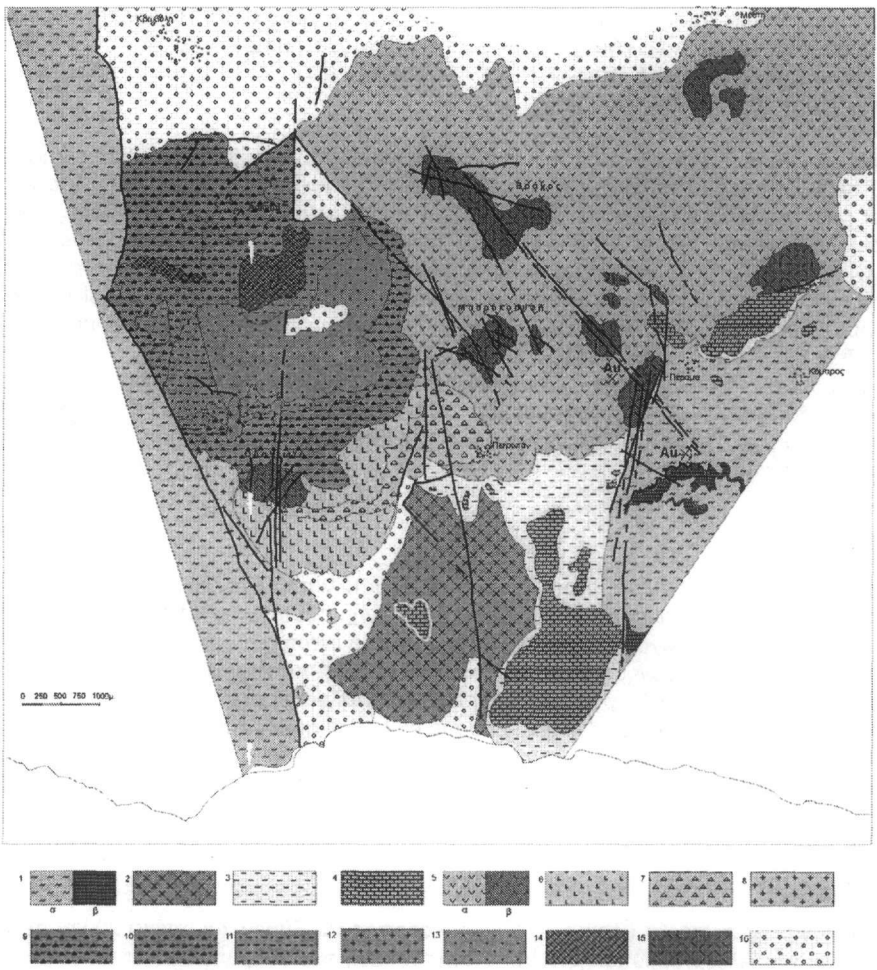
Η περιοχή έρευνας βρίσκεται στα όρια των Νομών Ροδόπης και Έβρου και απέχει 20 km περίπου από την πόλη της Αλεξανδρούπολης Η τριτογενής λεκάνη των Πετρωτών είναι μία από τις τρεις τεκτονικές λεκάνες της ευρύτερης περιοχής, της Θράκης με τις οποίες συνδέονται σημαντικά επιθερμικά συστήματα. Ο σχηματισμός των λεκανών είναι αποτέλεσμα των τεκτονικών κινήσεων που έλαβαν χώρα στην περιοχή του Βορείου Αιγαίου από το Ηώκαινο μέχρι το Μειόκαινο, λόγω της σύγκρουσης της αφρικανικής πλάκας με την ευρασιατική (Deway, et al.1973, Mckenzie, 1972). Η καταβύθιση της αφρικανικής πλάκας προκάλεσε στα ενεργά ηπειρωτικά περιθώρια την εκδήλω-

ση έντονης ηφαιστειακής δράσης, που εξελίχθηκε σε τρεις κύριες φάσεις (Μιχαήλ Κ. 1988, Μιχαήλ Κ. 1993):

- Παλαιότερη φάση, με ηφαιστειακά και πυροκλαστικά πετρώματα ενδιάμεσης σύστασης και Ηωκαινικής ηλικίας
- Νεότερη φάση, με ηφαιστειακά και πυροκλαστικά πετρώματα ενδιάμεσης και όξινης σύστασης ηλικίας Κατώτερο – Μέσο Ολιγόκαινο μέχρι το Μειόκαινο. Τα πετρώματα αυτά συνοδεύονται από υποηφαιστειακά και πλουτώνια σώματα.
- Η τελευταία ηφαιστειακή δραστηριότητα εκδηλώνεται στο Πλειόκαινο με όξινα ιγκνιμβριτικά πετρώματα.

Στο τεκτονικό βύθισμα των Πετρωτών, με βάση τον τύπο των εξαλλοιώσεων, που παρατηρούνται στη περιοχή, διακρίνονται τρία επιμέρους επιθερμικά συστήματα και συγκεκριμένα (Σχ. 1).

- στο Πέραμα
- στη Μαυροκορυφή
- στον Οδοντωτό



1.Ενότητα Μάκρης α.πρασινοσχιστόλιθοι Και β.ανθρακικά πετρώματα.2.Γάβρος. 3.Βασική Κλαστική σειρά. 4.Βιοκλαστικοί Νουμμουλιτικοί ασβεστόλιθοι. 5 α.Αδρομερείς τόφφοι,εκχύσεις και ηφαιστειακά λατυποπαγή ανδεσιτικής,βασαλτικής ανδεσιτικής σύστασης. 5 β. Ανδεσίτες σε μορφή δόμων. 6. Λιθικοί,αδρομερείς,λαπιλικοί,κρυσταλλοκλαστικοί,ιαλώδεις,κισηρώδεις,σφαιρολιθικοί και ηγνιμπριτικοί τόφφοι. Λατυποπαγές Πυροκλαστική breccia (μη συγκολλημένοι αδρομερείς τόφφοι). 8. Ρυόλιθοι σε μορφή δόμων. 9. Ιγνιμπριτικοί τόφφοι. 10. Δακίτες. 11. Τραχείτες (πλούσιοι σε Κ δακίτες). 12. Λατίτες (δικισδυτικοί). 13. Λατίτες (Τόφφοι) 14. Υπερκαλιούχοι λατίτες. 15.Επιθερμικές Ζώνες 16. Νεογενή.

Σχ. 1. Γεωλογικός χάρτης, κλ. 1:25.000 περιοχής Πετρωτών (Μιχαήλ Κ. 2002)

3 ΤΑ ΕΠΙΘΕΡΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

3.1 Το Επιθερμικό σύστημα του Περάματος

Γεωλογία: Το επιθερμικό σύστημα του Περάματος βρίσκεται στο ανατολικό – νοτιοανατολικό τμήμα του τεκτονικού βυθίσματος των Πετρωτών και αναπτύσσεται στην επαφή των Τριτογενών σχηματισμών με τα μεταμορφωμένα πετρώματα της Ενότητας Μάκρης. Στην ίδια περιοχή ανακαλύφθηκε το 1995 από την εταιρία «Χρυσορυχεία Θράκης» το κοίτασμα χρυσού στο «Λόφο Περάματος» (McAlister et al. 1999, Lescuyer et. al 2003).

Η περιοχή του Περάματος δομείται γεωλογικά από:

- επικλαστικά πετρώματα και ηφαιστειοκλαστικούς ψαμμίτες
- κλαστικούς ασβεστόλιθους και κισσηρώδεις λαπιλλικούς τόφφους (νότια)
- υαλοκλαστίτες και κρυσταλλοκλαστικούς τόφφους (δυτικά)

Σύμφωνα με τους M.C. Alister et al. (1999) οι ηφαιστειοκλαστικοί ψαμμίτες έχουν πάχος που φτάνει τα 130 μ και σχηματίστηκαν σε αβαθές περιβάλλον. (Επεξεργασία ιζημάτων αιώρησης από αβαθή ρεύματα).

Η Ενότητα Μάκρης αποτελείται από μεταμορφωμένα πετρώματα πρασινοσχιστολιθικής φάσης (πρασινοσχιστόλιθοι και ανθρακικά πετρώματα) και Μεσοζωϊκής ηλικίας (Παπαδόπουλος 1982).

Εξαλλοιώσεις: Στην περιοχή του Περάματος εντοπίζονται δύο τύποι υδρθερμικής εξαλλοίωσης: Η πυριτική και η αργιλική εξαλλοίωση.

Η πυριτική εξαλλοίωση που εντοπίζεται στην περιοχή του Περάματος, εμφανίζεται με δύο μορφές: την κρυσταλλική πυριτική εξαλλοίωση και την οπαλιούχα. Στη κρυσταλλική πυριτική εξαλλοίωση το SiO_2 εμφανίζεται με τη μορφή κρυσταλλικού χαλαζία, που είναι λεπτοκρυσταλλικός, αδροκρυσταλλικός ή αδροκρυσταλλικός και ζωνώδης. Η κρυσταλλική πυριτική εξαλλοίωση αναπτύσσεται στο «Λόφο Περάματος» και σχηματίζει "silica cap". (Σχ 2). Το " silica cap " διασχίζεται από μεταλλοφόρες χαλαζιακές φλέβες στις οποίες το SiO_2 εμφανίζεται με κολλοειδείς-φλοιώδεις και σπογγώδεις μορφές (Σχ. 3). Στην περιοχή του Περάματος το άμορφο πυριτικό υλικό είναι ελάχιστο.

Η οπαλιούχα πυριτική εξαλλοίωση αναπτύσσεται στο «Βράχο Περάματος» και σχηματίζει οπαλιούχο – χαλκηδονοειδές κάλυμμα με τη μορφή «sinter» (Σχ. 4 και 5) . Περιφερειακά του "sinter " παρατηρούνται μικροφλεβίδια με αλουνίτη ή με αργιλικά ορυκτά (αλλοϋσίτη).

Σε ότι αφορά την αργιλική εξαλλοίωση αυτή αποτελείται από χαλαζία, καολίνη, σερικίτη **και** εντοπίζεται στο Λόφο Περάματος και αναπτύσσεται κάτω από πυριτικές ζώνες. Σε αυτό τον τύπο εξαλλοίωσης εντοπίζονται μεταλλοφόρες χαλαζιακές φλέβες και φλεβίδια με βαρύτη.

Τεκτονική - Μεταλλοφορίες: Στο τεκτονικό βύθισμα των Πετρωτών, την κύρια τεκτονική δομή αποτελεί η επαφή των μεταμορφωμένων σχηματισμών της Ενότητας Μάκρης με τους τριτογενείς ηφαιστίτες. Η τεκτονική επαφή έχει διεύθυνση 30° και χαρακτηρίζεται από οριζόντιες γραμμώσεις και αριστερόστροφη κίνηση. Η κατακόρυφη μετατόπιση είναι περίπου 200 μ (M. Mc Alister 1999). Πέραν αυτού, πολύ σημαντική τεκτονική δομή αποτελούν οι δύο μεγάλες επιθερμικές ζώνες, με διευθύνσεις Β – Ν έως 10° και ΒΔ (320-340°) αντίστοιχα. Οι δύο ζώνες διασταυρώνονται στο Λόφο Περάματος με αποτέλεσμα τη δημιουργία του επιθερμικού κοιτάσματος. Μια άλλη τεκτονική δομή αποτελούν οι χαλαζιακές φλέβες με διεύθυνση ΒΔ και ΒΒΑ . Το κοίτασμα του Περάματος έχει μήκος 700 μ και πλάτος 300 μ. και τα αποθέματα ανέρχονται σε 11.2 εκ. τόνους. Η περιεκτικότητα σε Au είναι 3,8 gr/t και σε Ag 8,5 gr/t με cut off Au 1.3 gr/t. (Mc Alister et. al. 1999). Ο χρυσός συναντάται με τη μορφή διάσπαρτων μικροσκοπικών κόκκων στο φλεβικό χαλαζία ή συνδέεται με τα σιδηροξείδια στο οξειδωμένο τμήμα του κοιτάσματος. Οι χαλαζιακές φλέβες που φιλοξενούν το χρυσό έχουν πάχος από 10-20 εκ. μέχρι και 2 μ και είναι σχεδόν παράλληλες με την ΒΔ επιθερμική ζώνη.

Ο χαλαζίας των επιθερμικών φλεβών εμφανίζει τυπικούς επιθερμικούς ιστούς, όπως είναι οι πρωτογενείς κολλοειδείς ιστοί, (crustiform – colloform textures), οι ιστοί με τη μορφή κτένας (comb textures) και οι ζωνώδεις κρύσταλλοι (zoned crystals, Σχ. 6 και 7) . Από τους ιστούς αντικατάστασης κυριαρχούν οι λεπιώδεις - δικτυωτοί ιστοί (lattice – bladed textures) και το σπογγώδες SiO_2. Το σπογγώδες πυρίτιο πιθανώς οφείλεται στη διάβρωση πρωτογενών ορυκτών λόγω επίδρασης όξινων διαλυμάτων.

Ο χρυσός στο βάθος συνδέεται άμεσα με τα πρωτογενή θειούχα ορυκτά και βρίσκεται με υπομικροσκοπική μορφή στον σιδηροπυρίτη και με τη μορφή τελλουριδίων Au-Ag.

Στη θειούχα μεταλλοφορία συμμετέχουν επίσης εναργίτης, σταννίτης και σφαλερίτης(McAlister et. al 1999). Η ύπαρξη φλεβιδίων με εναργίτη – βορνίτη-λουζονίτη είναι καθοριστικό στοιχείο για την ταξινόμηση των μεταλλοφοριών σε υψηλής θειϊκότητας επιθερμικό σύστημα (Lescuyer et al 2003).

Χημικοί προσδιορισμοί χρυσού που έγιναν με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα σε εργαστήριο του ΙΓΜΕ σε 27 αντιπροσωπευτικά δείγματα υλικού από τις χαλαζιακές φλέβες, έδειξαν περιεκτικότητες σε Au 1-27,5 gr/t με μέση περιεκτικότητα 4gr/t. Υψηλές περιεκτικότητες παρουσιάζουν το Ba (0,6 –1%) και το Sr (400 – 750 ppm) αλλά και ο Pb (> 0,5%) το Te (68-833 ppm) και το Se (> 146 ppm) σε ορισμένα δείγματα. Ανωμαλία στις τιμές εμφανίζουν επίσης το As(> 0,5%) το Sb (5-70ppm) και το Mo (10-46 ppm). Ο Cu έχει χαμηλές τιμές (10-44ppm) και φαίνεται να συνδέεται με το Mo. Οι προσδιορισμοί του Ba, Sr, Pb, Te, Se, As, Sb, και Mo έγιναν με τη μέθοδο "Multi Acid" ICP, στα εργαστήρια της OMAC στην Ιρλανδία.

3.2 Το επιθερμικο Σύστημα της Μαυροκορυφής

Γεωλογία: Το επιθερμικό σύστημα της Μαυροκορυφής βρίσκεται δυτικά του Περάματος και σε κέντρο του τεκτονικού βυθίσματος Πετρωτών (Σχ. 1). Έχει έκταση 600 Χ 600 μ. και περιβάλλεται από ανδεσιτικούς τόφφους. Η στενή περιοχή της Μαυροκορυφής δομείται από υαλοκλαστίτες, κρυσταλλοκλαστικούς τόφφους και υαλοποιημένα ηφαιστειακά πετρώματα με πορφυριτικό ιστό και μικροκρυσταλλική κύρια μάζα. Σε αυτά τα πετρώματα οι φαινοκρύσταλλοι έχουν μετατραπεί σε ύαλο. Η κύρια ορυκτολογική τους σύσταση είναι οπάλιος, τριδυμίτης, χαλαζίας και καολίνης.

Εξαλλοιώσεις: Στο επιθερμικό σύστημα της Μαυροκορυφής διακρίνονται δύο τύποι εξαλλοίωσης. Η πυριτική (οπαλιτίωση) και η προχωρημένη αργιλική. Η πυριτική εξαλλοίωση έχει προσβάλλει τους αρχικούς ηφαιστίτες και έχει προκαλέσει υαλοποίηση των πρωτογενών ορυκτών . Χαρακτηριστικά ορυκτά των υαλοποιημένων πετρωμάτων είναι ο οπάλιος και ο τριδυμίτης +/- αλουνίτης και σιδηροπυρίτης. Η προχωρημένη αργιλική εξαλλοίωση αναπτύσσεται περιφερειακά της πυριτικής, με χαρακτηριστικά ορυκτά τον καολίνη +/- αλουνίτη, οπάλιο, τριδυμίτη και χαλαζία.

Τεκτονική - Μεταλλοφορίες: Τα ρήγματα με ΒΔ διεύθυνση αποτελούν την κύρια τεκτονική δομή και είναι αυτά με τα οποία συνδέονται κατ΄ εξοχήν οι μεταλλοφορίες. Τα ρήγματα αυτά έχουν διάφορες διευθύνσεις (340°, 320°, 310°) και μεγάλες κλίσεις προς τα ΒΑ ή ΒΔ. Λιγότερο συχνά και με μικρότερη ένταση απαντούν ρήγματα διεύθυνση Β-Ν και ΒΑ (60°). Η συστηματική δειγματοληψία από τις διάφορες ζώνες εξαλλοίωσης και από τις ρηξιγενείς ζώνες – ιδιαίτερα αυτές με ΒΔ διεύθυνση – έδειξαν χαμηλές περιεκτικότητες σε Au (<0,3 gr/t). Στις βορειοδυτικές ζώνες μαζί με το σιδηροπυρίτη και μαρκασίτη εντοπίζονται και μικροί κόκκο λουρονίτη (Βουδούρης και Σκαρπέλης 1998).

Σύμφωνα με τους παραπάνω συγγραφείς η μεταλλοφορία αποτελείται από ακανόνιστες συγκεντρώσεις θειούχων και θειοαλάτων. Εκτός των παραπάνω ορυτών, αναφέροντας επίσης τετραεδρίτης και σφαλερίτης.

3.3 Το επιθερμικό σύστημα του Οδοντωτού

Γεωλογία: Το επιθερμικό σύστημα του Οδοντωτού βρίσκεται στο δυτικό – νοτιοδυτικό τμήμα του τεκτονικού βυθίσματος των Πετρωτών και αναπτύσσεται μέσα σε όξινους ηφαιστειακούς σχηματισμούς (Σχ. 1). Η έντονη εκρηξιγενής ηφαιστειότητα που έπληξε την περιοχή δημιούργησε μεγάλη ποικιλία πυροκλαστικών πετρωμάτων, η υφή των οποίων υποδηλώνει τήγμα πλούσιο σε πτητικά συστατικά, που διέφυγαν βίαια κατά την έκρηξη. Με βάση το μέγεθος και το σχήμα και το είδος των ηφαιστειακών θραυσμάτων στα δείγματα που μελετήθηκαν, καθώς και με το αν ήταν ασύνδετα ή συμπαγή, διακρίνονται οι παρακάτω τύποι με βάση τους Schmid, (1981) και Meyer-Marsilius, (1986) : Τέφρα (ασύνδετο πυροκλαστικό λατυποπαγές βομβών, λατυπών, λιθαριών και σποδού, Σχ. 8), λαπιλλικοί τόφφοι (λιθικοί, κρυσταλλικοί, υελώδεις - welded lapilli tuffs, Σχ. 9), κισσηρώδεις, πολύμικτοι η/ και στρωμένοι τόφφοι, (flow banded pumice tuff and ignibrite.

Εξαλλοιώσεις: Στη περιοχή του Οδοντωτού διακρίνονται τέσσερις τύποι εξαλλοίωσης: 1) Πυριτική εξαλλοίωση 2) Εξαλλοίωση με αλουνίτη (λατυποπαγές) 3) Προχωρημένη αργιλική εξαλλοίωση

και 4) Εξαλλοίωση σερικίτη (± ανθρακικά). Η πυριτική εξαλλοίωση παρουσιάζει τη μορφή "silica cap", και διακρίνεται σε συμπαγή και σπογγώδη μορφή ("vuggy ή spogy silica"). Και στις δύο περιπτώσεις το πέτρωμα αποτελείται αποκλειστικά από λεπτοκρυσταλλικό χαλαζία, ο οποίος είναι συνήθως στρωματώδης και συνοδεύεται από αιματίτη. Η εξαλλοίωση με αλουνίτη (αλουνιτικό λατυποπαγές) έχει επηρεάσει κυρίως τους κρυσταλλικούς και υαλώδεις τόφφους και λατυποποιημένες περιοχές μέσα στην πυριτική ζώνη. Ο αλουνίτης αναπτύσσεται συνήθως σε μικρά έγκοιλα ή αντικαθιστά προϋπάρχοντα ορυκτά (Σχ. 10) . Στη ζώνη του αλουνίτη σημαντική ανάπτυξη παρουσιάζουν και τα σιδηροξείδια. Στην περιφέρεια της πυριτικής και της αλουνιτικής ζώνης αναπτύσσεται η ζώνη της προχωρημένης αργιλικής εξαλλοίωσης, όπου εντοπίστηκαν οπάλιος, χαλαζίας, καολινίτης ± μοντμοριλλονίτης, χριστοβαλίτης, αιματίτης και γκαιτίτης. Τις προαναφερθείσες ζώνες εξαλλοίωσης επικαλύπτει η ζώνη εξαλλοίωσης με σερικίτη (± ανθρακικά ορυκτά), η οποία αναπτύσσεται κυρίως στους ρυολιθικούς δόμους.

Τεκτονική - Μεταλλοφορίες: Κύρια δομή στην περιοχή αποτελεί το δυτικό κύριο ρήγμα (lineament), με διεύθυνση 340° – 345° και κλίση δυτική, το οποίο ελέγχει την ανάπτυξη του τεκτονικού βυθίσματος των Πετρωτών και των όξινων υποηφαιστειακών πετρωμάτων. Στην περιοχή του Οδοντωτού, όπως και στην περιοχή του Περάματος, επικρατούν οι ρηξιγενείς ζώνες με διεύθυνση ΒΝ και κλίσεις κάθετες έως 60° / δυτικά. Οι ρηξιγενείς ζώνες με ΒΔ διεύθυνση (340° και κλίση 65-90° ανατολικά ή δυτικά) είναι περιορισμένες. Μεγαλύτερη ανάπτυξη φαίνεται να έχουν οι ρηξιγενείς ζώνες με ΒΑ διεύθυνση (35°), οι οποίες διασταυρώνονται με τις προαναφερθείσες ζώνες.

Ο χρυσός στην περιοχή του Οδοντωτού, όπως και στο Πέραμα (Σχ.11), έχει εντοπισθεί μέσα σε χαλαζία της πυριτικής ζώνης, που αναπτύσσεται σε όξινους λαπιλικούς τόφφους. Στο ίδιο πέτρωμα εκτός του χαλαζία συναντώνται αλουνίτης, χριστοβαλίτης και αιματίτης. Γενικά οι περιεκτικότητες του χρυσού στα πετρώματα της περιοχής του Οδοντωτού είναι πολύ χαμηλές (<0,5 ppm Au).

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Στο τεκτονικό βύθισμα των Πετρωτών εντοπίζονται υδροθερμικές εξαλλοιώσεις οι οποίες φιλοξενούν χρυσό. Με βάση τα φιλοξενούντα πετρώματα και τις ορυκτολογικές παραγενέσεις που επικρατούν στις ζώνες εξαλλοίωσης διακρίνονται τρία επιμέρους επιθερμικά συστήματα που είναι: 1. Του Περάματος 2. Της Μαυροκορυφής και 3. Του Οδοντωτού.
2. Τα πετρώματα που έχουν υποστεί εξαλλοίωση είναι κυρίως επικλαστικοί ψαμμίτες και πυροκλαστικά διαφόρων τύπων, ενδιάμεσης και όξινης σύστασης.
3. Οι κύριοι τύποι εξαλλοίωσης είναι η πυριτική και η αργιλική. Με μικρότερη ένταση συνυπάρχουν η αλουνιτική εξαλλοίωση και η εξαλλοίωση σε μοσχοβίτη - σερικίτη (± ανθρακικά ορυκτά), η οποία επικαλύπτει τις προηγούμενες.
4. Η πυριτική εξαλλοίωση εμφανίζεται συχνά με τη μορφή " silica cap " και " sinter ". Το SiO_2 σχηματίζει κρυσταλλικό χαλαζία, αδρόκοκκο (με ή χωρίς ζώνωση) και λεπτόκοκκο καθώς και οπάλιο. Στις χαλαζιακές φλέβες παρατηρούνται κολλοειδείς και σπογγώδες ιστοί.
5. Ο χρυσός στο επιθερμικό σύστημα του Περάματος είναι υπομικροσκοπικός, διάσπαρτος και φιλοξενείται στο φλεβικό χαλαζία και στα οξειδωμένα τμήματα του κοιτάσματος. Στο βάθος συνδέεται με τα θειούχα, κυρίως με τον σιδηροπυρίτη και τα τελουρίδια χρυσού – αργύρου.
6. Τα επιθερμικά συστήματα του Οδοντωτού και της Μαυροκορυφής εμφανίζουν χαμηλές περιεκτικότητες σε χρυσό και χρειάζονται περαιτέρω διερεύνηση με σκοπό την μελέτη των κατώτερων τμημάτων του επιθερμικού συστήματος και τον πιθανό εντοπισμό μεγαλύτερων συγκεντρώσεων χρυσού στο βάθος.
7. Με βάση τους χαρακτηριστικούς τύπους εξαλλοίωσης και χαρακτηριστικά ορυκτά του μεταλλεύματος (εναργίτης) τα επιθερμικά συστήματα της περιοχής Πετρωτών ταξινομούνται ως υψηλής θειϊκότητας συστήματα.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Arikas K. and Voudouris P., 1998. Hdrothermal alterations and mineralizations of magmatic rocks in the South eastern Rhodope massif . Acta vulcanologica, 10, 353, - 365.

Βουδούρης, Π., & Σκαρπέλης, Ν.,1998. Μεταλλοφορίες επιθερμικού χρυσού-αργύρου, στις περιοχές Περάματος και Λήμνου. Δελτ. Ελλην. Γεωλ. Εταιρίας, τομ. XXXII/3, 125-135.

Μιχαήλ, Κ., Παπαδόπουλος, Π., Μάραντος, Ι., Ευαγγέλου, Ε., 1988. Επιθερμικές μεταλλοφορίες χρυσού στην περιοχή του Κώνου, Αν. Ροδόπης. Εσωτερική έκθεση ΙΓΜΕ.

Μιχαήλ, Κ., 1993. Γεωλογία και Γεωχημεία του επιθερμικού κοιτάσματος χρυσού, περιοχής Κώνου. Εσωτερική έκθεση ΙΓΜΕ.

Μιχαήλ, Κ., Παπαδόπουλος, Π., 1994. Κοιτασματολογική Έρευνα στην ευρύτερη περιοχή Κώνου (Περιοχή Ν. Σάντα, Δαρμένη, Σκάλωμα, Άγρα, Σκιάδα). *Εσωτερική έκθεση ΙΓΜΕ.*

Μιχαήλ, Κ. 2001. Κοιτασματολογικοί τύποι πρωτογενούς χρυσού στη Θράκη και προοπτικές. Πρακτικά ημερίδας – Ξάνθη – 14-11-2002, 50 χρόνια ΕΓΕ.

Παπαδόπουλος Π., 1982 Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδος, Φύλλο Μαρώνεια κλίμακα 1:50.000 ΙΓΜΕ ΑΘΗΝΑ

Deway, S.E., Pittman III, W.C., Ryan, W.B.F. and Bonnin, J., 1973. Plate tectonic evolution of the Alpine system. *Geol. Soc. Am. Bull., 84.*

Frass, A., Hegewald, S., Kloos, R. M., Tesch, C. and Arikas K. 1990. The geology of the graben of Petrota (Thrace, NE Greece). Geol. Rhodopica, 2, 50 – 63.

Lescuyer, S.L., Bailly L., Cassard, A.L.W., Piantone P., 2003. Sediment-hosted gold in South-eastern Europe: The epithermal deposit of Perama, Thrace, Greece. *In Mineral Exploration and Sustainable Development, Eliopoulos et. Al. (eds). Vol. 1.* 499-502.

Mackenzie D., 1972. Active tectonics of Mediterranean regio. *Geophys. J. R. Astron. Soc., 30,* 109-185.

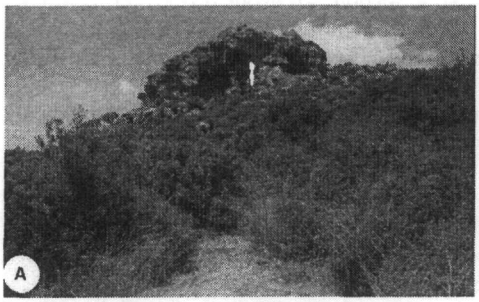
McAlister, M., Hammond M.J., Normand D., Kampasakalis M., 1999. Disovery case history for the Perama Hill Gold deposit, Greece. *Conference Proceedings, New generation Gold Mines '99, 22-23 November 1999, Perth, Western Australia.*

Meyer-Marsilius, H.J., 1986. Die moderne Nomenklatur der Pyroklastischen Ablagerungen. Aufschluss, 37, 101-108.

Scarpelis, N., 1999. Exploration for erithermal gold in SW Thrace, Greece : New target areas, In : Mineral deposits : Processes to Processing (ed : C. I. Stanley et al.) 589 – 592.

Schmid, R., 1981. Descriptive Nomenclature and Classification of Pyroclastic Deposits and Fragments. Recommendations of the IUGS Subcommission on the Systematic of Igneous Rocks. *Geol. Rundsch., 70, H. 2,* 794-799.

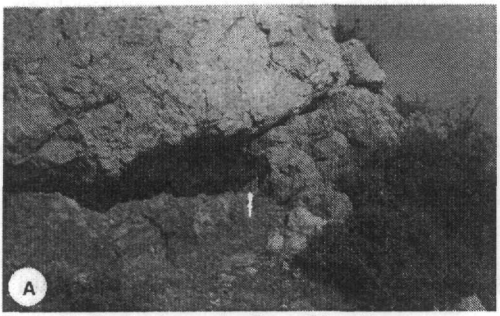
Voudouris P., Melfos V., Vavelidis, M., Arikas, K., 2003 Genetic relation between the Tertiary Porhyry Cu (±mo) and the epithermal Au (± Ag) deposits in the Rhodope metallogenic province, Thrace region, North ern Greece. In : Mineral Exploration and sustainable Development. Eds : Eliopoulos et al. 541 – 544.



Σχήμα 2. Πυριτικό καπέλο (Silica Cap) στο Λόφο Περάματος.



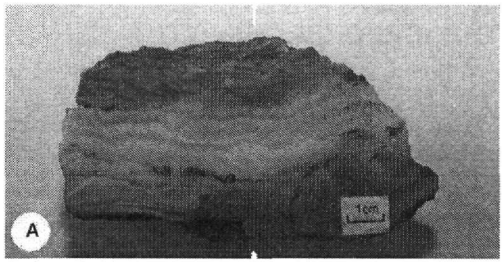
Σχήμα 3. Χαλαζιακή φλέβα στο Πέραμα. SiO_2 με κολλοειδείς και φλοιώδεις μορφές.



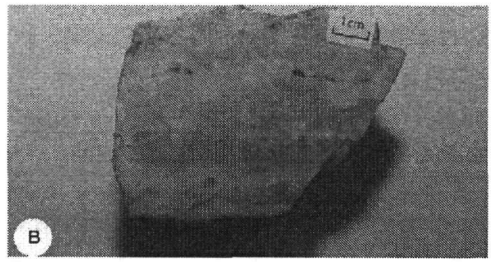
Σχήμα 4. Οπαλιούχο χαλκηδονοειδές κάλυμμα (Silica Sinter), στο Βράχο Περάματος.



Σχήμα 5. Μικροφλεβίδια χαλκηδονίου (10-20 cm) , στο Βράχο Περάματος.



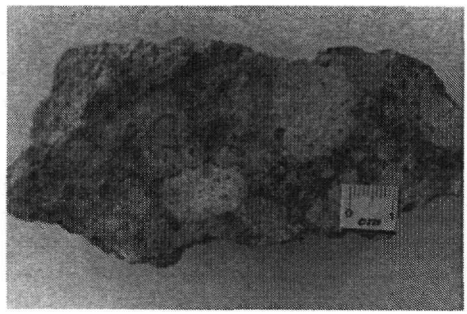
Σχήμα 6. Κολλοειδείς και ζωνώδεις μορφές χαλαζία στο Πέραμα.



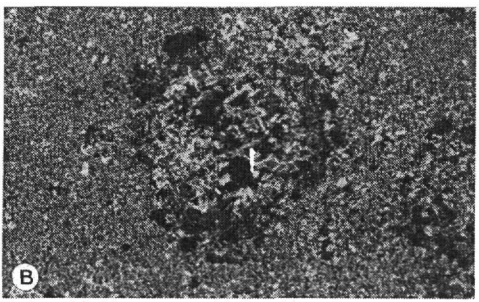
Σχήμα 7. Κτενοειδής και ζωνώδης χαλαζίας στο Πέραμα.



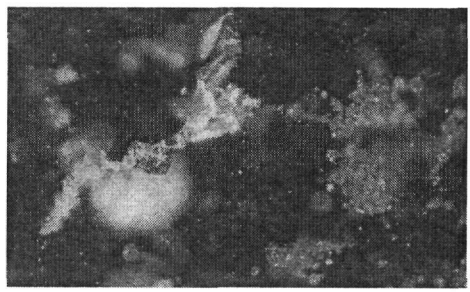
Σχήμα 8. Ασύνδετο πυροκλαστικό υλικό (ηφαιστειακή τέφρα), στο Οδοντωτό.



Σχήμα 9. Λαπιλικός τόφφος στο Οδωντοτό.



Σχήμα 10. Μικροσφαιρόλιθος Αλουνίτη στο Οδοντωτό. X100,//N.



Σχήμα 11.Φυλλάρια χρυσού στο Πέρασμα (<10μ.). Μικροφωτογραφία X 320, + N, και λάδι.

ABSTRACT

HYDROTHERMAL ALTERATION AND MINERALIZATION OF THE PETROTA EPITHERMAL SYSTEMS (W. THRACE, GREECE)

Michael K.[1], Dimitroula M.[2]

[1] *I.G.M.E., Mprokoumi Str. 30, 67100 Xanthi, conmichael@in.gr*

[2] *I.G.M.E., Mesogion Str. 70, 115 27, Athens, mdimitr@igme.gr*

At the Petrota graben important epithermal zones are developed. On the basis of the mineral assemblages of alteration zones and the type of the host rocks, the epithermal zones can be grouped into three epithermal systems:

1. Perama epithermal system
2. Mavrokoryfi epithermal system and
3. Othondoto epithermal system

Hydrothermal alteration zones are developed within volcanoclastic rocks – epiclastic sandstones, andesite tuffs (Perama epithermal system), hyaloclastites (Mavrokoryfi) and rhyolitic rocks (Othondoto). Silicification (in various types) and advanced argillic alteration are the most important alteration zones and are established on the largest scale. Ore mineralisation occurs as veins, veinlets in silicification zones or secondary mineralisation in the supergene zone (Perama epithermal system). Disseminated ore mineralization is also found in the silicification zone at Othondoto and Mavrokoryfi epithermal systems.

Based on the geological environment, the type of hydrothemal alteration zones (silicification and advanced argillic alteration) and the mineral compositon of the ore (enargite- luzonite), the hydrothermal systems of Petrota graben can be referred as high sulfidation systems.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΞΑΛΛΟΙΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΥΠΕΡΒΑΣΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΦΙΛΟΞΕΝΟΥΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΜΑΓΝΗΣΙΤΗ ΣΤΗ Β. ΕΥΒΟΙΑ

Σερέλης Κ., Γκάρτζος Ξ. και Τσαουσίδου Π.
Τομέας Γεωλογικών Επιστημών και Ατμοσφαιρικού Περιβάλλοντος, Τμήμα Γενικό, Γ.Π.Α., Ιερά Οδός 75, 11855 Αθήνα, egartz@aua.gr , serelis@aua.gr , gtsaousidou@yahoo.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι εξαλλοιώσεις των υπερβασικών πετρωμάτων της Β. Εύβοιας, στην οποία διακρίναμε διάφορους τύπους ανάλογα με τον τρόπο δράσης και τη χημική σύσταση των διαλυμάτων που έδρασαν. Μελετήθηκαν η χωρική κατανομή της εξαλλοίωσης και η σχέση της με τα κοιτάσματα μαγνησίτη της περιοχής, καθώς επίσης και οι παραγενέσεις που εμφανίζει.

Μετά από σχολαστική έρευνα υπαίθρου σε επιφανειακά και υπόγεια έργα διακρίναμε, εξαιρώντας τη σερπεντινίωση, δύο περιπτώσεις. Τις σύγχρονες επιφανειακές εξαλλοιώσεις που περιορίζονται σε μία στενή επιφανειακή ζώνη και τις εξαλλοιώσεις βάθους που οφείλονται στη δράση ρευστών διαλυμάτων στο εσωτερικό της υπερβασικής μάζας (hypogenne wall rock alteration).

Από τις παραπάνω εξαλλοιώσεις, μελετήθηκαν αποκλειστικά οι εξαλλοιώσεις βάθους, δηλαδή αυτές που συνέβησαν στο εσωτερικό του πετρώματος και απαντούν κυρίως σε περιοχές όπου έχουμε κοιτάσματα μαγνησίτη και οι οποίες διακρίνονται σε δύο κύριους τύπους.

Ο πρώτος τύπος (B_1) αφορά εξαλλοιώσεις που απαντώνται κατά μήκος των επαφών των φλεβών με το υπερβασικό πέτρωμα και συνδέονται με φλέβες μαγνησίτη μικρού έως μέσου πάχους, που πληρούν διακλάσεις και άλλες μικρής κλίμακας διαρρήξεις των υπερβασικών πετρωμάτων.

Ο δεύτερος τύπος (B_2) αφορά εκτεταμένες εξαλλοιώσεις στο εσωτερικό των υπερβασικών μαζών, οι οποίες βρίσκονται συνήθως δεκάδες μέτρα κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Τις συναντάμε στο εσωτερικό ανοικτών εκσκαφών.

Αυτοί οι δύο τύποι εξαλλοίωσης (B_1 & B_2) μελετήθηκαν μικροσκοπικά, χημικά και ορυκτολογικά με μεθόδους περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD), διαφορικής θερμικής βαρυμετρικής ανάλυσης (DTGA) και υπερυθρης φασματοσκοπίας (FTIR). Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι ο πρώτος τύπος εξαλλοίωσης (B_1) αποτελεί συνδυασμό δολομιτίωσης και πυριτίωσης (dolomitization-silicification), ενώ ο δεύτερος τύπος (B_2) είναι αργιλική εξαλλοίωση που οδήγησε στο σχηματισμό δευτερογενών φυλλοπυριτικών ορυκτών (βερμικουλίτη).

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα υδατικά διαλύματα που δημιούργησαν τα κοιτάσματα μαγνησίτη στη Β. Εύβοια προξένησαν και εξαλλοιώσεις στα περιβάλλοντα υπερβασικά πετρώματα (Gartzos 1986, Σερέλης 1989). Τα κοιτάσματα αυτά και οι συνδεδεμένες με αυτά εξαλλοιώσεις καθορίζονται από τα κανονικά ρήγματα και τις αντίστοιχες ρηξιγενείς ζώνες της περιοχής.

Εξαλλοιωμένα υπερβασικά πετρώματα που περιέχουν SiO_2 και ανθρακικά ορυκτά (κυρίως μαγνησίτη και δολομίτη) απαντούν στις Δυτικές ΗΠΑ (Καλιφόρνια).

Ο Bailey (1946) περιέγραψε εξαλλοίωση ανθρακικοποίησης–πυριτίωσης (Carbonitization-silicification) υπερβασικών πετρωμάτων στην περιοχή W. Mayacmas των ΗΠΑ με σχηματισμό χαλαζία και ανθρακικών ορυκτών στην κύρια μάζα του πετρώματος. Επίσης, περιέγραψε φλέβες ανθρακικών ορυκτών και ορυκτών του SiO_2. Οι Yates & Hilpert (1946) αναφέρουν εξαλλοιώσεις υπερβασικών πετρωμάτων από την περιοχή E. Mayacmas των ΗΠΑ, στις οποίες το SiO_2 φθάνει μέχρι και 100% και τα ανθρακικά ορυκτά μέχρι και πάνω από 50%. Επίσης, περιγράφουν φαινόμενα ψευδομορφώσεων και διατήρησης του ιστού των υπερβασικών πετρωμάτων. Οι Bailey & Everhart (1964) παρέχουν την πλέον λεπτομερή περιγραφή εξαλλοιωμένων υπερβασικών πετρω-

μάτων της περιοχής New Almaden της Καλιφόρνιας, τα οποία φιλοξενούν κοιτάσματα ορυκτών του υδραργύρου. Αναφέρουν τη διατήρηση του ιστού του σερπεντινίτη ακόμη και σε περιπτώσεις πλήρους εξαλλοίωσης και δημιουργίας πετρώματος που αποτελείται κυρίως από SiO_2 και ανθρακικά ορυκτά (μαγνησίτη και δολομίτη). Οι Barnes et al. (1973) μελέτησαν τις εξαλλοιώσεις των υπερβασικών πετρωμάτων της Καλιφόρνιας, τα οποία έχουν καφέ έως κεραμέρυθρο χρώμα και φιλοξενούν κοιτάσματα κινναβαρίτη, καθώς επίσης και τα πλούσια σε CO_2 νερά της περιοχής. Παρατήρησαν ότι τα εξαλλοιωμένα πετρώματα, τα οποία αποκαλούν "silica-carbonate rocks" περιέχουν SiO_2 και ανθρακικά ορυκτά. Επίσης, προτείνουν ότι η εξαλλοίωση προήλθε από τη δράση υδατικών διαλυμάτων πλουσίων σε CO_2 (Hypogene wall rock alteration).

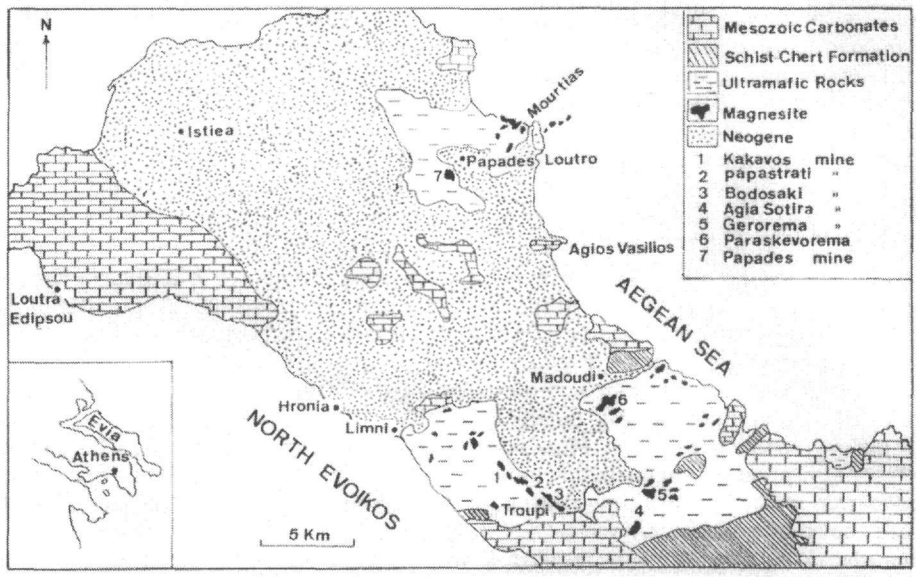
Παρόμοιες εξαλλοιώσεις υπερβασικών πετρωμάτων, τα οποία φιλοξενούν κοιτάσματα μαγνησίτη, έχουν περιγραφεί από τον Dabitzias (1980) στη περιοχή της Βάβδου Χαλκιδικής, ο οποίος χρησιμοποιεί τον όρο "brown serpentinite" για τα εξαλλοιωμένα υπερβασικά πετρώματα της περιοχής. Οι δύο όροι, "silica-carbonate rocks" και "brown serpentinite", είναι ισοδύναμοι, αλλά ο πρώτος δίνει έμφαση στην ορυκτολογική σύσταση, ενώ ο δεύτερος στο χρώμα. Ανάλογες εξαλλοιώσεις αναφέρουν και οι Auclair et al. (1993), Halls C.& Zhao R. (1995), Ucurum A. & Larson L.T. (1999).

Γενικά από τη βιβλιογραφία προκύπτει ότι τα εξαλλοιωμένα υπερβασικά πετρώματα που έχουν υποστεί ανθρακικοποίηση–πυριτίωση carbonitization-silicification αποτελούνται από SiO_2 (σε μορφή χαλαζία ή χαλκηδόνιου) και ανθρακικά ορυκτά (μαγνησίτη, δολομίτη, ανκερίτη και σπανίως ασβεστίτη). Άλλα ορυκτά που αναφέρονται συνήθως είναι ο σιδηροπυρίτης, ο κινναβαρίτης κ.ά.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Η Β. Εύβοια παρουσιάζει έντονο ανάγλυφο με κανονικά ρήγματα, τα οποία οφείλονται στην εφελκυστική τεκτονική που επικρατεί τα τελευταία 13 εκατομμύρια έτη (Le Pichon & Angelier 1979). Η παρουσία των κοιτασμάτων μαγνησίτη, με τα οποία σχετίζονται οι εξαλλοιώσεις, είναι στενά συνδεδεμένη με τα ρήγματα και τις ρηξιγενείς ζώνες της περιοχής.

Τα υπερβασικά πετρώματα της Β. Εύβοιας είναι μέλη της δυτικής οφιολιθικής ζώνης του Ελλαδικού χώρου. Καταλαμβάνουν έκταση περίπου 150 τετραγωνικών χιλιομέτρων και είναι γνωστά για τα μεγάλα κοιτάσματα μαγνησίτη που φιλοξενούν (Σχ. 1).



Σχήμα 1. Γεωλογικός χάρτης της Β. Εύβοιας, στον οποίο φαίνεται η εξάπλωση των υπερβασικών πετρωμάτων και τα κυριότερα κοιτάσματα μαγνησίτη (Gartzos 1990)

Γενικά τα κοιτάσματα της Β. Εύβοιας τοποθετούνται στην τομή της δυτικής οφιολιθικής ζώνης με τη ζώνη του ενεργού ηφαιστειακού τόξου της Ελλάδος, Πλειοκαινικής-Ολοκαινικής ηλικίας. Μεγάλες μάζες υπερβασικών πετρωμάτων που απαντούν δυτικότερα (εκτός της ζώνης των θετικών ανωμαλιών θερμοκρασίας και ροής θερμότητας) δεν φιλοξενούν κοιτάσματα μαγνησίτη, όπως π.χ. τα υπερβασικά της Πίνδου.

Οι γεωλογικοί σχηματισμοί που δομούν την περιοχή μελέτης εντάσσονται στην Πελαγονική γεωτεκτονική ζώνη (Mountrakis et al. 1983). Η κεντρική και βόρεια Εύβοια δομείται, με εξαίρεση το Παλαιοζωικό κρυσταλλικό υπόβαθρό της κυρίως από γνεύσιους, από μη μεταμορφωμένους σχηματισμούς, οι οποίοι διακρίνονται σε: α) Νεοπαλαιοζωικοί σχηματισμοί, κυρίως από ψαμμίτες και φυλλίτες β) Κάτω- Μέσο- Τριαδικοί σχηματισμοί, από κλαστικά και βασικά εκρηξιγενή πετρώματα γ) Μέσο Τριαδικοί - Ανω Ιουρασικοί ασβεστόλιθοι και δολομίτες δ) Προανωκρητιδικό τεκτονικό κάλυμμα (Ηωελληνικό), το οποίο αναλύεται γενικά σε μία κατώτερη ενότητα από ηφαιστειοϊζηματογενείς σχηματισμούς και μία ανώτερη ενότητα, επωθημένη στην κατώτερη, από οφιολιθικούς σχηματισμούς στ) Μέσο- Ανω Κρητιδικοί επικλυσιγενείς σχηματισμοί, από ασβεστολίθους και ιζήματα φλύσχη (Γεωλογικοί χάρτες ΙΓΜΕ, Φυλ. Ψαχνά-Πηλιον, Λιμνη και Λαρυμνα 1:50000, Katsikatsos 1977, Katsikatsos et al. 1986).

3 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Στον πρώτο τύπο εξαλλοίωσης (B_1) που αφορά τη δολομιτίωση-πυριτίωση έγινε δειγματοληψία της φλέβας του μαγνησίτη, της ζώνης εξαλλοίωσης και του ανεξαλλοίωτου υπερβασικού πετρώματος. Τα δείγματα μελετήθηκαν μικροσκοπικά με τη βοήθεια πολωτικού μικροσκοπίου Leitz Orthoplan, αναλύθηκαν για κύρια στοιχεία με τη μέθοδο ανάλυσης φθορισμού δια ακτίνων X (XRF) (συσκευή Philips PW 1450) και με ατομική απορρόφηση (GBC 908) και έγιναν ορυκτολογικοί προσδιορισμοί με μεθόδους περιθλασιμετρίας X.R.D. και διαφορικής θερμικής βαρυτομετρικής αναλύσεως D.T.G.A.

Η δεύτερη μορφή της εξαλλοίωσης (B_2) των υπερβασικών πετρωμάτων μελετήθηκε από εμφανίσεις που απαντούν στο εσωτερικό βαθιών ανοικτών εκσκαφών εκμετάλλευσης μαγνησίτη στα μεταλλεία Γερορέμματος και Κάκκαβου. Έγινε δειγματοληψία από την ανοικτή εκσκαφή του Γερορέμματος σε βάθος περίπου 70 μέτρα από την επιφάνεια του εδάφους, καθώς και μια δεύτερη που απείχε περίπου 200 μέτρα βορειότερα αλλά από μικρότερο βάθος, περίπου 10 μέτρα από την επιφάνεια του εδάφους.

Τα δείγματα αυτά υποβλήθηκαν σε ξηρή κοκκομετρική ανάλυση χωρίς να υποστούν θρυμματισμό των συσσωματωμάτων τους και προσδιορίσθηκε η κοκκομετρική σύσταση στα κλάσματα >2 mm. Στα <2 mm η κοκκομετρία έγινε με τη μέθοδο της πιπέτας (Gee & Bauder 1986). Το σύνολο του δείγματος μελετήθηκε ορυκτολογικά με αυτόματο περιθλασίμετρο τύπου Siemens D5000 με λυχνία χαλκού και μονοχρωμάτορα γραφίτη και ο προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων έγινε με τη χρήση της βάσης δεδομένων JCPDS (Join Committee Powder Diffraction Standars). Για την ορυκτολογική ανάλυση του κλάσματος της αργίλου (<2 μm), έγινε μελέτη με X.R.D, D.T.G.A και υπερυθρης φασματοσκοπίας F.T.I.R.

Για την ποιοτική ανάλυση της αργίλου (<2μm), με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X, έγινε κορεσμός των δειγμάτων με K^+ και θέρμανσή τους για 2 ώρες στους 350°C και 550°C και κορεσμός με Mg^{2+} και μίγμα αιθυλογλυκόλης-νερού (3ml αιθυλογλυκόλης:20ml νερού) (Whitting & Allardice 1986). Η ορυκτολογική σύσταση που προέκυψε από τα φάσματα των ακτίνων X επιβεβαιώθηκε και με τη χρήση των φασμάτων F.T.-I.R. στο κλάσμα της αργίλου (<2 μm) όπου χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των δισκίων (pellets) με KBr και σε αναλογία 2 mg αργίλου σε 200 mg KBr. Χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο FT-IR Nicolet (750 Magma Series) (ταχύτητα σάρωσης 100 scans, διαχωριστικής ικανότητας 4cm^{-1}) και ο προσδιορισμός των φασμάτων έγινε με τη χρήση του λογισμικού OMNIC 3.1.

4 ΕΞΑΛΛΟΙΩΣΗ ΤΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΩΝ ΥΠΕΡΒΑΣΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

Τα εξαλλοιωμένα υπερβασικά πετρώματα που σχετίζονται με τα κοιτάσματα μαγνησίτη της Β. Εύβοιας προέρχονται κυρίως από χαρτζβουργίτες και δουνίτες. Πετρογραφική μελέτη και χημικές αναλύσεις σχετικά καλά διατηρημένων δειγμάτων έδειξαν ότι κυριαρχεί ο χαρτζβουργίτης, ενώ σε

μικρότερη αναλογία απαντά ο δουνίτης. Η χημική σύσταση των πετρωμάτων αυτών είναι η τυπική των υπερβασικών πετρωμάτων αλπικού τύπου και αποτελούνται, κυρίως από: MgO(40,0-48,0), SiO_2(34,0-42,0), $Fe_2O_3^{o\lambda}$ ·(7,6-9,2) και Al_2O_3(< 1,0), όλα σε κ.β. % (Gartzos, E. 1986). Σχετικά με τα ιχνοστοιχεία διαπιστώσαμε ότι σε σύνολο 19 αναλυθέντων, τα 16 βρίσκονται κάτω από το όριο ανίχνευσης (αναλυτική μέθοδος XRF). Ο ολιβίνης είναι $Fo_{91-92,5}$, και οι πυρόξενοι είναι κυρίως ορθοπυρόξενοι.

Στα υπερβασικά πετρώματα της Β. Εύβοιας έχουν αποτυπωθεί τρία επεισόδια, τα οποία επηρέασαν την ορυκτολογική και χημική σύστασή τους.

Α. Πρώτο επεισόδιο, το οποίο τοποθετείται χρονολογικά πριν από τη γένεση του μαγνησίτη. Πρόκειται για μια εκτεταμένη σερπεντινίωση των υπερβασικών πετρωμάτων που άφησε όμως ορισμένες μάζες των πετρωμάτων ανεπηρέαστες.

Β. Δεύτερο επεισόδιο, που περιλαμβάνει τις εξαλλοιώσεις των υπερβασικών πετρωμάτων που συνέβησαν κατά την περίοδο της γένεσης των κοιτασμάτων μαγνησίτη (συγγενετική εξαλλοίωση).

Γ. Τρίτο επεισόδιο, που αναφέρεται στη σύγχρονη επιφανειακή εξαλλοίωση, η οποία οφείλεται στην έκθεση των πετρωμάτων στις επιφανειακές συνθήκες και ιδιαίτερα στους ατμοσφαιρικούς παράγοντες.

Από τα παραπάνω επεισόδια δεν θα ασχοληθούμε ιδιαίτερα με τη σερπεντινίωση, απλά θα αναφέρουμε ορισμένες χρήσιμες παρατηρήσεις με τα αντίστοιχα συμπεράσματα.

1) Υπαίθριες παρατηρήσεις και πετρογραφική μελέτη έδειξαν ότι φλέβες και φλεβίδια μαγνησίτη κόβουν το σερπεντινίτη και σε ορισμένες περιπτώσεις έχουμε και αντικατάσταση σερπεντίνη από μαγνησίτη. Οι σχέσεις αυτές δείχνουν ότι η γένεση του μαγνησίτη είναι μεταγενέστερη από τη σερπεντινίωση .

2) Η παρουσία βρουκίτη $Mg(OH)_2$ στους σερπεντινίτες υποδηλώνει την απουσία CO_2 από τη ρευστή φάση κατά τη σερπεντινίωση (Johannes, 1969). Αντίθετα κατά τη γένεση του μαγνησίτη έχουμε έντονη παρουσία CO_2 στη ρευστή φάση (στα υδατικά διαλύματα). Επομένως δεν μπορεί να συνέβαινε ταυτόχρονα η σερπεντινίωση και η γένεση του μαγνησίτη.

3) Κατά την σερπεντινίωση είχαμε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες που ξεπερνούσαν σε ορισμένες περιοχές τους 370^0 C. Αυτό προκύπτει από τη διατήρηση του ολιβίνη, δηλαδή, τη μη σερπεντινίωση του υπερβασικού πετρώματος στις περιοχές αυτές.

Σύμφωνα με την αντίδραση2 Φορστερίτης + 3 H_2O ←→ 1 Σερπεντίνη + 1Βρουκίτη (Johannes, 1968) ο ολιβίνης (φορστερίτης) μετατρέπεται σε σερπαντίνη σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 350^0C (όταν απουσιάζει το CO_2 από τη ρευστή φάση ή είναι πολύ πτωχή σε CO_2). Αντίθετα οι εξαλλοιώσεις των περιβαλλόντων πετρωμάτων κατά τη γένεση του μαγνησίτη είναι χαμηλών θερμοκρασιών (άργιλοι).

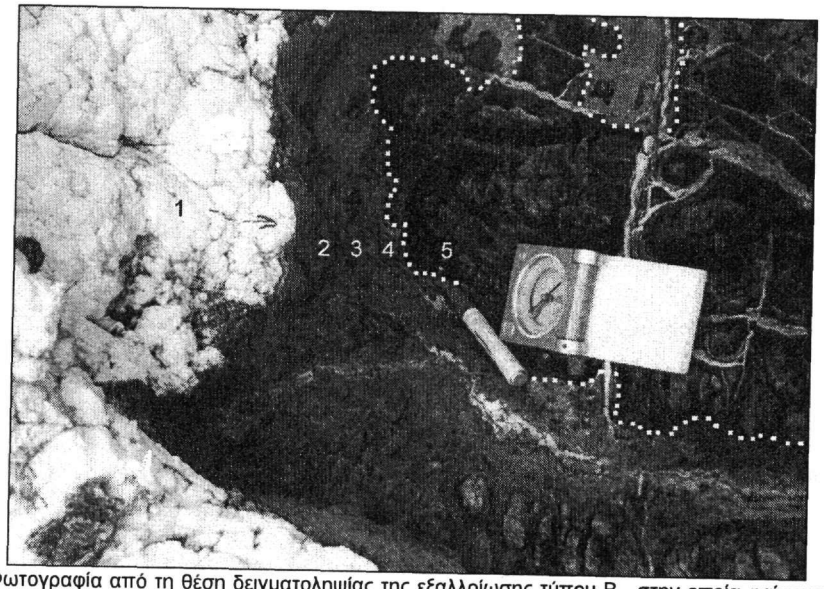
Σχετικά με το τρίτο επεισόδιο της σύγχρονης επιφανειακής εξαλλοίωσης θα αναφέρουμε μόνο παρατηρήσεις που δείχνουν ποια είναι τα προϊόντα της αποσάθρωσης αυτής Ο οπάλιος βρέθηκε να γεμίζει μικρές κοιλότητες που υπάρχουν στα εξαλλοιωμένα πετρώματα και στις φλέβες μαγνησίτη, μάλιστα ορισμένες από αυτές βρέθηκαν να έχουν μια αρχική επίστρωση από χαλαζία. Ο οπάλιος, επίσης βρέθηκε να αντικαθιστά μερικώς φλέβες μαγνησίτη και λατύπες μαγνησίτη μέσα στα υπερκείμενα νεογενή ιζήματα της περιοχής. Ο σεπιόλιθος έχει αποτεθεί στα περισσότερα νεοτεκτονικά ρήγματα, πολλά από τα οποία κόβουν φλέβες μαγνησίτη, σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκε μερική ή και ολοκληρωτική αντικατάσταση του μαγνησίτη των φλεβών από σεπιόλιθο. Στα τοιχώματα των υπόγειων εκμεταλλεύσεων παρατηρήθηκε σύγχρονη απόθεση σεπιόλιθου, καθώς επίσης και γέμισμα ρωγμών από εύπλαστο φρέσκο σηπιόλιθο.

Από τις παρατηρήσεις αυτές προκύπτει ότι ο οπάλιος και ο σηπιόλιθος είναι μεταγενέστεροι του μαγνησίτη και αποτελούν προϊόντα σύγχρονης επιφανειακής αποσάθρωσης.

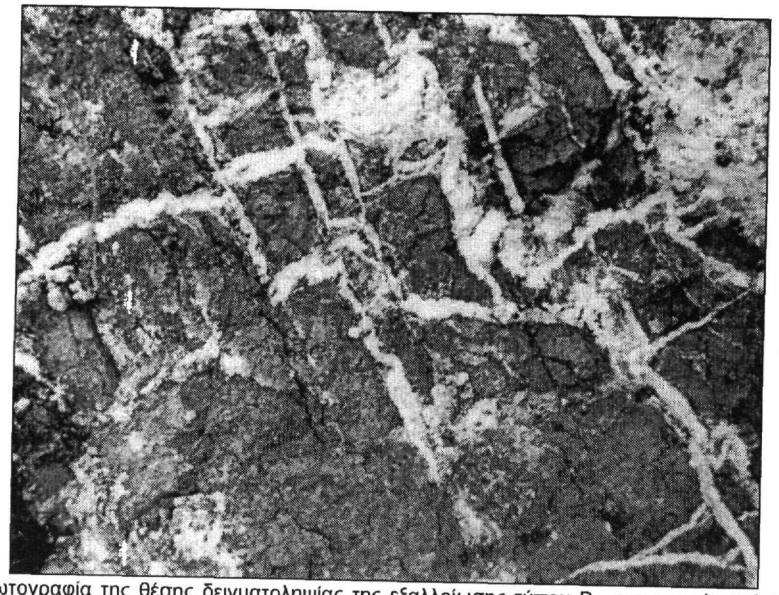
Παρακάτω θα αναφερθούμε διεξοδικά στο δεύτερο επεισόδιο, δηλαδή στη συγγενετική εξαλλοίωση που αποτελεί και το αντικείμενο της παρούσας μελέτης.

Μετά από σχολαστική παρατήρηση και έρευνα υπαίθρου σε επιφανειακά και υπόγεια έργα βρέθηκε ότι υπάρχει στενή χωρική σχέση μεταξύ των κοιτασμάτων μαγνησίτη και των εξαλλοιώσεων που απαντούν στα περιβάλλοντα υπερβασικά πετρώματα. Οι εξαλλοιώσεις αυτές διακρίνονται σε δύο κύριους τύπους συγγενετικής εξαλλοίωσης. Ο πρώτος τύπος (B_1) αφορά εξαλλοιώσεις που απαντώνται κατά μήκος των επαφών των φλεβών με το υπερβασικό πέτρωμα (Σχ. 2) και συνδέονται με φλέβες μαγνησίτη μικρού έως μέσου πάχους, που πληρούν διακλάσεις και άλλες μικρής κλίμακας διαρρήξεις των υπερβασικών πετρωμάτων. Στην περίπτωση αυτή έχει δημιουργηθεί στο

πέτρωμα μία συμπαγής ζώνη εξαλλοίωσης, με πάχος ανάλογο προς το πάχος της φλέβας του μαγνησίτη. Μετά από τη ζώνη εξαλλοίωσης ακολουθεί το υπερβασικό πέτρωμα που συνήθως είναι ένας τυπικός ανεξαλλοίωτος ή με μικρό βαθμό σερπεντινίωσης χαρτζβουργίτης. Ο δεύτερος τύπος (B_2) αφορά εκτεταμένες εξαλλοιώσεις στο εσωτερικό των υπερβασικών μαζών (Σχ. 3), οι οποίες βρίσκονται συνήθως δεκάδες μέτρα κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Τις συναντάμε στο εσωτερικό βαθιών ανοικτών εκσκαφών και σε αντίθεση με τον προηγούμενο τύπο εξαλλοίωσης (συμπαγή) αποτελούνται από ένα εύθρυπτο, ασύνδετο και πλήρως αποδιοργανωμένο υλικό που καταρρέει με απλή πίεση.



Σχήμα 2. Φωτογραφία από τη θέση δειγματοληψίας της εξαλλοίωσης *τύπου* B_1, στην οποία φαίνονται η φλέβα μαγνησίτη (λευκή περιοχή, αριστερά), η ζώνη εξαλλοίωσης (γκρί περιοχή στο μέσο) και το μη εξαλλοιωμένο υπερβασικό πέτρωμα (μαύρο, στο δεξιό μέρος). Επίσης σημειώνονται τα σημεία δειγματοληψίας.



Σχήμα 3. Φωτογραφία της θέσης δειγματοληψίας της εξαλλοίωσης τύπου B_2, στην οποία φαίνεται με λευκό χρώμα ο μαγνησίτης και με γκρί το εξαλλοιωμένο και πλήρως αποδιοργανωμένο υπερβασικό πέτρωμα. Κλίμακα 1:20

Για τη μελέτη αυτών των δύο τύπων εξαλλοιώσεων (hypogenne wall rock alteration), δηλαδή της δολομιτίωσης-πυριτίωσης (B_1) και της αργιλικής εξαλλοίωσης (B_2), η οποία οδήγησε και σε σχηματισμό βερμικουλίτη, ακολουθήθηκε διαφορετική μεθοδολογία.

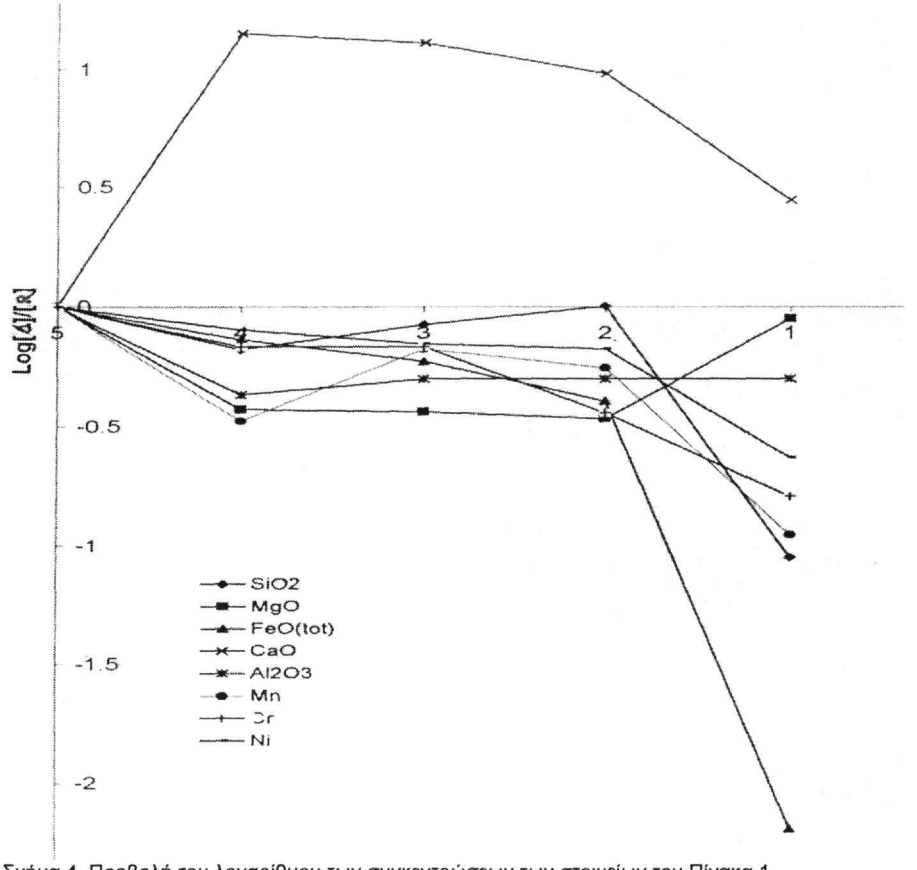
Στον πρώτο τύπο εξαλλοίωσης (B_1) που αφορά τη δολομιτίωση-πυριτίωση έγινε δειγματοληψία, η οποία αρχίζει από τη φλέβα του μαγνησίτη και μέσα από τη συμπαγή ζώνη εξαλλοίωσης καταλήγει στο ανεξαλλοίωτο υπερβασικό πέτρωμα. Όπως φαίνεται και στη φωτογραφία (Σχ. 2), ο μαγνησίτης χαρακτηρίστηκε σαν δείγμα 1, το υπερβασικό σαν δείγμα 5 και η ζώνη εξαλλοίωσης σαν δείγματα 2, 3, 4.

Πίνακας 1. Αναλύσεις των δειγμάτων 1, 2, 3, 4 και 5, τα οποία σημειώνονται στη φωτογραφία του σχήματος 2.

Στοιχεία και μέθοδοι ανάλυσης	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Δείγμα 4	Δείγμα 5
SiO_2 (X–R–F) κ.β.%	3,45	38,80	32,60	25,70	38,01
MgO (X–R–F) κ.β.%	42,50	15,90	17,00	17,60	46,70
FeO + Fe_2O_3 (X–R–F) κ.β.%	0,07	4,44	6,50	8,00	11,00
CaO (X–R–F) κ.β.%	3,35	11,56	15,55	17,00	1,20
Al_2O_3 (X–R–F) κ.β.%	0,14	0,14	0,14	0,12	0,28
Mn (Ατομ. απορ. ppm)	0,01	0,05	0,06	0,03	0,09
K_2O (- >> -)	0,05	0,03	0,05	0,11	0,07
Na_2O (- >> -)	<0,03	<0,03	0,05	0,06	0,07
V (- >> -)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
B (- >> -)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Zn (- >> -)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cr (- >> -)	400	900	1700	1700	2500
Ni (- >> -)	700	2000	2100	2400	3000
Hg (- >> -)	<10	<10	<10	<10	<10
Απ. Πυρώσεως % σε 105°C	0,60	1,72	1,11	1,45	0,21
Απ. Πυρώσεως % σε 1000°C	49,05	27,12	27,09	29,69	1,07
Δεκαδικοί λογάριθμοι των ανωτέρω τιμών των συγκεντρώσεων των στοιχείων					
SiO_2	-1.0516	-0,0026	-0,0737	-0,1787	0,0000
MgO	-0,0492	-0,4679	-0,4389	-0,4288	0,0000
FeO + Fe_2O_3	-2,1900	-0,3940	-0,2285	-0,1383	0,0000
CaO	+0,4459	+0,9838	+1,1125	+1,1512	0,0000
Al_2O_3	-0,3010	-0,3010	-0,3010	-0,3679	0,0000
Mn	-0,9547	-0,2557	-0,1765	-0,4776	0,0000
Cr	-0,7959	-0,4437	-0,1675	-0,1678	0,0000
Ni	-0,6326	-0,1761	-0,1549	-0,0969	0,0000

Από τη μικροσκοπική μελέτη των δειγμάτων της δολομιτικής-πυριτικής εξαλλοίωσης διαπιστώθηκε στο δείγμα 1, η παρουσία μόνο κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη. Στα 2, 3, 4 μια εκτεταμένη καφετί έως κεραμέρυθρη ανθρακική μάζα, στην οποία υπάρχουν διεσπαρμένοι ευμεγέθεις κρύσταλλοι ορθοπυροξένων, οι οποίοι βρίσκονται από αρχικό έως και τελικό στάδιο εξαλλοίωσης. Ο ολιβίνης έχει αντικατασταθεί από ανθρακικά ορυκτά (κυρίως δολομίτη) και χαλαζία. Επίσης, διαπιστώνεται η ύπαρξη μεμονωμένων κρυστάλλων χρωμίτη, οι οποίοι φαίνεται να ανθίστανται στην εξαλλοίωση, καθώς επίσης και λεπτών φλεβιδίων χαλαζία. Τέλος, στο δείγμα 5 (ανεξαλλοίωτη μάζα χαρτζβουργίτη) παρατηρήθηκαν ανεξαλλοίωτοι κρύσταλλοι ολιβίνη, οι οποίοι εφάπτονται χωρίς να παρεμβάλλεται σερπεντίνης ή ανθρακικά ορυκτά.

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των δειγμάτων παρατίθενται στον πίνακα 1 και προβάλλονται στο διάγραμμα του σχήματος 4, από το οποίο γίνεται εμφανές ότι από το μητρικό πέτρωμα (χαρτζβουργίτης) προς τη φλέβα του μαγνησίτη όλα τα στοιχεία βαίνουν μειούμενα με εξαίρεση το CaO, το οποίο αυξάνεται σημαντικά, γεγονός που αποτελεί ένδειξη ότι κατά τη διαδικασία αυτής της εξαλλοίωσης τα υδατικά διαλύματα μετέφεραν και προσέθεσαν ασβέστιο.

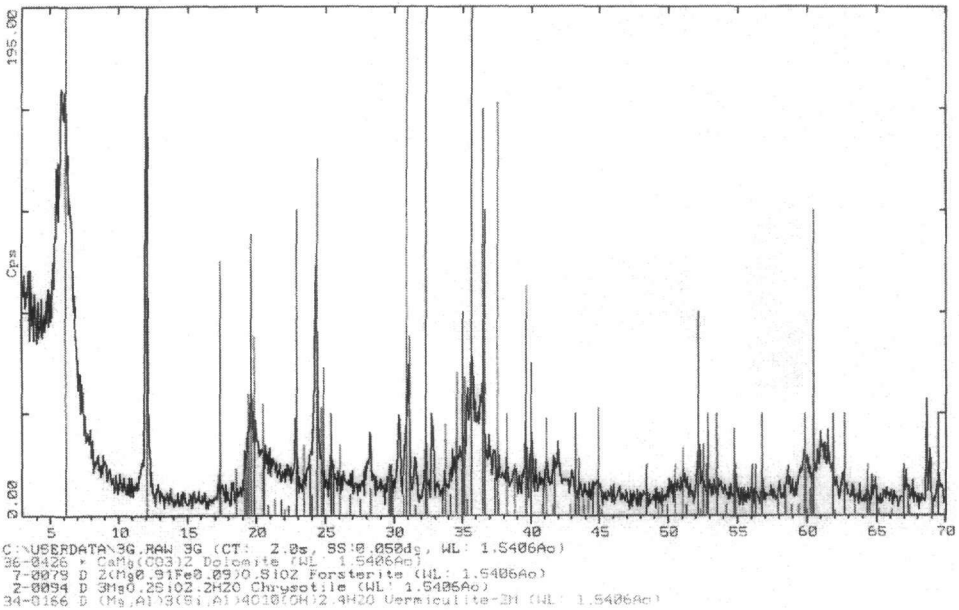


Σχήμα 4. Προβολή του λογαρίθμου των συγκεντρώσεων των στοιχείων του Πίνακα 1. (Δ)=συγκέντρωση των στοιχείων σε δείγμα εξαλλοιωμένου πετρώματος και φλέβας μαγνησίτη,(R)=συγκέντρωση των στοιχείων σε δείγμα μητρικού πετρώματος.

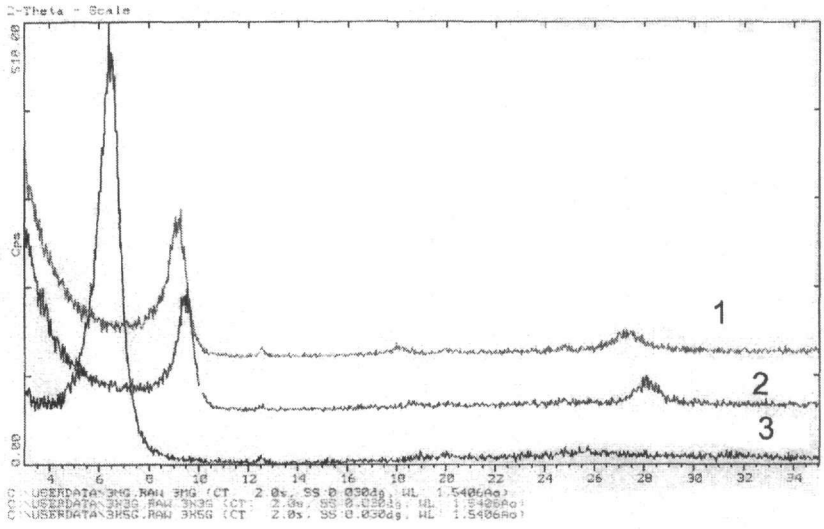
Από το ποσοστό της απώλειας βάρους και από τη θερμοκρασία (105 – 1000^0 C) που συνέβη η μεταβολή κατά τη διαφορική θερμική βαρυτομετρική ανάλυση D.T.G.A. διαπιστώθηκε ότι πρόκειται για ασβεστο-μαγνησιούχο ανθρακική ορυκτολογική φάση της ζώνης εξαλλοίωσης που συνήθως συνοδεύεται από χαλαζία.

Η δεύτερη μορφή της εξαλλοίωσης (B_2) των υπερβασικών πετρωμάτων μελετήθηκε από εμφανίσεις που απαντούν στο εσωτερικό βαθιών ανοικτών εκσκαφών εκμετάλλευσης μαγνησίτη στα μεταλλεία Γερορέμματος και Κάκκαβου.

Από τη μελέτη αυτών των δειγμάτων που αντιστοιχούν στο εξαλλοιωμένο και πλήρως αποδιοργανωμένο πέτρωμα, συγκεκριμένα του κλάσματος < 2 μm, προσδιορίσθηκε η παρουσία του βερμικουλίτη με τη βοήθεια των διαγραμμάτων XRD (Σχ. 5 & 6), γεγονός το οποίο επιβεβαιώθηκε και από τα διαγράμματα των D.T.G.A. και FT-I.R.. Επίσης, προσδιορίσθηκαν τα ορυκτά δολομίτης, χρυσοτίλης, φορστερίτης και μικτής δομής αργιλικά ορυκτά στο κλάσμα <2 mm.



Σχήμα 5. Διάγραμμα XRD δείγματος <2 mm από τις εξαλλοιώσεις τύπου B_2. Προσδιορίσθηκαν τα ορυκτά δολομίτης, φορστερίτης, χρυσοτ λης και βερμικουλίτης.



Σχήμα 6. Διάγραμμα XRD από το κλάσμα της αργίλου. (1) Επεξεργασία δείγματος με εμποτισμό K και θέρμανση στους 550°C, (2) Επεξεργασία δείγματος με εμποτισμό K και θέρμανση στους 350°C και (3) Επεξεργασία δείγματος με εμποτισμό Mg και μίγματος αιθυλογλυκόλης και νερού. Κατά τους (Whitting & Allardice 1986) ο συνδυασμός των χειρισμών μας προσδιορίζει ότι πρόκειται για βερμικουλίτη.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την έρευνά μας προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Υπάρχει στενή χωρική και γενετική σχέση μεταξύ των κοιτασμάτων μαγνησίτη και των εξαλλοιώσεων που απαντούν στα περιβάλλοντα υπερβασικά πετρώματα. Οι εξαλλοιώσεις αυτές διακρίνονται σε δύο κύριους τύπους συγγενετικής εξαλλοίωσης (ακραία μέλη).
- Ο πρώτος τύπος (B_1) αφορά εξαλλοιώσεις που δημιουργήθηκαν κατά μήκος των επαφών των φλεβών (μικρού έως μέσου πάχους) με το υπερβασικό πέτρωμα, οι οποίες πληρούν διακλάσεις και άλλες μικρής κλίμακας διαρρήξεις των υπερβασικών πετρωμάτων. Στην περίπτωση αυτή έχει δημιουργηθεί στο πέτρωμα μία συμπαγής ζώνη εξαλλοίωσης, με πάχος ανάλογο προς το πάχος της φλέβας του μαγνησίτη, στην οποία επικρατούν τα ανθρακικά ορυκτά και ο χαλαζίας. Τα ορυκτά αυτά έχουν αντικαταστήσει μερικώς ή ολικώς τα πυριτικά ορυκτά των περιβαλλόντων πετρωμάτων. Η σειρά αυξανόμενης αντίστασης στη δράση των υδατικών διαλυμάτων είναι ολιβίνης, πυρόξενος, αμφίβολος και σερπεντίνης. Ο χρωμίτης παρουσιάζει την πλέον ισχυρή αντίσταση. Η εξαλλοίωση αυτή χαρακτηρίζεται ως δολομιτίωση-πυριτίωση και δημιουργήθηκε από διαλύματα που ήταν υπερκορεσμένα ως προς τον δολομίτη (το γινόμενο διαλυτότητας του δολομίτη είχε τιμή μεγαλύτερη από την τιμή κορεσμού) και τον χαλαζία.
- Στις περιπτώσεις που έχουμε στα περιβάλλοντα πετρώματα εξαλλοιώσεις τύπου B_1 ("δολομιτική-πυριτική") συνήθως παρατηρούνται φαινόμενα μερικής δολομιτίωσης των υπαρχουσών φλεβών μαγνησίτη και απόθεση χαλαζία στα τοιχώματα κοιλοτήτων των φλεβών.
- Ο δεύτερος τύπος (B_2) αφορά εκτεταμένες εξαλλοιώσεις στο εσωτερικό των υπερβασικών μαζών, οι οποίες βρίσκονται συνήθως δεκάδες μέτρα κάτω από την επιφάνεια του εδάφους και αποτελούν αργιλικού τύπου εξαλλοιώσεις με χαρακτηριστικό ορυκτό τον βερμικουλίτη. Δημιουργήθηκαν από διαλύματα ακόρεστα ως προς τον δολομίτη και τον χαλαζία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Auclair M. Gauthier M. Trottier J. Jebrak M. Chartrand F. 1993. Mineralogy, geochemistry, and paragenesis of the eastern metal serpentinite associated Ni-Cu-Zn deposit, Quebec Appalachias. Econ. Geol. Bull. Soc. 94(7) 1007 – 1028.

Bailey E. H. 1946. Quick silver deposits of the Western Mayacamas District, Sonora County, California. California Jour. Mines Geology. 42, 199 - 230.

Bailey E. H. & Everhart D. L. 1964. Geology and Quick silver deposits of the New Almaden district, Santa Clara County, California. U. S. Geol. Survey Prof. Paper, 360, 206 p.

Barnes Iv., O´Neil J. R., Rapp J. & White D. 1973. Silica – Carbonate alteration of serpentine: wall rock alteration in mercury deposit , of the California Coast Ranges. Economic Geology, 68, 388-398,

Dabitzias S.1980. Petrology and genesis of the Vavdos cryptocrystalline magnesite deposits, Chalkidiki peninsula, Northern Greece, Economic Geology, 75, 1138-1151.

Gartzos E. 1986. On the genesis of cryptocrystalline magnesite deposits in the ultramafic rocks of northern Evia, Greece. Ph.D. thesis. Inst. of Mineralogy and Petrography, ETH, Zurich. P. 195

Gartzos E. 1990. Carbon and oxygen isotope constraints on the origin of magnesite deposits, N. Evia (Greece). S.M.P.M. 70, 67-72.

Gee, G.W. & Bauder J.W. 1986. Particle-size analysis.9:383-411.In:A.Klute (ed.) Methods of Soil Analysis.Part 1.2nd ed. Agronomy. ASA and SSSA. Madison.WI.USA.

Halls C. Zhao R. 1995. Listvaenites and related rocks – perspectives on terminology and mineralogy with referento an occurrence at ‹ regganbaun, Co Mayo Republic of Ireland. Miner. Deposita 30(3-4) 303-313.

Katsikatsos G. 1977. La stucture tectonique d'Attique et d'Eubee. VI Coll. on the Geol. of the Aegean Reg., Athens, I, 211-228.

Katsikatsos G., Migiros G., Triantaphyllis E. & Mettos A. 1986. Geological structure of internal Hellenides (E. Thessaly SW Macedonia, Euboea Attica Northern Cyclades and Lesvos). I.G.M.E., Geol. and Geoph. Res., Special issue, 191-212.

Le Pichon, X., and Angelier, J., 1979. The Hellenic arc and trench system. Tectonophysics, 60, 1- 42.

Mountrakis D., Sapountzis E., Kilias A., Eleftheriadis G. & Christofidis G. 1983. Paleogeographic conditions in the western pelagonian margin in Greece during the initial rifting of the continental area. Canadian Journal of Earth. Sc., 20, 1673 - 1681.

Σερέλης Κ. 1989. Υδροθερμική εξαλλοίωση υπερβασικών πετρωμάτων στη Β. Εύβοια. Μεταπτυχιακή διατριβή (M. Sc.), ΓΠΑ.

Ucurum A, Larson L.T. 1999. Geology, base-precious metal concentration and genesis of the silica-carbonate alteration (listwaenites) from late Cretaceous ophiolitic melanges at central east Turkey. Chemie der Erde – Geochemistry 59 (2) 77-104.

Whitting L. D. & Allardice W.R. 1986. X-ray diffraction techniques. In: A.Klute (ed.), Methods of soil analysis, Part 1., Physical and Mineralogical methods. 2nd ed. Agronomy, 9, 331-362.

Yates R. G. & Hilpert L. W. (1946). Quick silver deposits of the Eastern Mayacamas District, Lake and Napa Counties, California. Jour. Mines Geology, 42, 231-286.

ABSTRACT

STUDY OF THE WALL ROCK ALTERATION OCCURRING IN ULTRA-MAFIC ROCKS HOSTING MAGNESITE DEPOSITS, EVIA, GREECE.

Serelis K.[1], Gartzos E.[1], and Tsaousidou P.[1]

1 Division of Geological Sciences and Atmospheric Environment, Dept. of Sciences, Agricultural University of Athens, Iera Odos 75, 11855 Athens, Greece, egartz@aua.gr, serelis@aua.gr, gtsaousidou@aua.gr

Three different kinds of alteration processes occur in the studied ultramafic host rocks of the magnesite deposits of N. Evia. In chronological order: Pre-magnesite event (serpentinization), syngenetic brown alteration and weathering.

This paper concerns the syngenetic wall rock alteration of the ultramafic host rocks. Two types of wall rock alteration were distinguished. The first one named type (B_1) concerns cases of brown alteration accompanying thin to medium size veins of magnesite. Alteration is restricted in thin (a few cm to 20 cm) vein-parallel bands occurring on both sides of the vein. Alteration increases gradually towards the edges of the vein. The altered band consists mainly of abundant dolomite and/or quartz. The second type (B_2) concerns argillic alteration of large ultramafic masses in areas with intense magnesite mineralization and can be observed along the walls of the open pit mines. Secondary vermiculite has been formed in this case. Both types are related to the genesis of the magnesite deposits.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ ΒΙΣΜΟΥΘΙΟΥ – ΧΡΥΣΟΥ – ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΥ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΚΑΜΑΡΙΖΑΣ ΛΑΥΡΙΟΥ

Σολωμός Χ., Βουδούρης Π., και Κατερινόπουλος Α.
Τομέας Ορυκτολογίας – Πετρολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Πανεπιστημιούπολη, 157 84 Αθήνα, terrfilii@in.gr, voudouris@geol.uoa.gr, akaterin@geol.uoa.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην περιοχή της Καμάριζας των μεταλλείων Λαυρίου, εντοπίστηκε και μελετήθηκε μία οξειδωμένη μεταλλοφορία ασυνήθιστα πλούσια σε βισμούθιο, χρυσό, αντιμόνιο και χαλκό. Διακρίνονται και περιγράφονται οι εξής παραγενέσεις: α) χαλκού, που περιλαμβάνει χαλκοπυρίτη, χαλκοσίνη, διγενίτη, κοβελίνη, αζουρίτη, μαλαχίτη, γεωργεϊτη β) βισμούθιου – χρυσού, που περιλαμβάνει αυτοφυές βισμούθιο, βισμουθινίτη, αυτοφυή χρυσό, βισμίτη, βισμουτίτη, μπεϋερίτη, κεττνερίτη, πραϊσινγκερίτη, ρουσβελτίτη, μιξίτη και γ) αντιμονίου, που περιλαμβάνει στιμπικονίτη, μπιντχαϊμίτη, μιμετίτη και γκαρτρελλίτη. Η ορυκτολογική μελέτη υποδεικνύει ότι η πρωτογενής μεταλλοφορία θα πρέπει να αποτελείτο από σιδηροπυρίτη ± αρσενοπυρίτη, χαλκοπυρίτη, βισμουθινίτη (ή/και θειοάλατα βισμουθίου), αυτοφυές βισμούθιο, μαλδονίτη (που απομίχθηκε σε χρυσό και βισμούθιο) και βουρνονίτη. Από οξείδωση αυτής της πρωτογενούς μεταλλοφορίας προέκυψαν 17 δευτερογενή ορυκτά, με επίδραση υπεργενετικών διαλυμάτων με σημαντικό περιεχόμενο σε HCO_3^- και $HAsO_4^{-2}$ – $H_2AsO_4^-$.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι αόριστες κατά το παρελθόν αναφορές (Μαρίνος & Petrascheck 1956, Wendel & Markl 1999, Baumgärtl & Burow 2002) για την παρουσία και τη σχέση βισμουθίου – χρυσού στο χώρο των παλαιών μεταλλείων Λαυριου, οδήγησαν στη λεπτομερή ορυκτολογική μελέτη μιας εμφάνισης πλούσιας στα στοιχεία βισμούθιο, χρυσό και αντιμόνιο. Επιπλέον, λόγω του υψηλού βαθμού οξείδωσης της μεταλλοφορίας σε αυτή την εμφάνιση, περιγράφονται οι σειρές διαδοχής των διαφόρων δευτερογενών ορυκτών και γίνεται μια εκτίμηση των συνθηκών σχηματισμού τους.

2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Η ορυκτολογία και ορυκτοχημεία των δειγμάτων προσδιορίστηκαν με συνδυασμό αποτελεσμάτων περιθλασιμετρίας κτίνων X (XRD) και ηλεκτρονικών μικροαναλύσεων σε παρασκευάσματα από επιλεγμένα δείγματα στα εργαστήρια των Τομέων Ορυκτολογίας – Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας – Γεωχημείας του Τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Αθηνών.

Τα ακτινογραφήματα XRD πραγματοποιήθηκαν με συσκευή X-Rays Diffraction D-500 της Siemens με λυχνία Cu και μονοχρωμάτορα γραφίτη, στα 40 kV, 40mA, 1°/min. Η αποτίμηση έγινε με χρήση του λογισμικού EVA 2.2 για PC.

Οι ηλεκτρονικές μικροαναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με συσκευή JEOL JSM 5600 (scanning) Microscope και Oxford ISIS 300 Microanal system, στα 20 kV, 0,5 nA και με χρήση του λογισμικού Oxford SEM-Quant.

3 ΓΕΩΛΟΓΙΑ – ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΕΣ ΛΑΥΡΕΩΤΙΚΗΣ

Με τη γεωλογία της Λαυρεωτικής έχουν ασχοληθεί από παλαιά πολλοί ερευνητές. Έχουν διακριθεί δύο κύριες ενότητες. Η αυτόχθονη είναι μεταμορφωμένη σε συνθήκες πρασινοσχιστολιθικής φάσης και περιλαμβάνει το Κατώτερο Μάρμαρο, τους Σχιστολίθους Καισαριανής και το Ανώτερο Μάρμαρο (Μαρίνος & Petrascheck 1956). Η ηλικία των πρωτολίθων θεωρείται κατά τις επικρατέστερες απόψεις Μεσοζωική. Η δεύτερη ενότητα είναι επωθημένη πάνω στην προηγούμενη, μετα-

μορφωμένη σε συνθήκες LT – HP και Ανωκρητιδικής ηλικίας. Αποτελείται από σχιστολίθους (παλαιότερα θεωρούντο φυλλίτες), με φακούς και ενδιαστρώσεις μαρμάρων, κρυσταλλικών ασβεστολίθων και μεταβασιτών (πρασινίτες).

Στο χωριό Πλάκα εμφανίζεται μαγματική διείσδυση γρανοδιοριτικής σύστασης, με μορφή σωρού. Ραδιοχρονολογήσεις έδειξαν Ανωμειοκαινική ηλικία (Μαράκης 1968). Θεωρείται ότι πρόκειται για απόφυση κάποιου βαθολίθου, όπως και διάφορες φλέβες και κοίτες γρανοδιοριτικού πορφύρη – δακίτη, που εκτείνονται μέχρι το Σούνιο. Με το γρανοδιορίτη σχετίζεται η εμφάνιση άλω μεταμόρφωσης επαφής στους Σχιστολίθους Καισαριανής (Baltatzis 1981) και μαγνητιτικού σκαρν (Economou et al. 1981).

Η κύρια μεταλλοφορία στο Λαύριο είναι αυτή των μικτών θειούχων. Τα μεταλλεύματα αποτελούνται κυρίως από γαληνίτη, σφαλερίτη, σιδηροπυρίτη, αρσενοπυρίτη και χαλκοπυρίτη, ενώ επουσιωδώς απαντά πλήθος άλλων θειούχων ορυκτών και θειοαλάτων. Σύνδρομα ορυκτά αποτελούν ο φθορίτης, ο ασβεστίτης, ο βαρίτης, ο χαλαζίας και ο ανκερίτης – δολομίτης. Τα μεταλλεύματα φιλοξενούνται στους ανθρακικούς σχηματισμούς τόσο της αυτόχθονης όσο και της αλλόχθονης ενότητας. Σχηματίζουν φλεβοειδή, φακόμορφα ή στρωματόμορφα σώματα, τα τελευταία πλησίον των επαφών μαρμάρων – σχιστολίθων. Ως προς τη γένεση, κατά την επικρατούσα άποψη πρόκειται για μεταλλοφορία αντικατάστασης ανθρακικών πετρωμάτων υδροθερμικής προέλευσης (Μαρίνος & Petrascheck 1956, Skarpelis 2002) αν και στο παρελθόν έχει διατυπωθεί η άποψη ότι η απόθεση του μεταλλεύματος έλαβε χώρα σε περιβάλλον ιζηματογένεσης (Leleu 1966, Leleu 1969, Παπασταύρου et al. 1987).

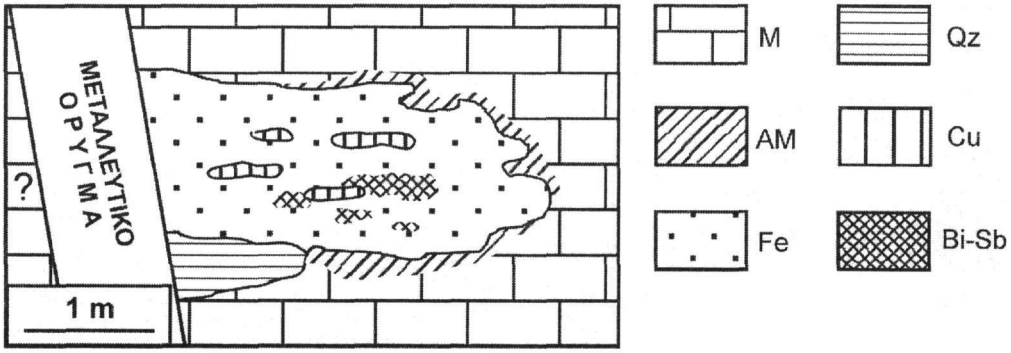
Το μεγαλύτερο μέρος της πρωτογενούς μεταλλοφορίας είναι οξειδωμένο. Με διεργασίες έκπλυσης και υπεργενετικού εμπλουτισμού σχηματίστηκε ένας μεγάλος αριθμός δευτερογενών ορυκτών. Συνολικά έχουν περιγραφεί πάνω από 400 διαφορετικά ορυκτά από τα μεταλλεία Λαυρίου (Κατερινόπουλος & Ζησιμοπούλου 1994, Wendel & Markl 1999, Baumgärtl & Burow 2002).

Από τα χημικά στοιχεία που ενδιαφέρουν στην παρούσα μελέτη, ο χαλκός και το αντιμόνιο είναι ευρέως διαδεδομένα, ενώ το βισμούθιο και ο χρυσός απαντούν σαν ιχνοστοιχεία, τόσο στην πρωτογενή όσο και στην οξειδωμένη μεταλλοφορία στην περιοχή της Καμάριζας. Ο χαλκός συχνά φθάνει το 3-6% κ.β., ενώ η περιεκτικότητα του πρωτογενούς μεταλλεύματος σε αντιμόνιο φθάνει τα 8700 ppm, σε βισμούθιο τα 420 ppm και σε χρυσό τα 6 ppm (Μαρίνος & Petrascheck 1956, Skarpelis 2002, Voudouris & Economou-Eliopoulos 2003). Όσον αφορά την παρουσία χρυσού με βισμουθιούχα ορυκτά, υπάρχουν αρκετές αναφορές, κυρίως για τις περιοχές Τραχυγκέρα, Μερκάτι και Καμάριζα, αλλά οι περισσότερες είναι πολύ γενικές (Κόκκορος 1955, Μαρίνος & Petrascheck 1956, Κατερινόπουλος & Ζησιμοπούλου 1994, Voudouris & Economou-Eliopoulos 2003). Οι Wendel & Markl (1999) και Baumgärtl & Burow (2002) περιγράφουν μεταξύ άλλων διάφορα προσφάτως εντοπισμένα στο Λαύριο δευτερογενή ορυκτά του βισμουθίου, χωρίς λεπτομέρειες για το μηχανισμό γένεσής τους.

4 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ

Η εμφάνιση εντοπίζεται στον τομέα Ιλάριο του κοιτάσματος Καμάριζας, στο χωριό Άγιος Κωνσταντίνος. Φιλοξενείται μέσα στο σχηματισμό του Κατώτερου Μαρμάρου και έχει περιορισμένες διαστάσεις, με μήκος που φθάνει τα λίγα μέτρα (Σχ. 1). Πρόκειται για τυπική μορφή υδροθερμικής μεταλλοφορίας από αντικατάσταση ανθρακικών πετρωμάτων και χαρακτηρίζεται από στρωματόμορφη ανάπτυξη.

Το μεγαλύτερο τμήμα του μεταλλοφόρου σώματος έχει οξειδωθεί και αποτελείται από ερυθρά οξείδια και υδροξείδια σιδήρου, που συνοδεύονται από χαλαζία. Μακροσκοπικά εντοπίστηκαν κρύσταλλοι σιδηροπυρίτη ψευδομορφωμένοι από οξείδια του σιδήρου. Επίσης, σε χαλαζιακά φλεβίδια παρατηρήθηκε ελάχιστος αρσενοπυρίτης, μερικά οξειδωμένος (Σχ. 6β). Κατά συνέπεια, φαίνεται ότι αρχικά το μεταλλοφόρο σώμα αποτελείτο κύρια από σιδηροπυρίτη ± αρσενοπυρίτη. Αντίθετα, δεν υπάρχει καμία ένδειξη για την ύπαρξη πρωτογενούς γαληνίτη ή σφαλερίτη. Π.χ. απουσιάζουν ορυκτά όπως κερουσίτης και αγγλεσίτης, που λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς τους σε υπεργενετικές συνθήκες, παραμένουν επιτόπου ως προϊόντα της οξείδωσης του γαληνίτη.



Σχήμα 1. Σχηματική τομή της εμφάνισης βισμουθίου – χαλκού – αντιμονίου.
M: μάρμαρο, AM: ανκεριτιωμένο μάρμαρο, Fe: οξείδια – υδροξείδια σιδήρου, Qz: χαλαζίας, Cu: χαλκούχος παραγένεση, Bi-Sb: βισμουθιούχος – αντιμονιούχος παραγένεση.

Μέσα στη μάζα των οξειδίων του σιδήρου φιλοξενούνται τριών ειδών παραγενέσεις. Τα ορυκτά που τις αποτελούν περιγράφονται παρακάτω (Πιν. 1): α) μία χαλκούχος με μορφή μικρών φακόμορφων ή ακανόνιστων συμπαγών σωμάτων, β) μία βισμουθιούχος και γ) μία αντιμονιούχος, αμφότερες σαν συγκεντρώσεις υποκίτρινων και υποπράσινων λεπτόκοκκων ορυκτών.

Σε ρωγμές και κοιλότητες του μεταλλοφόρου σώματος έχουν αναπτυχθεί πολλά δευτερογενή ορυκτά του χαλκού και του βισμουθίου. Αυτά οφείλονται σε κατ' ευθείαν κρυστάλλωση από υπεργενετικά διαλύματα και δεν πρέπει να συγχέονται με τα δευτερογενή ορυκτά των παραπάνω παραγενέσεων. Όπως θα περιγραφεί στη συνέχεια, τα τελευταία είναι καθαρά υπολειμματικά.

Πίνακας 1. Δευτερογενή ορυκτά της βισμουθιούχου και αντιμονιούχου παραγένεσης από την περιοχή μελέτης.

Ορυκτό	Χημικός τύπος	Ορυκτό	Χημικός τύπος
Βισμίτης	Bi_2O_3	Μιξίτης	$BiCu_6(AsO_4)_3(OH)_6 \cdot 3H_2O$
Βισμουτίτης	$(BiO)_2CO_3$	Στιμπικονίτης	$Sb_3O_6(O,OH)$
Κεττνερίτης	$CaBiCCO_3F$	Μπιντχαϊμίτης	$Pb_2Sb_2O_6OH$
Μπεϋερίτης	$(Ca,Pb)(BiO)_2(CO_3)_2$	Μιμετίτης	$(Pb,Ca)_5(AsO_4)_3Cl$
Πραϊσινγκερίτης	$Bi_3(AsO_4)_2OOH$	Γκαρτρελίτης	$Pb(Cu,Fe^{+3})_2(AsO_4)_2(OH,H_2O)_2$
Ρουσβελτίτης	$BiAsO_4$		

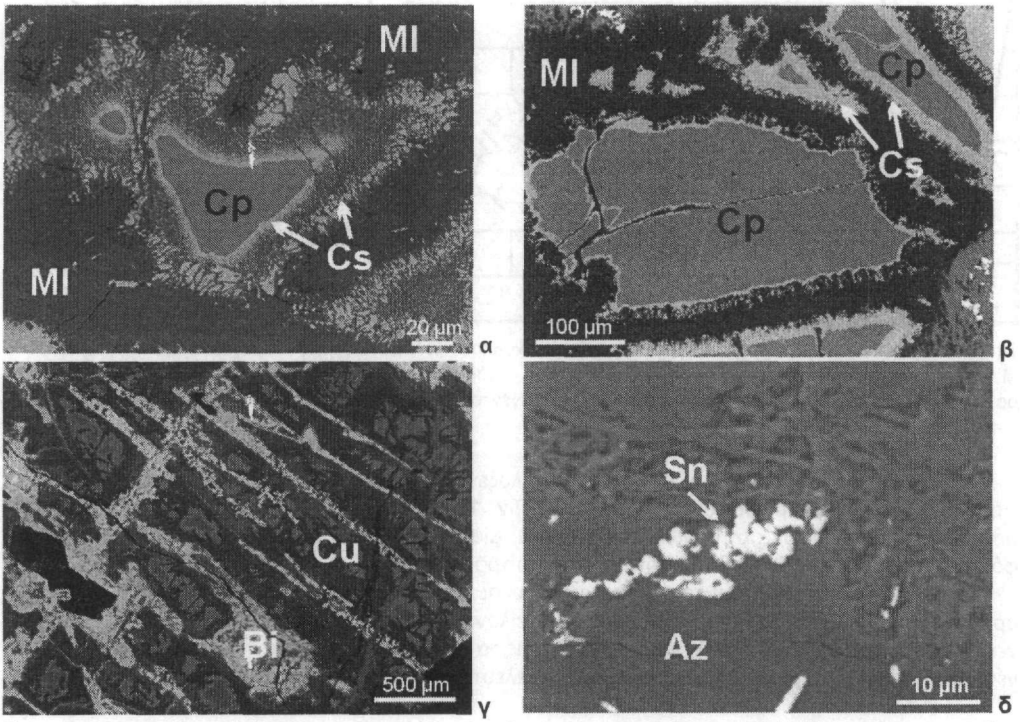
5 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ – ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ ΠΑΡΑΓΕΝΕΣΕΩΝ

5.1 Χαλκούχος παραγένεση

Από πρωτογενείς χαλκούχες φάσεις παρατηρείται μόνο ο χαλκοπυρίτης με τη μορφή υπολειμματικών πυρήνων, που καλύπτονται από στεφάνη χαλκοσίνη ή διγενίτη και περιβάλλονται από συμπαγή μάζα αζουρίτη, μαλαχίτη και γεωργεΐτη (Σχ. 2). Σπανιότερα, με το χαλκοσίνη συνυπάρχει κοβελίνης. Όπως φαίνεται στις φωτογραφίες του σχήματος 2, ο χαλκοσίνης είναι σαφώς δευτερογενής.

Σε πολλές περιπτώσεις η χαλκούχος παραγένεση συνυπάρχει χωρικά με βισμουθιούχα ορυκτά που ανήκουν στη δεύτερη κατηγορία παραγενέσεων (Σχ. 2γ). Από τον ιστό και την παρουσία υπολειμματικών πυρήνων βισμουθινίτη, συμπεραίνεται ότι πρόκειται για σύμφυση χαλκοπυρίτη – βισμουθινίτη.

Στη μάζα του αζουρίτη εντοπίστηκε δευτερογενές κασσιτερούχο ορυκτό, με τη μορφή ζωνωδών βοτρυοειδών επιφλοιώσεων (Σχ. 1δ). Το ορυκτό αυτό παρουσιάζει ιδιόρρυθμη σύσταση (30.6% Sn, 8.4% Cu, 5.9% As, 5.8% Fe και 0.9% Pb κ.β.), αλλά λόγω του μικρού μεγέθους και της μορφής του δε στάθηκε δυνατός ο ακριβής προσδιορισμός του. Κασσιτερούχο ορυκτό από το Λαύριο αναφέρθηκε για πρώτη φορά ο πετρουκίτης (23.3% κ.β. Sn) από τους Voudouris & Economou-Eliopoulos (2003).



Σχήμα 2. Αντιπροσωπευτικές μικροφωτογραφίες της χαλκούχου παραγενέσεως. α,β. Χαλκοπυρίτης με στεφάνη χαλκοσίνη. γ. Σύμφυση χαλκούχων και βισμουθιούχων ορυκτών. δ. Δευτερογενές κασσιτερούχο ορυκτό.
Cp: χαλκοπυρίτης, Cs: χαλκοσίνης, Ml: μαλαχίτης, Cu: χαλκούχες φάσεις αδιαίρετες, Bi: βισμουθιούχες φάσεις αδιαίρετες, Sn: κασσιτερούχο ορυκτό, Az: αζουρίτης.

5.2 Βισμουθιούχος παραγένεση

Τα πρωτογενή βισμουθιούχα ορυκτά είναι ο βισμουθινίτης και το αυτοφυές βισμούθιο, όπως αυτά περιγράφονται παρακάτω. Με τη βισμουθιούχο παραγένεση σχετίζεται άμεσα και η παρουσία του αυτοφυούς χρυσού. Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται μικροαναλύσεις από τις βισμουθιούχες φάσεις που διακρίθηκαν.

Πίνακας 2. Αντιπροσωπευτικές μικροαναλύσεις ορυκτών της βισμουθιούχου παραγένεσης (κ.β%). 1: αυτοφυές βισμούθιο, 2: βισμίτης, 3: βισμουτίτης, 4: πραϊσινγκερίτης, 5: ρουσβελτίτης, 6: κεττνερίτης, 7: Ca-μπεϋερίτης, 8: Ca-μιξίτης.

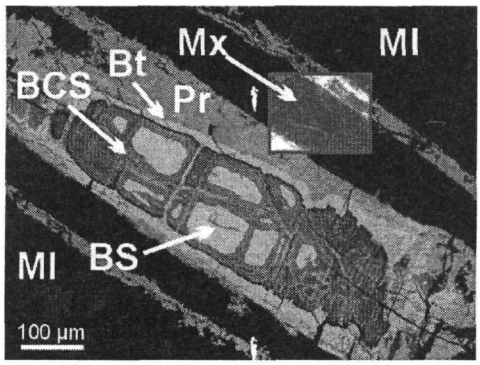
Στοιχείο	1	2	3	4	5	6	7	8
Bi	99.6	90.0	79.8	68.6	62.1	56.3	72.9	12.5
As	-	-	-	16.2	23.4	1.6	2.5	22.1
Cu	-	-	-	-	-	0.8	1.7	33.5
Ca	-	-	-	-	-	8.5	6.4	2.4
F	-	-	-	-	-	3.3	-	-

Η βισμουθιούχος παραγένεση χαρακτηρίζεται από την εκτεταμένη παρουσία ψευδόμορφων ορυκτών, οι οποίες διακρίθηκαν μορφολογικά σε δύο κατηγορίες: στα πρισματικά και στα κοκκώδη ψευδόμορφα. Μακροσκοπικές και μικροσκοπικές παρατηρήσεις έδειξαν ότι κατά τόπους έχουν σχηματιστεί συσσωματώματα αποτελούμενα από ψευδόμορφα και των δύο κατηγοριών, γεγονός που υποδεικνύει συγκρυστάλλωση βισμουθινίτη – αυτοφυούς βισμουθίου.

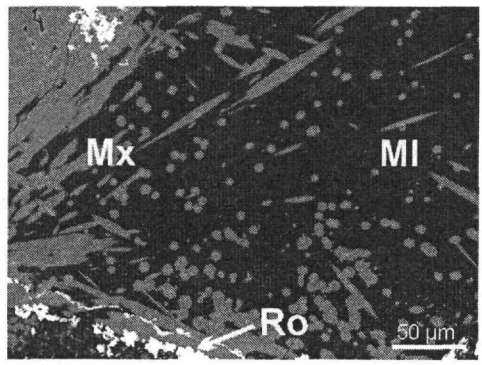
5.2.1 *Πρισματικά ψευδόμορφα*

Εμφανίζονται ως ψευδομορφώσεις μακροπρισματικών ιδιόμορφων κρυστάλλων μήκους αρκετών χιλιοστών, που αποτελούνται τις περισσότερες φορές αποκλειστικά από βισμουτίτη ή πραϊσινγκερίτη. Σε δείγματα με περιορισμένη εξαλλοίωση έχουν παραμείνει αναλλοίωτοι πυρήνες πρωτογενούς βισμουθινίτη. Όσον αφορά ψευδόμορφα όπου δεν παρατηρήθηκαν υπολειμματικά πρωτογενή ορυκτά, δεν αποκλείεται να πρόκειται για ψευδομορφωμένους κρυστάλλους βισμουθινίτη ή και άλλων πρισματικών θειούχων ορυκτών ή θειοαλάτων τού βισμουθίου (εμπλεκτίτης, βιττιχενίτης κλπ).

Στην περιφέρεια του υπολειμματικού βισμουθινίτη έχουν αναπτυχθεί ζώνες δευτερογενών βισμουθιούχων ορυκτών. Η γενική σειρά διαδοχής είναι βισμουθινίτης → βισμουτίτης ± βισμίτης ± μίγματα φάσεων Bi-Cu-S → πραϊσινγκερίτης → ρουσβελτίτης → μιξίτης. Η σειρά αυτή εκφράζει μια σταδιακή αύξηση του περιεχομένου σε αρσενικό.



α



β

Σχήμα 3. α. Πρισματικό ψευδόμορφο βισμουθινίτη. β. Κρύσταλλοι μιξίτη σε μαλαχίτη.
BS: βισμουθινίτης, BCS: μικτές φάσεις Bi-Cu-S, Bt: βισμουτίτης, Pr: πραϊσινγκερίτης, Mx: Ca-μιξίτης, Ml: μαλαχίτης, Ro: ρουσβελτίτης.

Ο μιξίτης, που απαντά με τη μορφή ιδιόμορφων εξαγωνικών πρισματικών κρυστάλλων, εντοπίζεται μέσα στη μάζα των ανθρακικών ορυκτών του χαλκού, κυρίως του μαλαχίτη (Σχ. 3β), αλλά πάντα σε επαφή με ορυκτά πιο πλούσια σε βισμούθιο, όπως ο ρουσβελτίτης και ο πραϊσινγκερίτης.

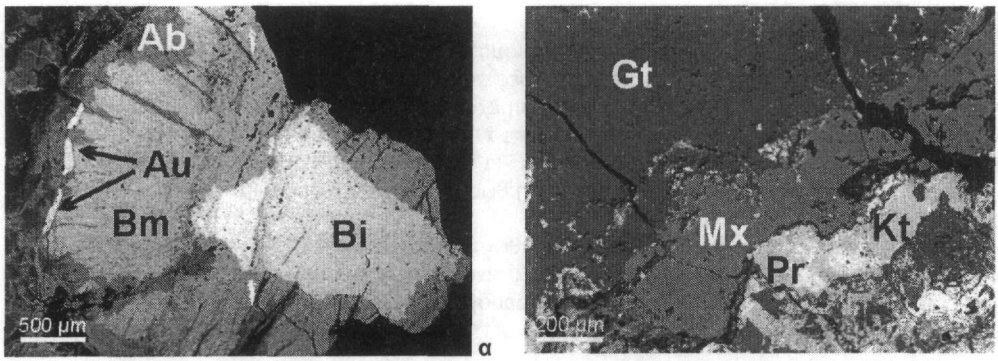
5.2.2 *Κοκκώδη ψευδόμορφα*

Στα κοκκώδη βισμουθιούχα ψευδόμορφα παρατηρήθηκαν οι εξής ακολουθίες ορυκτών, από το εσωτερικό προς την περιφέρεια: α) Αυτοφυές βισμούθιο → βισμίτης → «αρσενοβισμίτης» ± βισμουτίτης → κεττνερίτης – πραϊσινγκερίτης → μιξίτης (Σχ. 4). β) Αυτοφυές βισμούθιο → βισμίτης → βισμουτίτης → μπεϋερίτης. Παρόλο που χαρακτηριστικά ορυκτά της μίας μπορούν να απαντούν σε μικρές ποσότητες και στην άλλη, η διαφορά έγκειται στο περιεχόμενο σε αρσενικό, που στην πρώτη ακολουθία είναι σημαντικά μεγαλύτερο ενώ στη δεύτερη αμελητέο.

Το βισμούθιο εμφανίζεται σε μονοκρυσταλλικούς κόκκους μεγέθους έως 3 mm, με υπολειμματική μορφή, που υποδεικνύουν προέλευση από μεγαλύτερους πρωτογενείς κόκκους βισμουθίου που έχουν οξειδωθεί περιφερειακά.

Ο «αρσενοβισμίτης» θεωρείτο παλαιότερα ένα ορυκτό αλλά αργότερα αποχαρακτηρίστηκε, αφού διαπιστώθηκε ότι πρόκειται για μίγματα πραϊσινγκερίτη με ατελεστίτη, μιξίτη, μπεουδαντίτη – σεγκνιτίτη κ.α. (Kolitsch 1999). Στην παρούσα περίπτωση, διαπιστώθηκε ότι το μίγμα με μέση σύσταση «αρσενοβισμίτη» αποτελείται από μίγμα βισμουτίτη – πραϊσινγκερίτη.

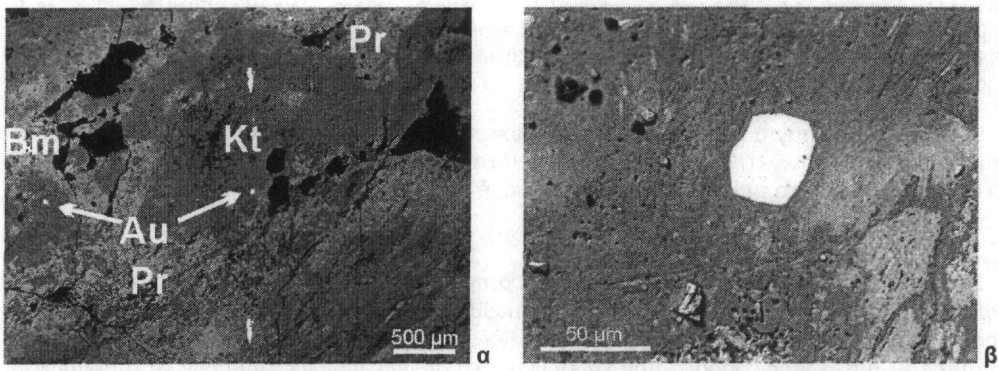
Ο μπεϋερίτης (beyerite) θεωρητικά είναι στερεό διάλυμα ενός ασβεστούχου και ενός μολυβδούχου ακραίου μέλους. Ενδεικτικά αναφέρεται μία μέση σύσταση $Ca_{0.75}Pb_{0.25}(BiO)_2(CO_3)_2$. Εδώ το περιεχόμενο σε μόλυβδο είναι μηδενικό, κάτι που έχει αναφερθεί μόνο σε μια περίπτωση μπεϋερίτη που προέρχεται από εξαλλοίωση βισμουθινίτη (Lawrence et al. 1998).



Σχήμα 4. α. Κοκκώδες ψευδόμορφο αυτοφυούς βισμουθίου. β. Δευτερογενείς βισμουθιούχες φάσεις στην περιφέρεια του προηγούμενου ψευδομόρφου.
Bi: βισμούθιο, Bm: βισμίτης, Ab: «αρσενοβισμίτης», Au: χρυσός, Pr: πραϊσινγκερίτης, Kt: κεττνερίτης, Mx: Camιξίτης, Gt: γκαιτίτης.

5.2.3 *Αυτοφυής χρυσός*

Ο χρυσός εμφανίζεται είτε ως στεφάνη στην περιφέρεια των ψευδομορφώσεων του αυτοφυούς βισμουθίου (Σχ. 4α), είτε ως διάσπαρτοι κόκκοι μέσα σε μάζα δευτερογενών βισμουθιούχων ορυκτών (Σχ. 5). Χαρακτηριστικό είναι ότι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις χρυσού εντοπίζονται μεταξύ των ψευδομορφωμένων κόκκων αυτοφυούς βισμουθίου.



Σχήμα 5. α. Κόκκοι αυτοφυούς χρυσού σε δευτερογενή βισμουθιούχα ορυκτά. β. Λεπτομέρεια της προηγούμενης φωτογραφίας.
Bm: βισμουτίτης, Pr: πραϊσινγκερίτης, Kt: κεττνερίτης, Au: χρυσός.

Μικροαναλύσεις έδειξαν ότι πρόκειται για αργυρούχο χρυσό, με 10,5% – 14,0% κ.β. Ag. Επίσης, περιέχει έως 0,9% κ.β. Cu. Ελάχιστοι κόκκοι που παρατηρήθηκαν μέσα σε δευτερογενή χαλκούχα ορυκτά παρουσιάζουν εμπλουτισμό σε χαλκό, που φθάνει το 6,9% κ.β., ενώ ο άργυρος μειώνεται στο 6,3% κ.β.

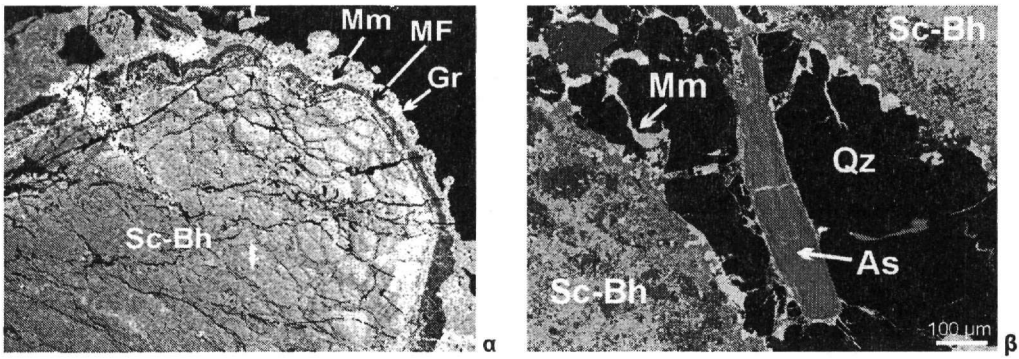
5.3 Αντιμονιούχος παραγένεση

Ορυκτολογικά πρόκειται για μίγματα κρυπτοκρυσταλλικών στιμπικονίτη – μπιντχαϊμίτη, με κυμαινόμενα ποσά μαλαχίτη. Οι μικροαναλύσεις που έγιναν στα μίγματα αυτά έδωσαν 28% - 38% κ.β. Sb και 23% - 43% κ.β. Pb, ανάλογα με την αναλογία των δύο φάσεων στο μίγμα. Μορφολογικά το υλικό σχηματίζει κοκκώδη συσσωματώματα. Στην περιφέρεια των κόκκων αναπτύσσονται και άλλες δευτερογενείς φάσεις όπως ο μιμετίτης και ο γκαρτρελλίτης (Σχ. 6). Ο σχηματισμός τους οφείλεται

σε κινητοποίηση και απομάκρυνση μέρους του μολύβδου από το εσωτερικό των κόκκων, σε αντίθεση με το αντιμόνιο, που συμπεριφέρεται ως αδιάλυτο.

Έχει διαπιστωθεί ότι σε όλη την έκταση του Λαυρίου τα κύρια πρωτογενή αντιμονιούχα ορυκτά είναι ο βουρνονίτης κα' ο τετραεδρίτης – τενναντίτης (Baumgärtl & Burow 2002, Voudouris & Economou-Eliopoulos 2003). Τα μίγματα στιμπικονίτη – μπιντχαΐμίτη και μαλαχίτη αναφέρονται ως σύνηθες δευτερογενές προϊόν εξαλλοίωσης του βουρνονίτη (Baumgärtl & Burow 2002, προσωπικές παρατηρήσεις). Στην παρούσα περίπτωση δεν παρατηρήθηκε καμία υπολειμματική φάση κάποιου πρωτογενούς αντιμονιούχου ορυκτού, αλλά πιθανότατα και εδώ να πρόκειται για βουρνονίτη εντελώς οξειδωμένο.

Οι συγκεντρώσεις αντιμονιούχων ορυκτών εντοπίστηκαν στα πλέον εξωτερικά τμήματα της μεταλλοφορίας, μακρύτερα από τις άλλες δύο κατηγορίες παραγενέσεων και συνεπώς, δεν ήταν δυνατόν να εξαχθούν συμπεράσματα για τη γενετική τους σχέση.



Σχήμα 6. α, Εικόνα από την αντιμονιούχο παραγένεση. β. Αρσενοπυρίτης σε χαλαζιακό φλεβίδιο.
Sc-Bh: μίγμα στιμπικονίτη – μπιντχαΐμίτη, MF: μικτές φάσεις Pb-Fe-As-S, Mm: μιμετίτης, Gr: γκαρτρελλίτης, Qz: χαλαζίας, As: αρσενοπυρίτης.

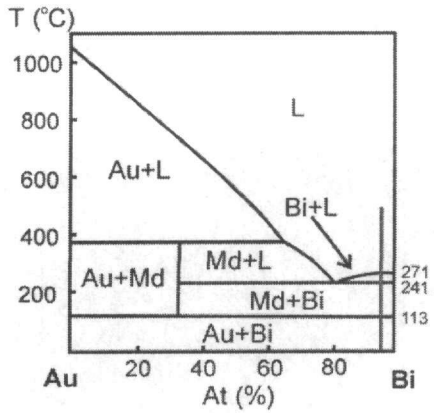
6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η άμεση χωρική σχέση των κόκκων του χρυσού με τα ψευδόμορφα αυτοφυούς βισμουθίου συνηγορεί για την υδροθερμική προέλευσή τους με κρυστάλλωση από μεταλλικό τήγμα Bi-Au, όπως υποδεικνύουν πειραματικά δεδομένα (Okamoto & Massalski 1983, Douglas et al. 2000), σύμφωνα με τα οποία υδροθερμικό ρευστό και υγρό βισμούθιο μπορούν να συνυπάρχουν ως δύο άμικτες υγρές φάσεις σε θερμοκρασίες πάνω από το σημείο τήξεως του τελευταίου (271°C). Το υγρό αυτό βισμούθιο αποτελεί εξαιρετική παγίδα χρυσού από υποκορεσμένα σε Au υδροθερμικά διαλύματα, ιδιαίτερα σε τιμές fS_2 κάτω από το όριο μαγνητοπυρίτη / σιδηροπυρίτη (Douglas et al. 2000). Σύμφωνα με τα παραπάνω, για τη μεταλλοφορία που μελετάται προτείνεται αρχική δέσμευση του χρυσού από το υδροθερμικό ρευστό μέσω μιας φάσεως υγρού βισμουθίου και στη συνέχεια, με την πτώση της θερμοκρασίας, έναρξη κρυστάλλωσης του αυτοφυούς βισμουθίου σε μεγάλους κρυστάλλους (Σχ. 7 και 8α). Στο ευτηκτικό σημείο κρυσταλλώθηκε το υπόλοιπο βισμούθιο και μαλδονίτης, Au_2Bi, ως λεπτομερής σύμφυση (Σχ. 8β), ενώ στους 113°C ο μαλδονίτης απομίχθηκε σε χρυσό και βισμούθιο (Σχ 8γ). Κατά την υπεργενετική οξείδωση του υλικού, απέμεινε ο χρυσός και οι πυρήνες του βισμουθίου (Σχ. 8δ). Σημειωτέον ότι η παρουσία μαλδονίτη έχει διαπιστωθεί στην περιοχή της Καμάριζας (Baumgärtl & Burow 2002).

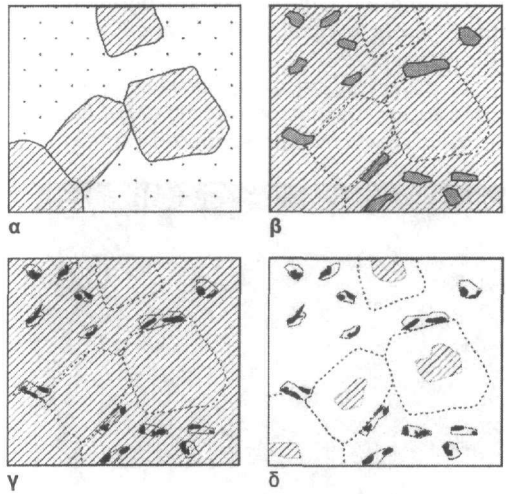
Οι συγκεντρώσεις χρυσού που περιγράφονται σε αυτή την εργασία διαφέρουν από εκείνες που προέρχονται από οξείδωση αρσενοπυρίτη – σιδηροπυρίτη, όπως προτείνονται από τον Skarpelis (2002), τόσο ως προς την παραγένεση, όσο και ως προς τη συνολική περιεκτικότητα σε χρυσό. Εξάλλου η απουσία κόκκων χρυσού στα οξείδια του σιδήρου που προέρχονται από αρσενοπυρίτη – σιδηροπυρίτη και περιβάλλουν τα βισμουθιούχα ψευδόμορφα συνηγορεί για τη σύνδεση του χρυσού με το βισμούθιο και όχι με τον αρσενοπυρίτη – σιδηροπυρίτη.

Από όλα τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η πρωτογενής μεταλλοφορία, στην εμφάνιση που μελετήθηκε, θα πρέπει να αποτελείτο από σιδηροπυρίτη ± αρσενοπυρίτη, χαλκοπυρίτη, βισμουθινίτη

(ή/και θειοάλατα βισμουθίου), αυτοφυές βισμούθιο, μαλδονίτη (που απομίχθηκε σε χρυσό και βισμούθιο) και βουρνονίτη. Από αυτά τα ορυκτά, ο χαλκοπυρίτης, ο βισμουθινίτης, το αυτοφυές βισμούθιο και ο μαλδονίτης φαίνεται ότι αποτέθηκαν συγχρόνως. Η απόθεσή τους έλαβε χώρα μετά την απόθεση του σιδηροπυρίτη και του αρσενοπυρίτη, στοιχείο που συμφωνεί με την παραγενετική ακολουθία που προτείνεται από τους Skarpelis (2002) και Voudouris & Economou-Eliopoulos (2003).



Σχήμα 7. Δυαδικό διάγραμμα φάσεων του συστήματος Bi-Au, (Okamoto & Massalski 1983). Η κάθετη γραμμή αντιστοιχεί σε σύσταση παραπλήσια με αυτήν του τήγματος που θεωρείται ότι έδωσε την παραγένεση αυτοφυούς βισμουθίου – αυτοφυούς χρυσού.



Σχήμα 8. Σχηματική παράσταση της κρυστάλλωσης και εξέλιξης ενός τήγματος Bi-Au. Διάστικτο λευκό: μεταλλικό τήγμα, διαγραμμισμένο λευκό: βισμούθιο, γκρίζοι κόκκοι: μαλδονίτης, μαύροι κόκκοι: χρυσός, λευκό: δευτερογενή βισμουθιούχα ορυκτά.

Η παρουσία αυτοφυούς βισμουθίου και χρυσού στην Καμάριζα είναι ιδιαίτερης σημασίας διότι είναι ισχυρή ένδειξη μαγματικής – υδροθερμικής γένεσης και υποδεικνύει απόθεση της μεταλλοφορίας σε συνθήκες με χαμηλές τιμές fS_2 και fO_2 των υδροθερμικών διαλυμάτων (Meinert 2000).

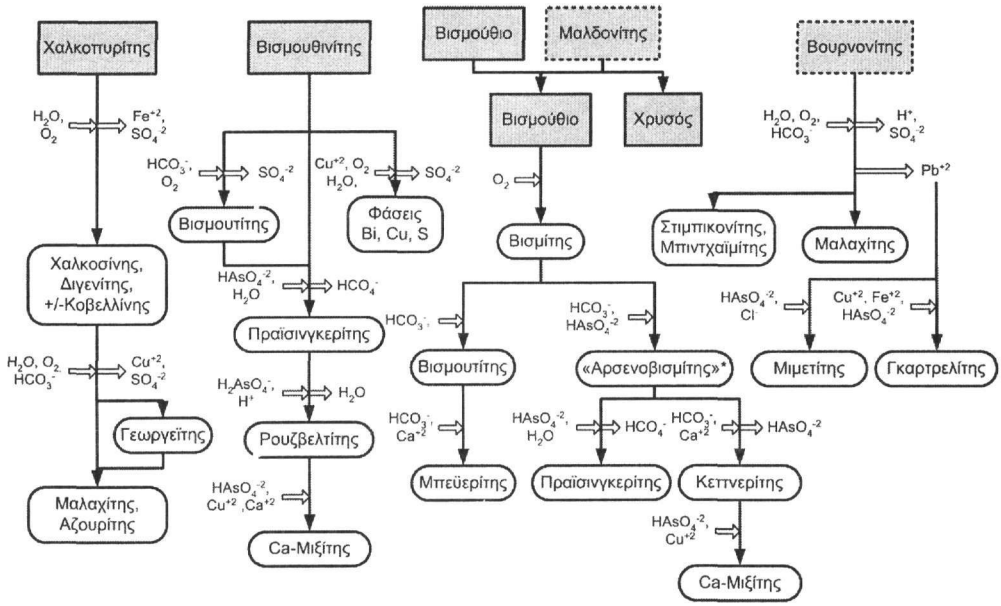
Τέλος, ως προς τα δευτερογενή ορυκτά των τριών παραγενέσεων, προέκυψαν οι σειρές διαδοχής που παρουσιάζονται στο σχήμα 9.

Από το σχήμα συμπεραίνεται ότι τα υπεργενετικά διαλύματα περιείχαν, εκτός από οξυγόνο, και όξινα ανθρακικά (HCO_3^-) και όξινα αρσενικικά ($HAsO_4^{-2}$ – $H_2AsO_4^-$) ιόντα, σε κυμαινόμενη αναλογία. Η παρουσία HCO_3^- οφείλεται στα περιβάλλοντα μάρμαρα, ενώ τα αρσενικικά ιόντα θα πρέπει να προέρχονται από αρσενίδια ή θειοάλατα του αρσενικού (π.χ. αρσενοπυρίτης, εναργίτης, λοελλινγκίτης, τετραεδρίτης – τενναντίτης).

Ο μιξίτης φαίνεται ότι προήλθε από αντίδραση των δευτερογενών βισμουθιούχων ορυκτών με το μαλαχίτη, παρουσία υπεργενετικών διαλυμάτων που περιείχαν αρσενικό. Η σταθερότητα του μαλαχίτη υποδεικνύει pH των διαλυμάτων μεγαλύτερο από 6-7, στο οποίο τα αρσενικικά ιόντα εμφανίζονται με μορφή $HAsO_4^{-2}$ (Garrels & Christ, 1965). Από τις μικροαναλύσεις φαίνεται ότι πρόκειται για μιξίτη πλούσιο σε ασβέστιο, το οποίο θα πρέπει να προέρχεται από τα αυτά τα υπεργενετικά διαλύματα. Έτσι, μία προτεινόμενη αντίδραση σχηματισμού του μιξίτη από π.χ. ρουσβελτίτη και μαλαχίτη είναι η εξής:

$$\underset{\text{ρουσβελτίτης}}{(1\text{-}x)BiAsO_4} + \underset{\text{μαλαχίτης}}{3Cu_2CO_3(OH)_2} + xCa^{+2} + (2+x)HAsO_4^{-2} + 4H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{Ca-μιξίτης}}{(Bi_{1-x}Ca_x)Cu_6(AsO_4)_{3-x}(HAsO_4)_x(OH)_6 \cdot 3H_2O} + 3HCO_3^- + OH^-$$



Σχήμα 9. Δευτερογενή ορυκτά που προέκυψαν από την εξαλλοίωση των αντίστοιχων πρωτογενών ορυκτών (γκρίζο φόντο) στις παραγενέσεις που μελετήθηκαν.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν τους κ.κ. Αλκιβιάδη Τσολάκο και Αναστάσιο Παπανικήτα για τη συμβολή τους στις εργασίες υπαίθρου.

Επίσης, τους κ.κ. Ευάγγελο Μιχαηλίδη, Ιωάννη Μήτση και Κωνσταντίνο Μπάρλα για τη βοήθειά τους κατά την εργαστηριακή έρευνα.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Κατερινόπουλος, Α. & Ζησιμοπούλου Ε., 1994. Τα ορυκτά των μεταλλείων του Λαυρίου. Αθήνα, Έκδοση Συλλόγου Ελλήνων Συλλεκτών Ορυκτών και Απολιθωμάτων, 304σ.

Κόκκορος, Π., 1955. Παρατηρήσεις επί ορυκτών τινών της Λαυρεωτικής. *Δελτίο Ελλ. Γεωλ. Εταιρείας*, II, 13-17.

Μαράκης, Γ., 1968. Παρατηρήσεις επί της ηλικίας της θειούχου μεταλλογενέσεως εις την περιοχήν των Κυκλάδων, *Ann. Geol. Pays Hell.*, 19, 695-700.

Μαρίνος, Γ. & Petrascheck, W. E., 1956. Λαύριον, *Γεωλ. Γεωφ. Μελ.*, ΙΓΜΕ, IV, 1, 246σ.

Παπασταύρου, Σ., Θεοφιλόπουλος, Δ., Τζανικιάν, Ζ., Βέργος, Σ., Ζαγκούρογλου, Κ., Καραντάσης, Σ., Μαυρίδου-Κανάκη, Φ. 1987. Τα αποτελέσματα της έρευνας στο Λαύριο για τον εντοπισμό μικτής θειούχου μεταλλοφορίας, Αδημοσίευτη εσωτερική έκθεση ΙΓΜΕ, 124σ.

Baltatzis, E., 1981. Contact metamorphism of a calc-silicate hornfels from Plaka area, Laurium, Greece, *N. Jb. Miner. Mh.*, 11, 481-488.

Baumgärtl, U. and Burow, J., 2002. Laurion, *Aufschluss*, 53, 5/6, 245-362.

Douglas, N., Mavrogenes, J., Hack, A. and England, R., 2000. The liquid bismuth collector model: an alternative gold deposition mechanism. *Geol. Soc. Australia*, AGC Abstr., 59, 135.

Economou, M., Skounakis, S. and Papathanasiou, C., 1981. Magnetite deposits of skarn type from the Plaka area of Laurium, Greece, *Chemie der Erde*, 40, 241-252.

Garrels, R. M. & Christ, C. L., 1965. Solutions, minerals and equilibria. New York, Harper and Row, 450p.

Kolitsch, U., 1999. Arsenobismite discredited, *Neues Jarhb. Mineral. Mon.*, 322-336.

Lawrence, L., Ramsden, A., Sharpe, J., Williams, P., 1998. End-Member Beyerite from the Alone Hand Mine, Cloncurry, Queensland, *Australian Journal of Mineralogy,* v.4, 1.
Leleu, M., 1966. Les gisements plombo-zinciferes du Laurium (Grece), *Sci. de la Terre*, XI, 3, 293-343.
Leleu, M., 1969. Essai d' .nterprétation thermodynamique en métallogenie: les minéralisations karstiques du Laurium (Grece), *Bull. B. R. G. M.*, 2ieme serie, II, No 4, 1-66.
Meinert, D. L., 2000. Gold in skarns related to epizonal intrusions, *in* Gold in 2000, Hagermann, S. & Brown, Ph., *Revies in Econ. Geol.*, 13, 347-375.
Okamoto, H. and Massalski, T. B., 1983. Au-Bi (gold-bismuth), *in* Tomkins, A. G. and Mavrogenes, J. A., 2003. Generation of metal-rich felsic magmas during crustal anatexis, *Geology*, 31, 765-768.
Skarpelis, N., 2002. Geodynamics and evolution of the miocene mineralization in the Cycladic - Pelagonian belt, Hellenides. *Δελτίο Ελλ. Γεωλ. Εταιρείας*, XXXIV, 6, 2191-2206.
Tomkins, A. G. and Mavrogenes, J. A., 2003. Generation of metal-rich felsic magmas during crustal anatexis, *Geology*, 31, 765-768.
Voudouris, P. & Economou-Eliopoulos, M., 2003. Mineralogy and chemistry of Cu-rich ores from the Kamariza carbonate-hosted deposit (Lavrion), Greece. *Mineral Exploration and Sustainable Development*, 499-502.
Wendel, W. and Markl, G., 1999. Lavrion, Mineralogische Klassiker und Raritäten für Sammler, *Lapis*, 24, 7/8, 34-52.

ABSTRACT

MINERALOGICAL STUDY OF BISMUTH – GOLD – ANTIMONY MINERALIZATION AT THE AREA OF KAMARIZA, LAVRION

Solomos Ch., Voudouris P. and Katerinopoulos A.
Department of Mineralogy – Petrology, Faculty of Geology, University of Athens, Panepistimioupolis 15784 Athens. terrfilii@in.gr, voudouris@geol.uoa.gr, akaterin@geol.uoa.gr

At the Lavrion mine› area, near the village of Kamariza, an oxidized mineralization unusually rich in bismuth, gold, antimony and copper has been studied. Three different parageneses have been recognized and described: a) a copper-rich assemblage, containing chalcopyrite, chalcocine, digenite, covelline, azurite, malachite and georgeite, b) a bismuth-gold-rich assemblage, consisting of native bismuth, bismuthinite, native gold, bismite, bismutite, beyerite, kettnerite, preisingerite, rooseveltite and mixite and c) an antimony-rich one, comprising stibiconite, bindheimite, mimetite and gartrellite. The mineral study suggests that the primary mineralization should consist of pyrite ± arsenopyrite, chalcopyrite, bismuthinite (and/or bismuth sulphosalts), native bismuth, maldonite (which has been exsoluted to gold and bismuth) and bournonite. The oxidation of this primary mineralization and the reac ion with supergene solutions containing significant amounts of HCO_3^- and $HAsO_4^{-2}$ – $H_2AsO_4^-$, caused the formation of 17 secondary minerals.

ελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

Η ΘΕΙΟΥΧΟΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑ ΣΤΙΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΕΠΤΑΔΕΝΔΡΟΥ ΚΑΙ ΡΑΧΗΣ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΡΟΔΟΠΗΣ

Χατζηκύρκου Α.[1] , Μιχαηλίδης Κ.[2]
[1] *ΙΓΜΕ, Φράγκων 1, 546 26 Θεσσαλονίκη*

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

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελετάται η θειούχος μεταλλοφορία των περιοχών Επταδένδρου και Ράχης που φιλοξενείται στην Ανώτερη Τεκτονική Ενότητα της ανατολικής Ροδόπης. Αυτή η μεταλλοφορία συνδέεται με μια ρηξιγενή ζώνη ΒΑ-ΝΔ κατεύθυνσης. Τα μεταλλοφόρα σώματα βρίσκονται στην επαφή μεταξύ γρανιτοειδών διεισδύσεων και μετα-υπερβασικών – βασικών πετρωμάτων, καθώς και μέσα στα μετα-υπερβασικά – βασικά πετρώματα. Η ορυκτολογία της μεταλλοφορίας περιλαμβάνει σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη ως κύρια ορυκτά, σφαλερίτη, γαληνίτη, μαγνητίτη και αιματίτη ως επουσιώδη τα οποία δημιουργούν επίσης και τοπικές συγκεντρώσεις και ορυκτά Bi, Ag και Co-Ni. Τα μη μεταλλικά ορυκτά είναι χλωρίτης, χαλαζίας, ασβεστίτης και σερικίτης.

Τα χαρακτηριστικά της μεταλλοφορίας όπως η πτύχωση λεπτών μεταλλοφόρων στρωμάτων, κατακλαστική υφή, πλαστική παραμόρφωση, ανόπτηση ή δημιουργία πορφυροβλαστών σιδηροπυρίτη, αποτελούν τυπικές ενδείξεις μεταμόρφωσης και επιβεβαιώνουν την παραδοχή ότι η μεταλλοφορία έχει επηρεαστεί από μια σειρά μεταμορφικών και παραμορφωτικών γεγονότων.

Οι πορφυροβλάστες σιδηροπυρίτη παρουσιάζουν μια χαρακτηριστική χημική ζώνωση με υψηλότερες περιεκτικότητες σε Ni και Co στις περιφερειακές ζώνες.

Για την περιοχή μελέτης μια μεταλλογενετική διεργασία δύο σταδίων έγινε αποδεκτή. Πρώτα σχηματίσθηκε μια στρωματόμορφη μεταλλοφορία σε υποθαλάσσιο περιβάλλον που συνδέθηκε με υπερβασικά-βασικά πετρώματα. Αργότερα, η διείσδυση των γρανιτοειδών ανακίνησε μέρος αυτής της μεταλλοφορίας προς τη ρηξιγενή ζώνη. Επιπλέον, τα μαγματικά ρευστά των γρανιτοειδών πρόσφεραν νέες ποσότητες μεταλλοφορίας κυρίως Zn και Pb.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αντικείμενο της εργασίας αυτής είναι η μελέτη της χαλκούχου μεταλλοφορίας στις περιοχές Επταδένδρου (Aberdeen) και Ράχης (Μπάϊκο) στην Ανατολική Ροδόπη (Σχ.1). Η μεταλλοφορία αυτή φιλοξενείται σε λιθολογικούς σχηματισμούς που ανήκουν στην Ανώτερη Τεκτονική Ενότητα (ΑΤΕ). Δόθηκε βαρύτητα στη μελέτη της ορυκτολογίας – ορυκτοχημείας και των ιστολογικών χαρακτηριστικών της μεταλλοφορίας αυτής, σε μια προσπάθεια να ερμηνευθεί ο τρόπος γένεσής της.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η Ανώτερη Τεκτονική Ενότητα (Α.Τ.Ε.) περιλαμβάνει μια μεταμορφωμένη οφιολιθική σειρά (Mposkos 1989, Mposkos and Perdikatsis 1989), πάνω στην οποία επικάθονται ασύμφωνα οι σχηματισμοί της ηφαιστειοϊζηματογενούς λεκάνης του Πριαμπονίου – Ολιγοκαίνου. Στην περιοχή Λεπτοκαρυάς - Αισύμης η ΑΤΕ είναι επωθημένη στους σχηματισμούς της Κατώτερης Τεκτονικής Ενότητας με διεύθυνση βόρεια και πάχος που ξεπερνά τα 800 μ. (Billett and Nesbitt 1986), ενώ στην περιοχή Γιαννούλη η ενότητα αυτή έχει πολύ μεγαλύτερο πάχος και είναι επωθημένη δυτικά στους σχηματισμούς της Κατώτερης Τεκτονικής Ενότητας (Κ.Τ.Ε.).

Οι λιθολογικοί σχηματισμοί της Α.Τ.Ε. αποτέλεσαν το αντικείμενο λεπτομερούς πετρολογικής μελέτης, αφού σ' αυτούς εντοπίζονται, όπως αναφέρθηκε, οι μεταλλοφόρες εμφανίσεις που μελε-

τώνται. Οι σχηματισμοί της ΑΤΕ εμφανίζονται σε διαφορετικές διαστάσεις και θέσεις λόγω της παραμόρφωσης.

Η ΑΤΕ περιλαμβάνει τους εξής λιθολογικούς σχηματισμούς:

1. Μετα-υπερβασικά πετρώματα (σερπεντινίτες)
2. Μεταβασικά πετρώματα (αμφιβολίτες, κεροστιλβίτες και μεταγάββροι)
3. Όξινα πετρώματα (τροντγεμίτες, γνεύσιοι και πηγματίτες) και
4. Μάρμαρα και
5. Όξινα ηφαιστειακά

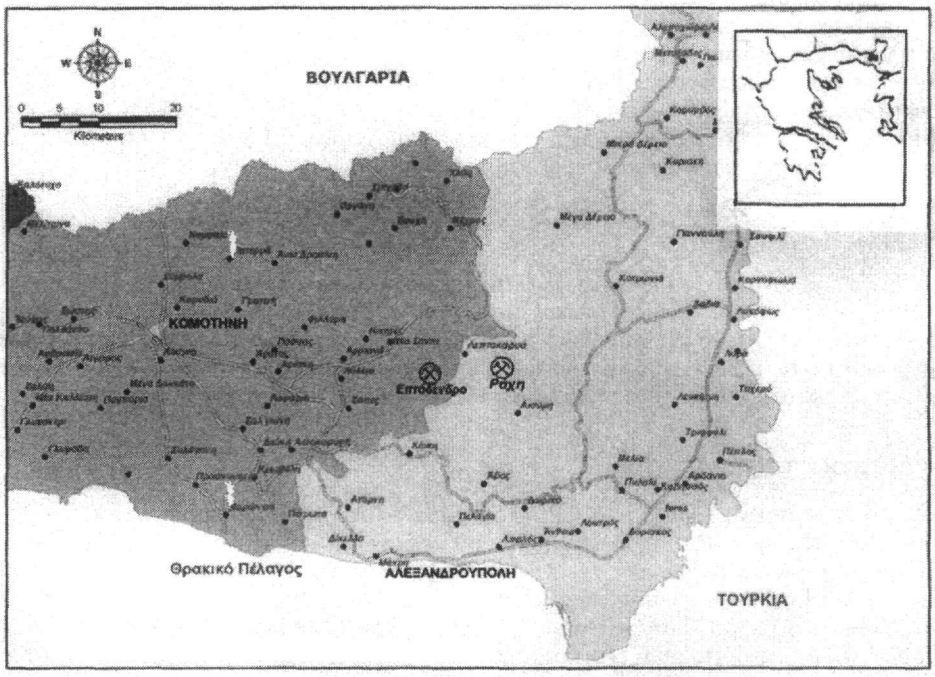
Με βάση τη γεωλογία και τα γεωχημικά χαρακτηριστικά των πετρωμάτων πιστεύεται ότι τα μετα-υπερβασικά-βασικά και όξινα πετρώματα αποτελούν μέλη μιας οφιολιθικής σειράς πιθανόν Ιουρασικής ηλικίας που δημιουργήθηκε σε γεωτεκτονικές συνθήκες νησιώτικου τόξου (Χατζηκύρκου 2003).

3 ΜΕΤΑΛΟΦΟΡΙΕΣ ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΡΟΔΟΠΗ

3.1 Γενικά

Στην ευρύτερη περιοχή της ανατολικής Ροδόπης εντοπίζεται πληθώρα μεταλλοφόρων εμφανίσεων, αρκετές από τις οποίες έτυχαν εκμετάλλευσης κατά το παρελθόν, μεταξύ αυτών οι σπουδαιότερες είναι: χαλκούχος μεταλλοφορία πορφυριτικού τύπου στα Πεύκα Αλεξ/λεως (Michael et al. 1989, Δήμου κ.ά. 1994) και επιθερμικού χρυσού στις περιοχές Πετρωτά και Κώνου-Κασσιτερές (Michael et al. 1995, Voudouris 1997, Βουδούρης και Σκαρπέλης 1998).

Για τη μεταλλοφορία των περιοχών Επταδένδρου και Ράχης στην Ανατολική ασχολήθηκαν παλαιότερα οι Bitzios et al. (1981), Κωνσταντινίδης κ.ά. (1983), Billet and Nesbitt (1986), Ashworth et al. (1988), Nesbitt et al. (1988).



Σχ.1. Γεωγραφική θέση περιοχής Επταδένδρου και Ράχης.

3.2 Μεταλλοφόρες εμφανίσεις Επταδένδρου και Ράχης

Στην περιοχή Επταδένδρου διανοίχτηκαν ερευνητικές στοές το 1912 από τους Τούρκους, το 1935 από τους Άγγλους και το 1968 από τη ΓΕΜΕΕ Α.Ε., ενώ στην περιοχή Ράχης από τους Τούρκους το 1912. Επίσης στην περιοχή Ράχης πραγματοποιήθηκε γεωχημική έρευνα εδάφους και επαναδιάνοιξη παλαιών στοών από το ΙΓΜΕ το 1982.

Στις περιοχές έρευνας έγινε χαρτογράφηση τμήματος μεταλλευτικών στοών, στο βαθμό που ήταν προσπελάσιμες.

Από την εργασία αυτή προέκυψε ότι η μεταλλοφορία φιλοξενείται σε μια ρηξιγενή ζώνη ΒΑ – ΝΔ διεύθυνσης στην επαφή μετα-υπερβασικών-βασικών πετρωμάτων και τροντγεμιτικών διεισδύσεων όπου εμφανίζεται υπό μορφή μικρών φακών, σε μήκος που κυμαίνεται από 10 μέχρι 30 μέτρα, και πάχος που φθάνει το ένα μέτρο. Επίσης επεκτείνεται με τη μορφή στρωματόμορφων σωμάτων μέσα στα υπερβασικά-βασικά πετρώματα, τα οποία παρουσιάζονται έντονα χλωριτιωμένα, σε ορισμένες θέσεις βρίσκεται στα περιθώρια των τροντγεμιτών.

Έτσι,

η μεταλλοφορία μπορεί να διακριθεί από άποψη διάταξης των μεταλλοφόρων σωμάτων στο χώρο σε:

Φλεβικού τύπου: που πληρεί την τεκτονισμένη ζώνη και βρίσκεται στη επαφή των τροντγεμιτών με τα μετα-υπερβασικά – βασικά πετρώματα.

Στρωματόμορφου τύπου: όταν αυτή εγκλείεται μέσα στα μετα-υπερβασικά – βασικά πετρώματα.

Από λεπτομερέστερη έρευνα η μεταλλοφορία διακρίθηκε στους παρακάτω τρεις μορφολογικούς τύπους, ανάλογα με την ποσότητα μεταλλικών ορυκτών ή και τον τρόπο πλήρωσης του χώρου:

α) φλεβική
β) συμπαγής-ημισυμπαγής
γ) διάσπαρτος

3.3 Ορυκτολογική σύσταση του μεταλλεύματος

Από τη μικροσκοπική μελέτη και τις αναλύσεις με μικροαναλυτή διαπιστώθηκε η παρακάτω ορυκτολογική σύσταση (Χατζηκύρκου 2003) των δύο τύπων μεταλλοφορίας:

1. **Στρωματόμορφη μεταλλοφορία:** αποτελείται κύρια από τα ορυκτά σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη με επουσιώδη μαγνητίτη, μαγνητοπυρίτη, ενώ τα μη μεταλλικά ορυκτά είναι χλωρίτης και χαλαζίας.
2. **Φλεβική μεταλλοφορία:** παρουσιάζει μεταβολές από τη μια θέση στην άλλη στην αναλογία των ορυκτών, τα οποία διακρίθηκαν ανάλογα με την αφθονία τους σε:

Κύρια: σιδηροπυρίτης, χαλκοπυρίτης, μαγνητίτης και αιματίτης.

Δευτερεύοντα ή επουσιώδη: σφαλερίτης, γαληνίτης,

Σε ίχνη: βισμουθινίτης, εμπλεκτίτης, αϊκινίτης, τετραδυμίτης, βιττισενίτης, μιλλερίτης, εσσίτης, σιεγκενίτης, βορνίτης, μαγνητοπυρίτης, κοβελλίνης, γκαιτίτης,

Μη μεταλλικά: χλωρίτης και χαλαζίας, ενώ τοπικά παρατηρούνται ασβεστίτης και σερικίτης.

Σε αρκετές θέσεις και ανεξάρτητα από τον τύπο της μεταλλοφορίας διαπιστώθηκε παρουσία χρωμιούχου σπινελλίου. Αυτό το γεγονός επιβεβαιώνει την άποψη ότι ο χώρος ανάπτυξης των μεταλλοφόρων σωμάτων είναι σ' αυτές τις περιπτώσεις το αρχικό υπερβασικό πέτρωμα.

Η αυξημένη ποσότητα κατά θέσεις πυριτικού υλικού αναγνωρίστηκε ότι έχει σχέση με τις διεισδύσεις των τροντγεμιτών σε τεκτονισμένες ζώνες, αλλά και με την αποβολή υδροθερμικού χαλαζία κατά τη μεταλλογενετική διεργασία.

Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στα χαρακτηριστικά των κύριων ορυκτών της μελετούμενης μεταλλοφορίας.

3.3.1 *Σιδηροπυρίτης*

Εμφανίζεται σχεδόν πάντα σε ιδιόμορφους κρυστάλλους, διαφορετικού μεγέθους. Επίσης σχηματίζει χαρακτηριστικούς πορφυροβλάστες (Εικ.1), που το μέγεθός τους φθάνει τα 2 εκ. ή εκτεταμένα πολυγωνικά συσσωματώματα.

Συχνά παρουσιάζει κατακλαστική υφή μέχρι και φαινόμενα μυλωνιτίωσης (Εικ.2).

Φιλοξενεί εγκλείσματα μη μεταλλικών ορυκτών σε κυκλική ομόκεντρη διάταξη, που μαρτυρά τη ζώνωση του ορυκτού.

Η προσβολή του με χημικά αντιδραστήρια αποκάλυψε τη μικρομωσαϊκή μορφή με τριπλά σημεία επαφής (Εικ.3), καθώς και μια οπτική ζώνωση (πυρήνας ακανόνιστος και γύρω ανάπτυξη ιδιόμορφου κρυστάλλου) (Εικ.4).

3.3.2 *Χαλκοπυρίτης*

Ο χαλκοπυρίτης σχηματίζει λεπτές ζώνες εναλλασσόμενες με στρώσεις συνδρόμων ορυκτών, κυρίως χλωρίτη (Εικ.5).

Συνήθως παρατηρείται ως υλικό πλήρωσης στις διακρυσταλλικές θέσεις του σιδηροπυρίτη ή στις διαρρήξεις του. Επίσης είναι δυνατόν κόκκοι σιδηροπυρίτη να είναι διεσπαρμένοι μέσα στη μάζα του χαλκοπυρίτη σχηματίζοντας ένα χαρακτηριστικό «νησοειδή» ιστό (Εικ.6).

3.4 Ιστοί και υφές από τη μεταμόρφωση

Η λεπτομερής μελέτη στο μικροσκόπιο πολλών δειγμάτων μεταλλεύματος ανέδειξε πολλά χαρακτηριστικά, όπως επίσης παρουσιάζονται στις προηγούμενες εικόνες, τα οποία επιβεβαιώνουν την άποψη ότι η μεταλλοφορία δέχθηκε ένα ή περισσότερα παραμορφωτικά-μεταμορφικά επεισόδια. Τα σπουδαιότερα απ' αυτά είναι:

- πτύχωση λεπτών μεταλλοφόρων σωμάτων
- τα χαρακτηριστικά του σιδηροπυρίτη που περιγράφηκαν: ανάπτυξη πορφυροβλαστών, φαινόμενα κατάκλασης, πολυγωνικός ιστός και ζωνώδης δομή των πορφυροβλαστών
- διαμελισμός ή διάρρηξη και μετατόπιση κρυστάλλων ορυκτών.

Η στρωματοειδής ανάπτυξη της μεταλλοφορίας μπορεί να είναι αποτέλεσμα μεταμορφικής διεργασίας, μπορεί όμως να είναι και αρχικό γνώρισμα συγγενετικό.

4 ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ

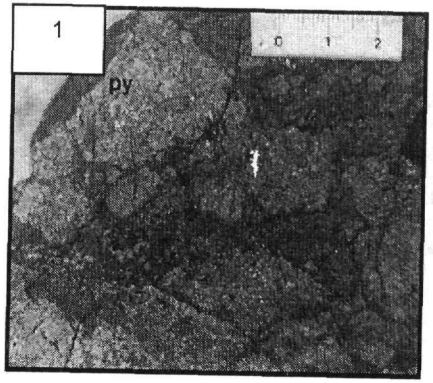
Η μελέτη του χημισμού των σουλφιδίων της περιοχής Επταδένδρου και Ράχης, έγινε με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή.

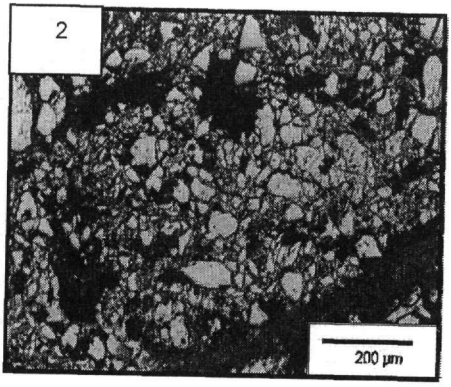
Χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι οργάνων: Jeol Superprobe 753 του Ι.Γ.Μ.Ε. (συνθήκες λειτουργίας: 20 KV τάση επιτάχυνσης, 5nA ρεύμα δείγματος 1μm διάμετρος δέσμης ηλεκτρονίων και 20 sec χρόνος μέτρησης) και Jeol JSM-840A SEM-EDS του Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (συνθήκες λειτουργίας:15 KV τάση επιτάχυνσης, 3nA ρεύμα δείγματος σε πρότυπο κοβάλτιο, 1μm διάμετρος δέσμης ηλεκτρονίων και 100 sec χρόνος μέτρησης). Για τη ρύθμιση του συστήματος ανάλυσης χρησιμοποιήθηκαν φυσικά ή συνθετικά πρότυπα.

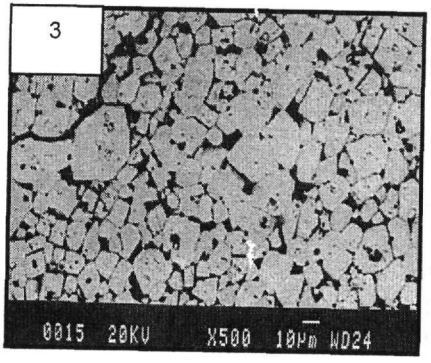
Το σύνολο των ορυκτών που μελετήθηκαν παρουσιάζουν συστάσεις πολύ κοντά στη στοιχειομετρική.

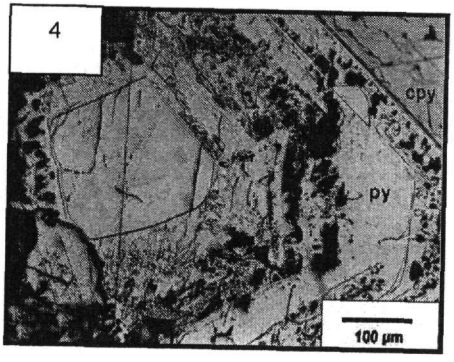
Ιδιαίτερη αναφορά γίνεται στην περίπτωση του ζωνώδους σιδηροπυρίτη. Η οπτική ζώνωση που διαπιστώθηκε μετά από προσβολή, για ένα λεπτό με 6M HCl και ένα λεπτό με πυκνό HNO_3, αποδεικνύεται ταυτόχρονα με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή ότι αποτυπώνει μια χημική ζώνωση. Συνεπώς, υπάρχει σαφής παρουσία δυο γενεών στον ίδιο κρύσταλλο. Ο πυρήνας αποτελεί την πρώτη γενεά και χαρακτηρίζεται ως σιδηροπυρίτης Ι, με κύριο γνώρισμα του τις χαμηλές συγκεντρώσεις σε Co και Ni. Η περιφέρειά του αποτελεί τη δεύτερη γενεά και χαρακτηρίζεται ως σιδηροπυρίτης ΙΙ, που συγκριτικά με τον σιδηροπυρίτη Ι παρουσιάζει υψηλότερες συγκεντρώσεις σε Co και Ni.

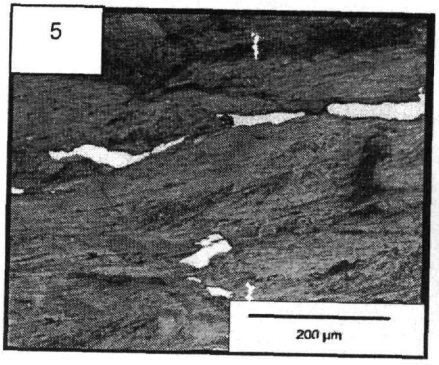
Ειδικά για το σιδηροπυρίτη που παρουσιάζει χημική ζώνωση έγιναν αναλύσεις σάρωσης κατά μήκος κρυστάλλων από τους οποίους φαίνεται η διαφορά στην περιεκτικότητα του πυρήνα και των περιφερειακών ζωνών σε Ni ή και Co (Εικ.7). Οι παρατηρήσεις αυτές, σε συνδυασμό με το γεγονός της παρουσίας του ορυκτού σε μετα-υπερβασικά-βασικά πετρώματα, αποτέλεσαν ένα σημαντικό βοήθημα για την ερμηνεία της γένεσης της μεταλλοφορίας. Γίνεται σαφές ότι κατά την ανάπτυξη της δεύτερης γενεάς σιδηροπυρίτη τα μεταλλοφόρα ρευστά εμπλουτίσθηκαν με τα στοιχεία Ni και Co. Πηγή αυτών των στοιχείων θα πρέπει να είναι το πετρολογικό περιβάλλον διαμέσου του οποίου κινήθηκαν τα ρευστά αυτά.

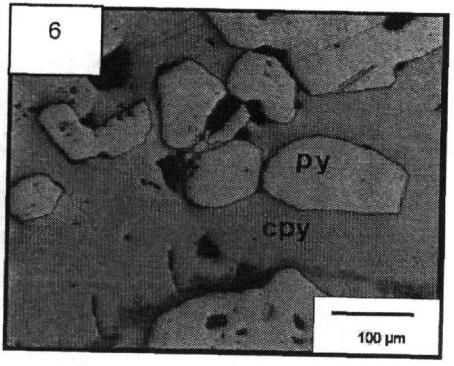




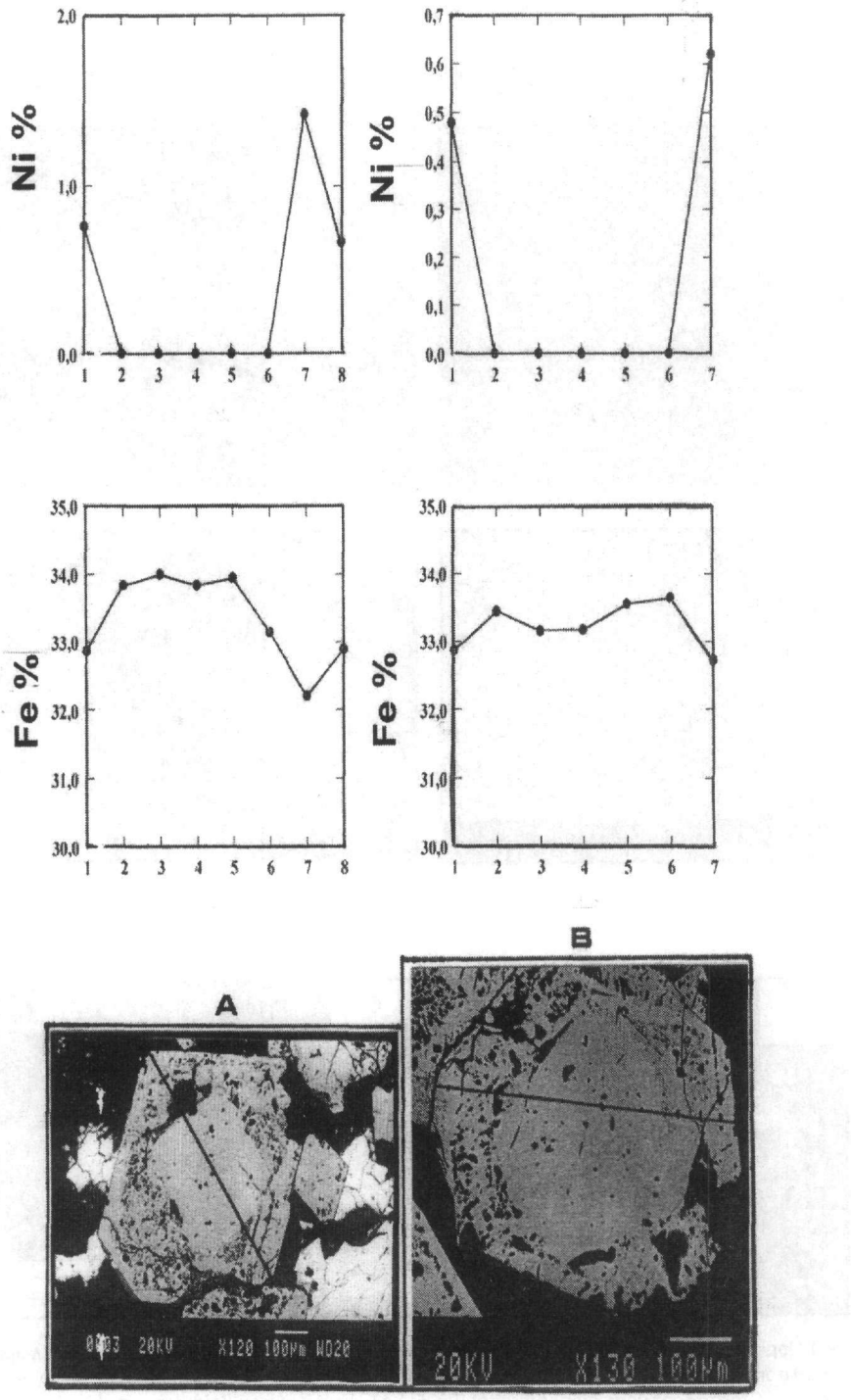








Εικ.1.Πορφυροβλάστες σιδηροπυρίτη (μακροσκοπικό δείγμα). Μικροφωτογραφίες σε ανακλώμενο φως και παράλληλα πολαροειδή. Εικ.2. Κατακλαστική υφή σιδηροπυρίτη.Εικ.3.Σιδηροπυρίτης με μικρομωσαϊκή υφή. Εικ.4. Ζωνώδης βλαστοπορφύρης σιδηροπυρίτη, Εικ. 5. Χαλκοπυρίτης που βρίσκεται παράλληλα με τα πετρογενετικά ορυκτά. Εικ.6. Νησοειδής ιστός σιδηροπυρίτη στο χαλκοπυρίτη.



Εικ. 7. Κρύσταλλοι ζωνώδους σιδηροπυρίτη που σαρώθηκαν κατά τη διεύθυνση της γραμμής με τον αναλυτή. Μικροφωτογραφία SEM οπισθοανακλώμενων ηλεκτρονίων και γραφήματα κατανομής των στοιχείων Ni και Fe από την περιοχή Επταδένδρου (A) και Ράχης (B).

5 ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΤΗΣ ΓΕΝΕΣΗΣ

Από τη συνολική έρευνα στην περιοχή μελέτης μπορούμε να τονίσουμε τα εξής:

1. Πρόκειται για ιδιάζουσα περίπτωση χαλκούχου μεταλλοφορίας που φιλοξενείται σε μετα-υπερβασικά-βασικά πετρώματα και στην επαφή με γρανιτοειδή (τροντγεμίτες).
2. Η μεταλλοφορία παρουσιάζει σαφείς χαρακτήρες αναμόρφωσης και παραμόρφωσης.

Η θέση των κοιτασμάτων θα μπορούσε να οδηγήσει στη σκέψη της ανάπτυξης της μεταλλοφορίας κατά μήκος ζωνών διάτμησης (shear zones) μέσα στις οποίες διακινήθηκαν μεταλλοφόρα ρευστά ως ένα πιθανό σενάριο για την ερμηνεία της γένεσης.

Από τη διερεύνηση της διεθνούς βιβλιογραφίας ανάλογες περιπτώσεις κοιτασμάτων που να σχετίζονται με λιθολογικό περιβάλλον υπερβασικών – βασικών έχουν βρεθεί στις περιοχές της μεσοωκεάνιας ράχης του Ατλαντικού (Cannat 1993, Murphy and Meyer 1998), όπου περιγράφεται η σύγχρονη γένεση σουλφιδίων (κυρίως χαλκού) πάνω σε υπερβασικό υπόβαθρο σε βάθος 2970 μετρων στο θαλάσσιο πυθμένα στο υδροθερμικό πεδίο Logatcev (14^0 45' N). Τα υπερβασικά εμφανίζονται στο θαλάσσιο πυθμένα ως αποτέλεσμα βραδείας επέκτασης μικρής ποσότητας ή και χαμηλής προσφοράς θερμότητας από την ασθενόσφαιρα βασικής έκχυσης μάγματος σε βραδείας διάρκειας μαγματικό θάλαμο και της δημιουργίας συνεχούς φλοιού που αποτελείται από βασικές διεισδύσεις σε υπερβασικό φλοιό. Στο κοίτασμα Bou Azzer στο Μαρόκο (Leblanc and Billaud 1982), όπου αναφέρεται ότι η μεταλλοφορία εντοπίζεται μέσα στους συμπαγείς σερπεντινίτες και στην επαφή των σερπεντινιτών-γάββρων. Στα Ουράλια το κοίτασμα του Ishkinino (Wipfler et al. 1999), όπου η μεταλλοφορία εντοπίζεται στην επαφή σκούρων ανθρακοπυριτικών σχιστολίθων, ταλκοποιημένων σερπεντινιτών και θολεϊτικών βασαλτων. Επίσης στο Maryland Piedmont των ΗΠΑ (Candela et al. 1989), όπου η μεταλλοφορία βρίσκεται στην επαφή σερπεντινιωμένων υπερβασικών πετρωμάτων και μεταϊζημάτων (πηλιτών-ψαμμιτών). Από τις προαναφερθείσες μελέτες προέκυψε ότι είναι δυνατόν να σχηματισθούν κοιτάσματα Cu-FeS_2 αντίστοιχα με εκείνα της Κύπρου και σε υπερβασικά πετρώματα.

Ως πιθανότερο λοιπόν σενάριο ερμηνείας της γένεσης των κοιτασμάτων της περιοχής μελέτης δεχόμαστε μια δύο σταδίων μεταλλογενετική διεργασία:

1. Απόθεση σε υποθαλάσσιο περιβάλλον μιας χαλκούχου στρωματόμορφης μεταλλοφορίας κατά τη διάρκεια της δημιουργίας νέου ωκεάνιου φλοιού. Στη διάρκεια πιθανόν του Ιουρασικού ή και παλαιότερα γίνεται άνοδος του άνω μανδύα κατά μήκος ρηγμάτων αποκόλλησης, στη διεργασία της ωκεάνιας επέκτασης πιθανόν σύμφωνα με το μοντέλο που προτείνει ο Cannat (1993). Το αποτέλεσμα της μαγματικής δραστηριότητας και η συνεχιζόμενη διεργασία της ωκεάνιας επέκτασης, προκαλεί την ανάπτυξη νέων ρηγμάτων στον αποδυναμωμένο φλοιό. Έτσι έχουμε μια ευνοϊκή περίπτωση για την υδροθερμική κυκλοφορία του θαλασσινού νερού μέσα στο θερμαινόμενο εκ νέου βασικό – υπερβασικό ανώτερο τμήμα του ωκεάνιου φλοιού για το σχηματισμό των μεταλλοφόρων σωμάτων σε υπερβασικά - βασικά περιβάλλοντα με την απόθεση μεταλλοφορίας Cu-FeS_2, έστω και σε μικρές συγκεντρώσεις, σύμφωνα με όσα παρατήρησαν οι Murphy and Meyer (1998).

2. Ανακίνηση της μεταλλοφορίας κατά τη διείσδυση των τροντγεμιτών από βαθύτερα σημεία και απόθεση στα συστήματα διάρρηξης που δημιουργήθηκαν στην επαφή τους με μετα-υπερβασικά-βασικά πετρώματα, με παράλληλη προσθήκη στοιχείων όπως Pb, Zn και τα Bi, Te, Co, Ni.. Το τροντγεμιτικό μάγμα μαζί με τα ρευστά του κατά την έξοδό του με διαδικασίες ρωγμάτωσης ανακίνησε την προϋπάρχουσα χαλκούχο μεταλλοφορία από τον ίδιο τύπο πετρωμάτων και έδωσε τη μεταλλοφορία της δεύτερης γενεάς τη φλεβική, που ουσιαστικά εμφανίζεται ως πλήρωση ρηξιγενούς ζώνης σε επαφή μετα-υπερβασικών-βασικών πετρωμάτων με τους τροντγεμίτες, η οποία είναι πλούσια σε χαλκοπυρίτη. Το στάδιο αυτό είναι συνδεδεμένο με την εκλογιτική φάση μεταμόρφωσης ηλικίας Κατ. Κρητιδικό.

3. Τέλος, αναμόρφωση της μεταλλοφορίας στη διάρκεια του τελευταίου μεταμορφικού επεισοδίου πρασινοσχιστολιθικής φάσης ηλικίας Ηωκαίνου-Ολιγοκαίνου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ashworth, K.L., Billet, M.F., Constantinides, D., Demetriades, A., Katirtzoglou, C. and Michael C. 1988. Base Metal Mineralization in the Evros Region, N.E. Greece. In: Friedrich, G.H and Herzig, P.M. (eds): Base Metal Sulfide Deposits. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 169 -181.

Βουδούρης, Π. και Σκαρπέλης, Ν. (1998): Μεταλλοφορίες επιθερμικού χρυσού-αργύρου στις περιοχές Περάματος (Θράκη) και Λήμνου. *Δελτ. Ελλην. Γεωλ. Εταιρ. τόμ. XXXII/3,* 125-135.

Billett, M.F. and Nesbitt, R.W. 1986. Base metal minerallization associated with mafic and ultramafic rocks, eastern Rhodope massif, Greece. Trans. Inst. Min. Metall., 95B: 37 - B45.

Bitzios, D., Constantinides, D., Demades, E., Demetriades, A., Katirtzoglou, C. and Zachos, S. 1981. Mixed sulphide mineralization of the Greek Rhodope, I.G.M.E., 118 p.

Candela, P.A., Wylie, G.A. and Burke, M.T. 1989. Genesis of the ultramafic rock-associated Fe-Cu-Co-Zn-Ni deposits of the Sykesville district, Maryland Piedmont. Econ. Geol., 84, 663 - 675.

Cannat, M. 1993. Emplacement of mantle rocks in the seafloor at mid-ocean ridges. J. Geophys. Res., 98, B3, 4163 - 4172.

Δήμου, Ε., Μιχαήλ, Κ. και Serment, R. (1994): Ορυκτολογική σύσταση της επιθερμικής πολυμεταλλικής μεταλλοφορίας Πεύκων Ροδόπης. *Δελτ. Ελλην. Γεωλ. Εταιρ.* τόμ. XXX/1, 533 - 550.

Κωνσταντινίδης, Δ., Κατιρτζόγλου, Κ., Μιχαήλ, Κ., Δημητριάδης,Α., Αγγελόπουλος, Α. και Κωνσταντινίδου, Ε. 1983. Μεταλλογενετικός χάρτης Ν. Έβρου. Ι.Γ.Μ.Ε., (εσωτερική έκθεση), 136 σελ.

Leblanc, M. and Billaud, P. 1982. Cobalt arsenide orebodies related to an Upper Proterozoic ophiolite: Bou Azzer (Marocco). *Econ. Geol., 77, 162 - 175.*

Michael, C., Katirtzoglou, C., Perdikatsis, V. and Constandinides, D. (1989a): The polymetallic minerallization of the Pefka area, Evros county, Greece. *Geologica Rhodopica* 1, 332 - 329.

Michael, C., Perdikatsis, V., Dimou, E. and Marantos, I. (1995) : Hydrothermal alteration and the ore deposition in epithermal precious metal deposit of Agios Demetrios, Konos area, northern Greece. *Proceedings, XV Congress of the Carpatho-Balcan Geological Association. Geol. Soc. Greece, Sp. Publ., No. 4,* 778-782.

Mposkos, E. 1989. Polymetamorphism in the central and east Rhodope massif. Geologica Rhodopica 1, 153 - 159.

Mposkos, E. and Perdikatsis, V. 1989. Eclogite-amphibolites in the East Rhodope massif. Geologica Rhodopica 1, 160 -168.

Murphy, P. J. and Meyer, G. 1998. A gold-copper association in ultramafic-hosted hydrothermal sulfides from the Mid-Atlandic Ridge. *Econ. Geol., 93, 1076 -1083.*

Nesbitt, W.R., Billet, F.M., Ashworth, L.K., Deniel, C., Contantinides, D., Demetriades, A., Katirtzoglou, C. Michael, C. Mposkos, E., Zachos, S. and Sanderson, D. 1988. The geological setting of base metal mineralization in the Rhodope region, Northern Greece. In:J. Boissononas and P. Omenetto (eds). Mineral Deposits within the European Community, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 499 - 514.

Voudouris, P. (1997): Epithermal and porphyry type mineralization in Kassiteres area, Thrace (Greece). In: Papunen (ed.), *Mineral Deposits: Research and Exploration* (Balkema, Rotterdam). Proceedings of 4th Biennial SGA meeting, Turku, Finland, 683-686.

Wipfler, L.E., Buschmann, B. and Zaykov, V.V. 1999. The mafic-ultramafic hosted massive sulfide deposits of Ishkino, Southern Urals. In: Stanley et al. (eds,) Mineral Deposits: Processes to Processing, Balkema, Rotterdam, 613 - 616.

Χατζηκύρκου, Α. 2003. Μελέτη θειούχου μεταλλοφορίας περιοχής Επταδένδρου και Ράχης στην Ανατολική Ροδόπη. Διδακτορική Διατριβή, Α.Π.Θ., 232 σελ.

ABSTRACT

SULPHIDE MINERALIZATION FROM EPTADENDRO AND RACHI AREAS IN EASTERN RHODOPE

Chatzikirkou A.[1], Michailidis K.[2],

[1] *I.G.M.E., Frangon Str. 1, 546 26, Thessaloniki*

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

The sulphide mineralization from Eptadendro and Rachi areas hosted in the Upper Tectonic Unit of eastern Rhodope is studied. This mineralization is related to a fault zone of NE-SW direction. The orebodies are found along the contacts between granitoid intrusions and meta-ultrabasic-basic rocks as well as within the meta-ultrabasic-basic rocks. The ore mineral assemblages consist of pyrite and chalcopyrite as main minerals, minor sphalerite, galena, magnetite and hematite which

form also local concentrations, and traces of Bi-, Ag-, and Co – Ni- minerals. Chlorite, quartz, calcite and sericite are the main gangue minerals.

Folding of thin mineralized layers, brittle or ductile deformation, annealing or porphyroblasting of pyrite are typical metamorphic features confirming that mineralization has been affected by a series of metamorphic and deformation events.

Pyrite porphyroblasts display a characteristic chemical zonation with higher Ni and Co contents at the marginal zones.

A two-stage mineralization process was accepted for the studied area. Firstly, a stratabound mineralization hosted in the ultrabasic-basic rocks was formed in a submarine environment. Later on the intrusion of granitoids remobilized a part of this mineralization into the fault zone. Besides, the magmatic fluids of the granitoids offered new amounts of metals mainly of Zn and Pb.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

MINERAL ASSEMBLAGES AND GENESIS OF THE CU-AU EPITHERMAL DEPOSITS IN THE SOUTHERN PART OF THE PANAGUYRISHTE ORE DISTRICT, BULGARIA

Bogdanov K.[1], Tsonev D.[1], and Popov K.[2]

[1] *Department of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, Sofia University, 15 Tsar Osvoboditel Bd., 1504 Sofia, Bulgaria, kamen@gea.uni-sofia.bg, dtsonev@ gea.uni-sofia.bg*

[2] *University of Mining and Geology "St.I. Rilski",1700 Sofia, Bulgaria, kpopov@mgu.bg*

ABSTRACT

Epithermal Cu-Au deposits hosted within volcanic rocks (Radka, Elshitsa, Krassen) are related to Late Cretaceous andesite-dacite volcanic terrain in the Panagyurishte ore district. The Cu-Au ores are linked by a similar mineralogy and differ by the ratio of tennantite, bornite, enargite and discrete trace minerals of Ga, Ge, In and Bi (e.g., roquesite, germanite, betekhtinite, renierite, vinciennite, aikinite). Bi-Se-Te and Ga-Ge-In-Sn signature with pronounced Au-enrichment of the bornite rich ores is a characteristic feature underlying the increasing role of the fS_2/fO_2 control during the transition from IS tc HS environment. Formation of the epithermal Cu-Au deposits appears to have occurred during a single broad event of contemporaneous formation of epithermal and porphyry systems.The close connection between the volcano-plutonic structures facilitates the multistage and polycyclic character of their hydrothermal systems, the similar character of the epithermal ores and the mineral succession in Elshitsa, Radka and Krassen deposits. The $\delta^{34}S$ ratios in the sulphide minerals range from –6.7 to 4.0, suggesting comparable magmatic sources for the epithermal mineralizing fluids and close link with porphyry environment.

1 INTRODUCTION

The Panagyurishte ore district is located in a 30 x 50 km belt trending N-NW to S-SE, including the town of Panagyurishte in Central Srednogorie, Bulgaria (Fig.1). The district belongs to the Late Cretaceous Banat-Srednogorie metallogenic zone, part of the Alpine-Balkan-Carpathian-Dinaride (ABCD) belt (Heinrich & Neubauer 2002). The Srednogorie part of the ABCD belt in Bulgaria, developed during the Mesozoic as a copper-rich, andesite-dominated island arc system (Fig. 1) that continues eastwards through Turkey to Iran (Jankovic 1977, Bogdanov 1987, Dabovski et al. 1991).

A series of volcanic rock-hosted sulphide ore deposits (e.g. Radka, Elshitsa and Krassen) related to Late Cretaceous andesite-dacite volcanic activity are located in the southern part of the Panagyurishte district (Fig.1). They are spatially associated with small porphyry copper ore deposits (Vlaikov Vruh, Tsar Assen, Petelovo) hosted by co-magmatic subvolcanic monzodiorite, granodiorite and quartz diorite porphyritic intrusions.

Two main types of ore bodies are characteristic of the volcanic rock-hosted sulphide deposits: early massive pyrite ore bodies and late Cu-Au sulphide ore bodies. The massive structures of the early pyrite ores and the presence of pyrite laminations in the host dacite tuffs at Radka, Elshitsa and Krassen have been interpreted as possibly due to syngenetic VMS deposition coeval with dacitic volcanism (Bogdanov 1984, 1987, Bogdanov et al. 1997). However the VMS-style massive sulphide and porphyry copper deposits have been considered as incompatible ore types, characteristic of discrete tectono-magmatic settings (Sillitoe 1999). At the same time, characteristic features such as adularia-sericite and advanced argillic alteration styles, the steep fault-controlled ore bodies (including the early massive pyrite ore bodies), the abundance of enargite, bornite and chalcocite in the late Cu-Au ores provide good reasons to regard these deposits as the analogues of enargite-bearing massive sulphide deposits, positioned high and/or late in porphyry copper systems (Sillitoe et al. 1996). Such mineralizations have more recently been described as high (alunite-kaolinite) and

low (adularia-sericite) sulphidation epithermal deposits (Hedenquist et al. 1996). This classification based on oxidation state of sulphur has more recently been expanded (Hedenquist et al. 2000) to include an intermediate sulphidation division that is affiliated with some high-sulphidation deposits in volcanic arcs, a distinctly different volcano tectonic setting from most low sulphidation deposits.

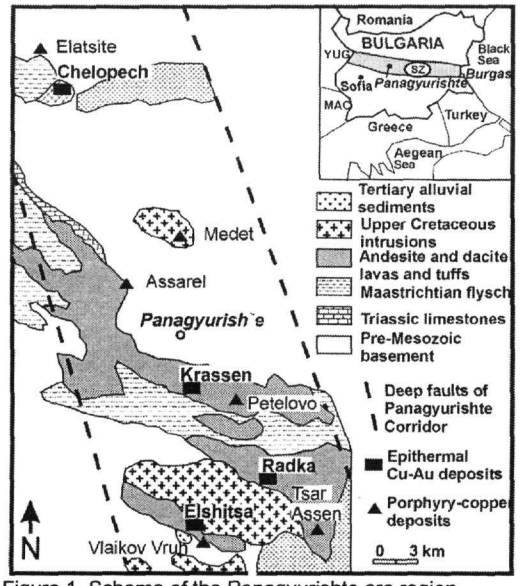


Figure 1. Scheme of the Panagyurishte ore region.

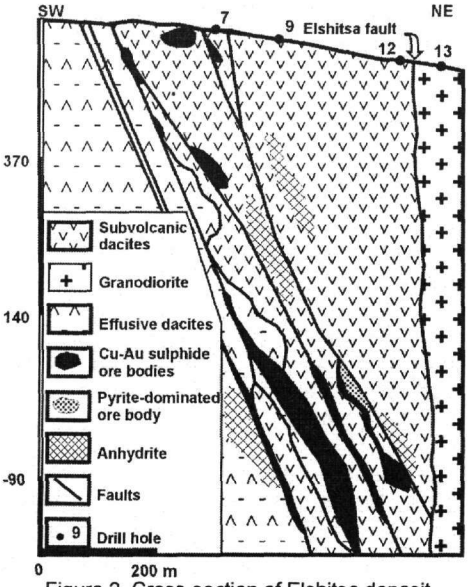


Figure 2. Cross-section of Elshitsa deposit.

2 GEOLOGICAL SETTING

The Panagyurishte ore district consists of pre- Upper Cretaceous metamorphic crystalline basement, Triassic sedimentary rocks, Turonian-Lower Senonian volcano-sedimentary rocks and Upper Senonian, Tertiary and Quaternary sedimentary rock complexes (Strashimirov & Popov 2000, Popov et al. 2003). The pre-Upper Cretaceous rocks comprise metamorphic basement of Balkanide type (two-mica gneisses, mica schists and orthoamphibolites), granites of Paleozoic age, and Triassic limestones, sandstones and dolomites (Fig. 1). The basement rocks are overlain by Upper Cretaceous rocks, subdivided into three distinct volcanic and sedimentary complexes of Turonian, Lower Senonian and Upper Senonian age. The Turonian terrigenous complex is 150 to 400 m thick and consists of breccia, conglomerates, coal-bearing slates and sandstones, lying discordantly above the older rocks.

The Upper Cretaceous (Lower Senonian) volcano-plutonic complex is composed of calc-alkaline to shoshonitic volcanic and rare sedimentary rocks and was formed in several extrusive centres. The volcano-plutonic complexes formation include: 1) volcanic; 2) plutonic; 3) sub-volcanic; and 4) dyke stages of magmatic activity. The Lower Senonian volcano-plutonic complex has a multistage and explosive character and hosts both porphyry and epithermal ores. The Upper Senonian postvolcanic sedimentary complex is represented by the Santonian-Campanian marlstones, sandstones and conglomerates as well as by the 500 to 700 m thick Campanian-Maastrichtian carbonaceous flysch. The Tertiary and Quaternary sediments consist of Paleogene conglomerates, Pliocene breccia and conglomerates, sandstones and clays; and Quaternary gravels, sands and clays covering part of the pre-Cenozoic sequence (Fig.1). Ages of the main magmatic stages using K/Ar dating are as follows: volcanic (92-87Ma), plutonic (88-82Ma), sub-volcanic (88-74Ma) and dyke (74-67Ma) (Bogdanov 1987, Lilov & Chipchakova 1999). Based on U-Pb zircon dating, Peytcheva et al. (2001, 2003) provided ages between 81.2 + 0.5/-0.7 and 86.62 ± 0.02 Ma for the Elshitsa granite and 86.11 ± 0.23 Ma for the Elshitsa subvolcanic dacites. $^{40}Ar/^{39}Ar$ amphibole age of 85.70 ± 0.35 Ma for the coarse-grained granodiorite of the Medet pluton was obtained by Handler et al.

(2002). These age dates span of about 25 m.y. suggesting that the magmatic activity was punctuated, changing character and relatively long lived.

3 THE EPITHERMAL ORE DEPOSITS

The Elshitsa ore deposit is situated close to the southern margin of the Elshitsa pluton (Fig. 1). The Elshitsa fault has a trend of 110 to 130°, dips steeply to the NE at 75 to 85° (Figs. 1, 2A), and is the main ore-controlling structure where it intersects the N-NW strike-slip faults (Bogdanov, 1987). Quartz-sericite (illite±smectite) and propylitic (albite-chlorite-epidote ± calcite) styles of alteration are the most common in the andesites and dacites at Elshitsa. Adularia alterations are rarely observed, while the advanced argillic and quartz-diaspore alteration have been observed in the footwall of the massive pyrite ores (Radonova & Velinov, 1974; Strashimirov & Popov 2000). Two compositionally distinct types of ore can be recognized (Fig. 2): ores dominated by massive pyrite, and pyrite-chalcopyrite with minor galena, sphalerite and gold. The early massive pyrite ore bodies were formed in the eastern part, followed by later Cu-Au sulphide ore bodies in the central and western parts of the deposit (Fig. 2). Rare galena-sphalerite veinlets also occur, cutting the pyrite-chalcopyrite ore bodies. Lenticular and lens-like ore bodies are characteristic of the upper parts, while the sheet-like disseminated, vein and stringer ore bodies are commonly observed in the deeper parts of the deposit. The thickness of the ore bodies varies from several meters up to 50 m; the length from several meters up to 250-300 m horizontally and up to 500 m vertically. The sulphide mineralization in the inner parts of ore bodies is predominantly massive and changes gradationally from veinlet to disseminated on the periphery.

The Radka ore deposit is located within the northern part of the Elshitsa volcano-intrusive structure, 3 km S-SE of the village of Popintsi (Fig. 3A). The andesite and dacite lava flows, agglomerate and lapilli tuffs have an W-NW strike and dip 25-45° N-NE. The effusive rocks are intersected by several sub-volcanic dacite dykes with varying thickness (Fig. 3A). The sub-vertical dyke-like granodiorite porphyry intrusion was found at depth by drilling and mining works (Fig. 3A). The E-NE, NW and NE faults played a considerable role in increasing of the permeability of the host andesite volcanic rocks. The ore bodies are distributed in a complicated V-shaped block, bordered by a group of conjugate faults (Fig. 3A).

Quartz-sericite (illite±smectite) and advanced argillic alteration affect the inner parts of the effusive rocks close to the ore bodies, while in the outer parts the propylitic alteration predominates (Radonova and Velinov, 1974). The pyrite and Cu-Au sulphide (copper-pyrite) ore bodies occur as columnar, lens-like, or pipe-like shapes. Mainly the fault zone with a W-NW direction and dip to the north controls their position. Ore shoots of massive pyrite-chalcopyrite and bornite ores with isometric or irregular shapes, diameters from 2 to 30 m and 10-50 m long in depth are characteristic for Radka. Low-grade typically veinlet-disseminated ores also occurred and were mined by open pit close to the surface. The ore bodies crosscut the bedding of the andesite and dacite tuffs and are rarely sub-parallel. According to the mineral composition, massive pyrite-dominant and Cu-Au-sulphide (pyrite-chalcopyrite, bornite-chalcopyrite-chalcocite-tennantite and galena-sphalerite-chalcopyrite) ore bodies can be recognized (Fig. 3A).

The Krassen ore deposit is located within an 80 to 100 m thick fault zone, limited by two subparallel fault arms trending 110 to 115° and dipping 50 to 65° to NE (Fig. 3B). The pyrite-enargite dominated mineralization is tectonically controlled by a series of sub-parallel zones of tectonic breccias that host the pyrite-enargite ore bodies (Fig. 3B).

The Krassen deposit represents a pipe-like tectonic breccia zone affected by intense quartz-sericite (illite±smectite) and advanced argillic quartz-kaolinite (dickite) alteration (Strashimirov & Popov 2000, Bogdanov and Popov 2003), in which individual lens-like and columnar ore bodies are located (Fig. 3B). This zone has an ellipse-like section, 300 to 100 m in length, a dip of about 50° to NE and can be traced intermittently to a depth of 700 m. Most of the ore bodies are lenticular in shape (Fig. 3B). Pyrite, chalcopyrite, covellite and bornite are widespread, but the enargite is most abundant ore mineral in the Krassen deposit (Fig. 4D), placing the deposit firmly within the high sulphidation style of mineralization (Hedenquist et al. 1996, 2000). Enargite-chalcopyrite-bornite mineralization is dominant in the western part of the deposit. A series of massive pyrite-enargite

lenses, containing subordinate chalcopyrite and bornite, are characteristic of the central part of the deposit. Low-grade vein pyrite is common in the eastern part of Krassen deposit.

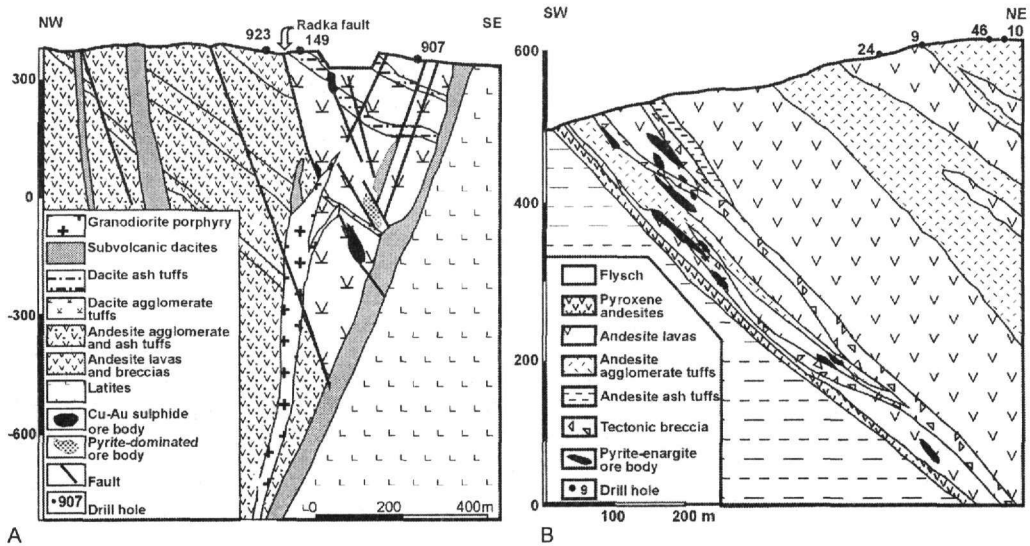


Figure 3. Cross-sections of Radka (A) and Krassen (B) Cu-Au epithermal deposits.

4 MINERAL ASSEMBLAGES

For the last 70 years the gold-bearing mineral assemblages and mineralization processes of these epithermal deposits now established in the subject of the paper have been studied by many researchers (Dimitrov 1960, Tsonev 1974, Bogdanov 1980, 1987, Bogdanov et al. 1997, Strashimirov & Popov 2000, Kouzmanov 2001, Bogdanov & Popov 2003 and many others).

The mineral assemblages of the ores at the Elshitsa, Radka and Krassen are similar and differ only by the amount of tennantite, bornite, enargite and trace minerals of Ga, Ge, In, Bi, Sn, Se and Te that are present. The ore mineralogy is dominated by pyrite and chalcopyrite (Elshitsa), pyrite, chalcopyrite and bornite (Radka) and pyrite and enargite (Krassen), which form more than 90% of the sulphide volume of the main ore bodies. The parageneses in the Elshitsa, Radka and Krassen deposits could be related to eight mineral assemblages: **Early** (1) Pyrite-quartz assemblage; **Main** (2) Chalcopyrite-pyrite; (3) Enargite-pyrite; (4) Bornite-tennantite and; (5) Galena-sphalerite-chalcopyrite; **Late** (6) Quartz-pyrite (7) Pyrite-marcasite and (8) Anhydrite-gypsum assemblages (Fig. 4, 5 and 6).

In **Elshitsa deposit** the early mineral assemblage is dominated mainly by pyrite with atoll-like, colloform and zonal textures (Fig. 4B) associated with quartz and rare 1-20μm relicts of rutile, cassiterite and titano-magnetite. The colloform pyrite contains 1 - 3 ppm Au and 0.24—1.67 wt% As (Todorov 1991, Bogdanov et al. 1997). Clastic deformation of pyrite is widespread with quartz, chalcopyrite (Fig. 4C), galena and sphalerite breccia fillings.

Except for pyrite, chalcopyrite is the dominant sulphide in the main mineral assemblages (Table 2) and occurs as massive lenses and veinlets. Tennantite-tetrahedrite mineral series, galena and sphalerite are subordinate. NAA data (Todorov 1991) indicate Au content at the range of 3.77-14.70 ppm in pyrite and 0.24-1.24 ppm in chalcopyrite. Enargite occurs as rare 5-50μm irregular shaped grains associated with pyrite, tennantite and sphalerite only in the upper horizons of Elshitsa suggesting only a local importance of the early HS fluids.

The galena-sphalerite-chalcopyrite mineral assemblage is characterized by the deposition of galena, sphalerite, pyrite, bornite, covellite and chalcopyrite, as well as tennantite-tetrahedrite series minerals. All these minerals are carriers of Au and Ag. Both tennantite and galena contains Te minerals observed as rare sub-5μm inclusions identified as stoichiometric altaite $Pb_{1.0}Te_{1.0}Se_{0.02}$ and hessite $Ag_{2.0}Te_{1.0}$. The bismuth minerals in Elshitsa are represented by Se-bearing aikinite with

composition $(Cu_{0.95}Fe_{0.01})_{0.96}Pb_{1.12}Bi_{0.90}(S_{2.91}Se_{0.10})_{3.01}$, native Bi and tetradymite, which are associated with the opaque minerals of the chalcopyrite-pyrite assemblage. There is a clear record of crosscutting and replacement relationships between the early pyrite-dominated ores and later copper-rich mineralization (Fig. 4C). Both are crosscut by the latest quartz-pyrite (Fig. 4F) and anhydrite veins.

The late mineral asssemblages consists of quartz-pyrite and anhydrite-gypsum veins crosscutting and replacing minerals assemblages from earlier stages. The widespread late quartz-pyrite assemblage is found as W-NW trending veins of milky quartz ranging from mere stringers up to 1-5 cm wide (Fig. 4F) and up to 50 m long, with {100} and {210} pyrite with up to 2-3 cm edge length. The late anhydrite-gypsum mineral assemblage is represented by anhydrite, gypsum and barite veins and lenses replacing the sulphide ore. Marcasite in assemblage with pyrite implies that the hydrothermal conditions were quite acid and lower temperature in the late mineral assemblages.

Native gold has been found in all eight mineral assemblages, but it is most abundant in galena-sphalerite-chalcopyrite assemblage, where it occurs as microscopic flattened, elongate, or irregular single grains that rare exceed 0.2 mm in size (Bogdanov et al. 1997).

The early pyrite assemblage in **Radka deposit** is represented mainly by colloform-textured pyrite, containing 0.80 - 4.17 ppm Au as indicated by NAA data (Todorov, 1991), due to dispersed particles of sub-microscopic gold. Chalcopyrite, bornite, covellite and tennantite-tetrahedrite are dominant minerals in the main assemblages and occur as intergrown massive aggregates, commonly containing 10-80 μm blebs of goldfieldite that seems to be the main Te carrier. As an important gold carrier bornite typically contains 8.10 - 41.80 ppm Au as indicated by NAA data of Todorov (1991). Enargite is rare and occurs only in the upper levels at Radka. Exotic rare Ga, Ge, In and Sn minerals occur as 1-10 μm inclusions within bornite, tennantite, galena and sphalerite, and as a rule accompany elevated Au concentrations in the HS-epithermal ores. Microanalytical data confirmed the following trace minerals: roquesite $(Cu_{1.11}Zn_{0.05}Fe_{0.01})_{1.17}In_{1.0}S_{2.08}$, gallite $Cu_{0.99}(Ga_{0.85}Fe_{0.09}Zn_{0.08})_{1.02}S_{2.00}$, germanite $(Cu_{22.32}Zn_{2.72}Fe_{1.52})_{26.56}(Ge_{4.64}As_{0.52})_{5.16}S_{31.64}$, briartite $Cu_{1.98}(Zn_{0.68}Fe_{0.38})_{1.06}(Ge_{1.01}As_{0.01})_{1.02}S_{3.96}$, renierite $Cu_{9.94}(Fe_{3.67}Zn_{0.40})_{4.07}(Ge_{1.87}As_{0.13})_{2.00}S_{15.99}$. Micron-sized inclusions of Sn minerals such as vinciennite $Cu_{10.16}Fe_{3.90}Sn_{1.00}As_{0.94}S_{15.98}$, stannite $Cu_{2.02}Fe_{1.05}Sn_{1.0}S_{4.11}$, kesterite $Cu_{2.05}(Zn_{0.74}Fe_{0.19})_{0.93}Sn_{0.93}S_{4.06}$, kiddcreekite $Cu_{6.01}Sn_{1.00}W_{1.00}S_{7.98}$, and buckhornite $Au_{0.77}Pb_{1.92}(Bi_{0.60}Fe_{0.47})_{1.07}Te_{1.92}S_{3.33}$ that have been identified in the bornite-tennantite and the galena–sphalerite-chalcopyrite assemblages, suggest a close link between epithermal and porphyry environment.

Bismuth minerals in Radka are represented by 5-10 μm lamellar inclusions of aikinite-bismuthinite series in addition to wittichenite (Bogdanov et al. 1997, Kouzmanov 2001, Bogdanov & Popov 2003) and the rare Bi-telluride, tsumoite $Bi_{1.0}Cu_{0.03}Te_{1.06}$, found in association with the minerals of the chalcopyrite-pyrite assemblage. Bi minerals are locally abundant and associated with gold and chalcopyrite, often indicating Au-enrichment.

The late assemblages consist of quartz-pyrite and anhydrite gypsum veins, which crosscut and replace minerals from the earlier mineralization stages. The anhydrite veins and lenses are abundant in the deeper horizons of Radka deposit while gypsum is more common at upper levels.

Native gold (Fig. 4E) is more abundant in the enargite-pyrite, bornite-tennantite and galena-sphalerite-chalcopyrite assemblages. The gold is 0.1-100 μm in size and commonly associated with bornite, tennantite, chalcopyrite, sphalerite and galena. Macroscopic (>100 μm) gold and electrum grains and aggregates of gold up to 5 mm are rarely found in the bornite-tennantite-chalcocite oresin Radka deposit (Fig. 4G). Electrum and gold occur as blebs or irregular particles in the sulphide minerals, or along grain boundaries. The elongate, isometric and ellipse-like gold grains are most commonly found in assemblages with enargite, bornite, tennantite, chalcopyrite, galena and chalcocite. Anhedral and sharp-edged gold grains, or short veinlets are also present in some cases. Native silver was found in wiry forms (Fig. 4H), as thin native silver veinlets, not exceeding 0.5 mm in width and up to 5 cm in length and as irregular inclusions in bornite. In Radka, the silver is Hg bearing. The gold grade in the primary ore is 1-3 g/t, rarely up to 8-10 g/t, and has been extracted as a by-product from both the pyrite and copper concentrates.

The ore mineralization in **Krassen deposit** is comparable to Radka, but enargite is much more abundant and characteristic (Fig. 4D) for individual orebodies at Krassen. The early assemblage is represented mainly by colloform-textured pyrite with up to 16.10 ppm Au (Todorov 1991), which

Early assemblage Minerals	*Pyrite-quartz*
Quartz	▬▪▪▪---------
Cassiterite	-
Ti-magnetite	--
Rutile	-
Anatase	-
Pyrite	▪▪▪▪▪--------
Gold	▬

Main assem-blages Minerals	*Chalcopyrite - pyrite*	*Enargite-pyrite*
Quartz	▬▪▪▪▪	▬▬▬---
Pyrite	▪▪▪▪▪-------	▪▪▪▪▬
Gold	▬▬	▬▬
Electrum	▬	▬▬---
Chalcopyrite	▪▪▪▪▪▪▪----	▪▪▬---
Enargite	-	--▪-
Luzonite	-	▬
Wittichenite	-	
Emplectite	-	
Friedrichite	-	
Hammarite	-	
Aikinite	-	
Tetradymite	-	
Buckhornite	-	
Tsumoite	-	
Bismuth	-	
Micharaite	-	
Tennantite		-- ▬-------

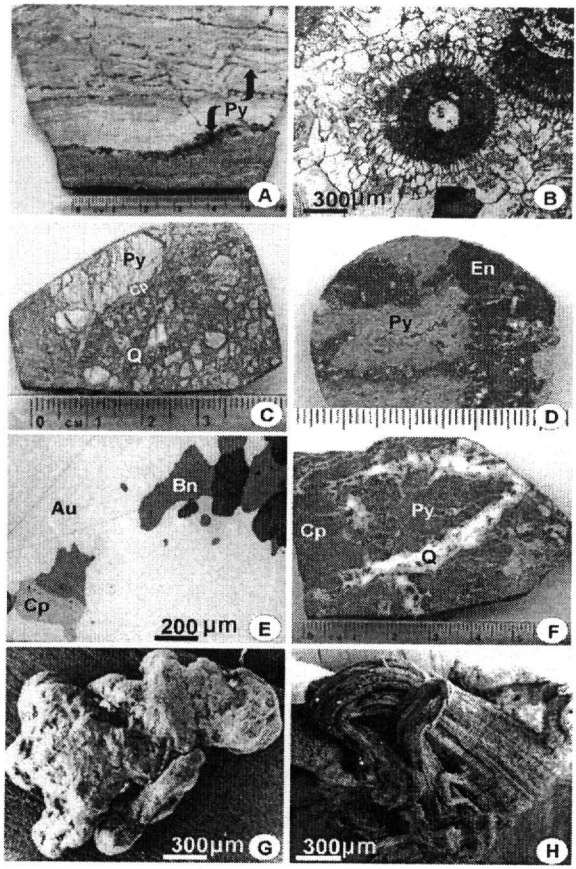


Figure 4. Early and main mineral assemblages: A- dacite tuff from Krassen with pyrite (Py) lamination (scale in cm); B- zonal texture of ‹ olloform pyrite (Early pyrite-quartz assemblage) from Elshitsa deposit; C -pyrite (Py) breccia replaced and crosscutted by chalcopyrite (Cp) and quartz (Q) from the chalcopyrite-pyrite assemblage; D- Early pyrite (Py) replaced by enargite (En) from Krassen deposit (scale in cm); E- gold (Au) in assemblage with bornite (Bn) and chalcopyrite (Cp), Radka deposit; F- early pyrite (Py) and (Cp) chalcopyrite chalcopyrite-pyrite assemblage) crosscutted and replaced by the late vein quartz (Q), (scale in cm); G -gold extracted from bornite-chalcopyrite ore, Radka deposit, SEM; H - native silver from Radka deposit, SEM.

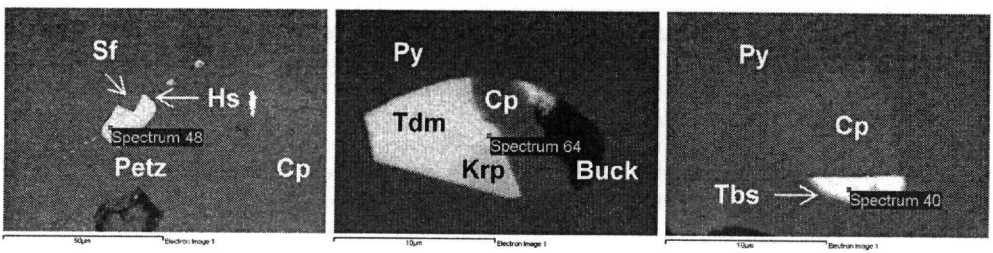


Figure 5. Trace minerals in Radka Cu-Au epithermal deposit (Hs-hessite; Petz-petzite; Tdm-tetradymite; Krp-krupkaite; Buck-buckhornite; Tbs-tellurobismutite).

occurs as anhedral disseminations and aggregates. Enargite $Cu_{3.14}(As_{1.0}Sb_{0.02})_{1.02}(S_{3.71}Se_{0.01})_{3.72}$ is very abundant and is observed replacing the early pyrite, or in association with chalcopyrite, bornite and chalcocite in the main mineral assemblages (Fig. 6). The enargite-rich ore bodies are also gold rich with grades up to 6-8 g/t. Aikinite with close to the stoichiometric composition

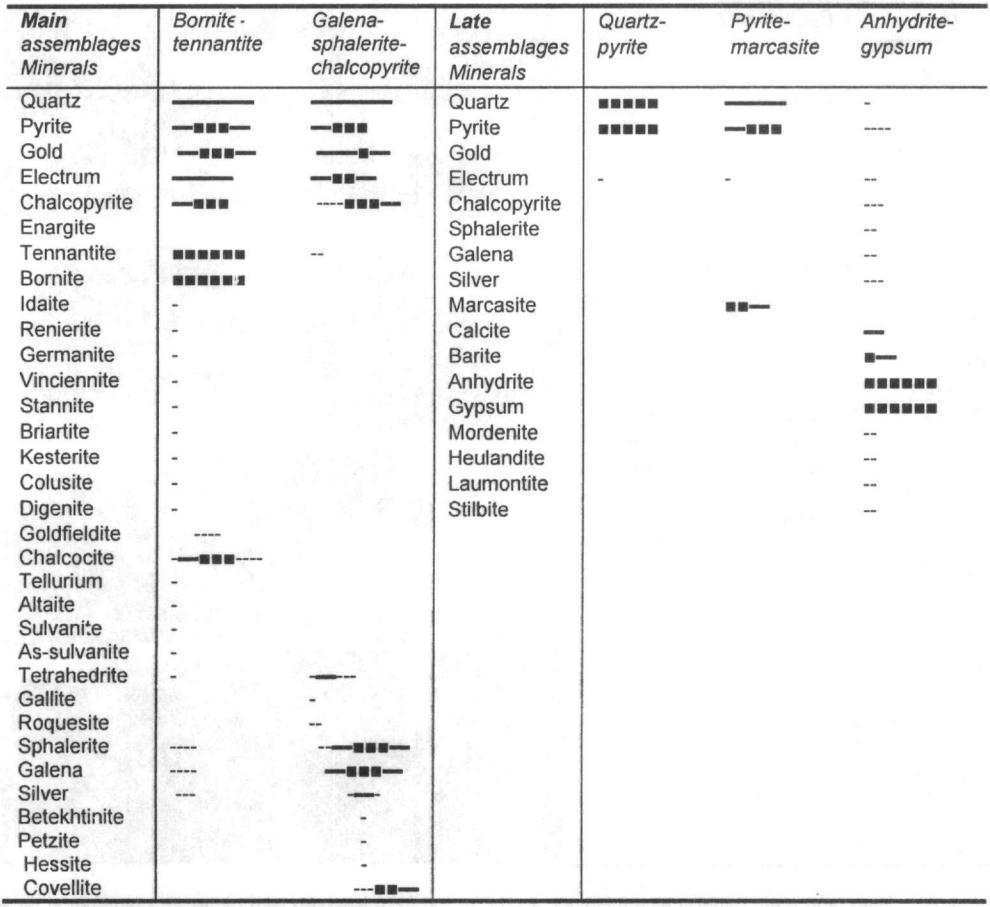


Figure 6. Main and late mineral assemblages.

$Cu_{1.0}(Pb_{1.04}Ag_{0.01})_{1.05}(Bi_{1.04}As_{0.03})_{1.07}S_{3.08}$ was identified as sub 10 μm lamellar inclusions in chalcopyrite and seems to be the most common Bi phase in the all three deposits. Late quartz-pyrite vein assemblage in Krassen is not as abundant as compared to the Radka and Elshitsa deposits.

Gold in the early massive pyrite in Elshitsa, Radka and Krassen is sub-microscopic in size (< 0.1 μm) i.e., so-called "invisible" gold (Bogdanov et al. 1997). The deformation and recrystallization of the ore bodies and overprinting of the early sulphide assemblages by later stages caused Au and Ag migration to cracks and grain boundaries of the sulphide minerals. As a result of these processes, the native gold and electrum grain size increases from sub-microscopic (< 0.1 μm) in the early colloform pyrite to microscopic (0.1-100 μm) and macroscopic (>100 μm) in the late gold-sulphide assemblages (Bogdanov et al. 1997). The electrum fineness in individual grains varies between 764 and 998, as estimated by 126 microprobe analyses, characteristic for the epithermal class of mineral deposits (Morrison et al. 1991). Cu, Te, Sb and Bi are the most common trace elements in gold and electrum in Elshitsa, Radka and Krassen. Massive pyrite and pyrite- veinlet and disseminated ore bodies are poor in gold and other precious metals, as compared to the ore bodies with more complex mineral compositions. The latter are rich in enargite, chalcopyrite, chalcocite and bornite, and are also important Ga, Ge, Se and Te carriers.

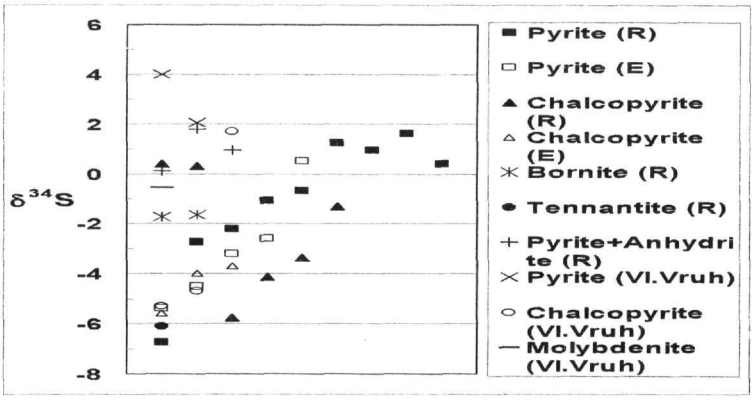


Figure 7. Sulphur isotope ratios in Radka (R) and Elshitsa (E) epithermal deposits and Vlaikov Vruh porphyry-copper deposit (data by Angelkov 1974, Velinov et al. 1978, Kouzmanov 2001).

5 ORE GENESIS

The Cu-Au sulphide ores are considered to be of hydrothermal and replacement origin (Dimitrov 1960, Tsonev 1974, Bogdanov 1984, 1987, Bogdanov et al. 1997, Kouzmanov 2001, Bogdanov and Popov 2003). They formed later than the pyrite bodies following intrusion of the sub-volcanic rhyodacites, replacing the volcanic dacites, andesites and the associated pyroclastites and rhyodacite dykes. The late quartz-pyrite vein (Fig. 4F) and anhydrite-gypsum mineral assemblages are characteristic for the Elshitsa, Radka and Krassen as well as for the closely associated porphyry copper deposits (Fig. 1) suggesting a common source and close link between the individual porphyry and epithermal systems.

Based on existing data, the formation of the Cu-Au epithermal deposits could be integrated into a single broad event of contemporaneous formation of epithermal and porphyry systems related to and surrounding magmatic centres, including: 1. Formation of early massive pyrite ores towards the end of the dacite volcanism. 2. Contemporaneous formation of the epithermal Cu-Au mineralization in the upper parts of the epithermal-porphyry systems. 3. Formation of the late quartz-pyrite and anhydrite veins characteristic of both epithermal (Elshitsa, Radka and Krassen) and porphyry-copper (Vlaikov Vruh, Tsar Assen, Petelovo) deposits (Fig. 1).

According to fluid inclusion studies (Bogdanov 1987, Strashimirov et al. 2002, Kouzmanov 2001, Tarkian et al. 2003) there is evidence for high salinity (28-64% NaCl eq) and low salinity (2-6% NaCl eq) fluids being present over the life of the hydrothermal systems. Hot (325-379 °C) and saline fluid (up to 64% NaCl eq) is characteristic of the porphyry environment in the Panagyurishte district. In contrast, liquid-rich, medium to high temperature (260-310°C) and more dilute (4.7-5.9% NaCl eq) fluid that is typical of the Radka, Krassen and Elshitsa epithermal systems, transported considerable amounts of Cu, As, Fe and Au. The successive hydrothermal phases of the discrete evolving volcano-plutonic systems precipitated chalcopyrite and the high sulphidation ore assemblage consisting of enargite, chalcocite and gold minerals in the Krassen deposit. Rare remnants of enargite, indicative of localized high-sulphidation conditions are preserved in the Elshitsa intermediate-sulphidation epithermal system, whereas Radka represents a transitional epithermal system with an intermediate to local high sulphidation style of ore mineralization. Enargite in the leached residual quartz zones is more abundant here compared to Elshitsa. Anhydrite veins formed as temperature waned in the late stages of three systems.

Recrystallization of the sulphide minerals suggest tectonic and hydrothermal ore remobilisation during the evolution of epithermal and porphyry systems in accordance with the similar $\delta^{34}S$ values for the main sulphide minerals (Fig. 7) in Radka ($\delta^{34}S$ =-6.7 to -1.8) and Elshitsa ($\delta^{34}S$ =-5.6 to +0.5) epithermal deposits and for Vlaikov Vruh ($\delta^{34}S$ =-5.3 to +4.0) porphyry copper deposit, indicating a magmatic source for sulphur. Comparison of the Pb isotope values of the main sulphide minerals ($^{206}Pb/^{204}Pb$=18.49-18.76; $^{207}Pb/^{204}Pb$=15.61-15.64; $^{208}Pb/^{204}Pb$=38.53-38.80) from Elshitsa, Radka

and Vlaikov Vruh deposits with those of the Elshitsa granite ($^{206}Pb/^{204}Pb$=18.56-18.57; $^{207}Pb/^{204}Pb$=15.63-15.65; $^{208}Pb/^{204}Pb$=38.60-38.66) and the porphyry granodiorite of Vlaikov Vruh ($^{206}Pb/^{204}Pb$=18.61-18.77; $^{207}Pb/^{204}Pb$=15.62-15.66; $^{208}Pb/^{204}Pb$=38.61-38.82) suggest that the latter two were sources of the metals (Amov et al. 1974, Kouzmanov 2001). The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios of anhydrite, gypsum, barite and calcite from Radka and Elshitsa epithermal deposits and Vlaikov Vruh porphyry copper deposit reported by Kouzmanov (2001) are between 0.7058 and 0.7072, suggesting some mixing of strontium from the dacitic host rocks ($^{87}Sr/^{86}Sr$=0.7058-0.7061) and ^{87}Sr enriched basement rocks ($^{87}Sr/^{86}Sr$=0.7085-0.7154).

Andesite-dominated magmatic activity in the Panagyurishte structural corridor (Fig. 1) has a life span from Turonian to Maastrichtian that is about 25 Ma, while the formation of the porphyry-epithermal systems of Elshitsa-Vlaikov Vruh, Radka-Tsar Assen, and Krassen-Petelovo (Fig. 1) appears limited to a narrower time interval of 1-5 m.y. (Lilov and Chipchakova 1999, Peytcheva et al. 2001, 2003). The recent Re-Os dating of molybdenite (82.1 ± 0.6 Ma) from Vlaikov Vruh (Kouzmanov 2001) and U-Pb zircon data (81.2 + 0.5/-0.7 Ma and 82.3 ±0.5 Ma) for the Elshitsa granite (Peytcheva et al. 2003) indicate a possible narrow interval of formation for the linked epithermal and porphyry deposits.

6 CONCLUSIONS

Epithermal deposits of intermediate (Elshitsa) and intermediate to local high (Radka, Krassen) sulphidation style of ores and porphyry copper deposits evolved in close proximity within three individual volcano-plutonic centers (Elshitsa-Vlaikov Vruh, Radka-Tsar Assen, and Krassen-Petelovo). The close connection between the andesite-granodiorite volcano-plutonic structures facilitates the multistage and polycyclic character of their hydrothermal systems. The similar character of the epithermal ores and the mineral assemblages in Elshitsa, Radka and Krassen deposits and their discrete trace mineralogy reflects the varying fS_2/fO_2 states in the individual epithermal deposits, depending on their depth of formation, level of erosion and the link to the porphyry environment.

The Bi-Se-Te and Ga-Ge-In signature with pronounced Au enrichment is a characteristic feature for IS and HS ore environment in the southern part of the Panagyurishte ore district suggesting a comparable sources for the epithermal mineralizing fluids.

Bi minerals often occur in close association with gold and chalcopyrite, giving the assemblage significance as potential guide to Au-rich environment. The aikinite derivates are most widespread and persistent minerals in the chalcopyrite-pyrite assemblage and also characteristic for the more deeply eroded hydrothermal systems (Elshitsa).

Se and Te enrichment is characteristic and most abundant in the main mineral assemblages and have greatest affinity to shallower transitional IS to HS type of epithermal systems (Radka, Krassen). The Bi dominant trace mineralogy is characteristic for the ABCD belt (Cook et al., 2002) and reflects, in particular in the southern part of the Panagyurishte ore district the, IS to HS type of epithermal environment, suggesting shared magma sources and convergence of the processes in the porphyry-epithermal systems.

As a result of the complex multistage and punctuated hydrothermal process the epithermal deposits of Elshitsa, Radka and Krassen contain Au and Ag in various proportions, but also rare Ge, Ga, In, Bi, Se, Te, Sn, V and W bearing minerals. The ore remobilization processes facilitate formation of a specific, narrow range of Se, Te, Ga, Ge and In minerals in the bornite-tennantite and galena-sphalerite-chalcopyrite assemblages in Radka and Krassen epithermal deposits, and corresponds to the increasing role of the fS_2/fO_2 control during the transition from IS to HS environment.

REFERENCES

Amov B., Bogdanov B. & Baldjieva T. 1974. Lead isotope composition and some features concerning the genesis and the age of the ore deposits in south Bulgaria. In: Problems of Ore Deposition, Proc 4th IAGOD Symp., vol. 2, 13-25 (in Russian).

Angelkov K. 1974. Ore formation and sulphur isotope composition of the deposits in Panagyurishte ore region (in Russian). In: Problems of Ore Deposition, Proc. 4th IAGOD Symp., 2, 26-33.

Bogdanov B. 1980. Massive sulphide and porphyry-copper deposits in the Panagyurishte district Bulgaria. In: European Copper Deposits. SGA Spec. Publ., 1, 50-58.

Bogdanov B. 1984. Hydrothermal systems of massive sulphide, porphyry-copper and vein copper deposits of Sredna Gora zone in Bulgaria. Proc. 6th IAGOD Symp., Stuttgart. 63-67.
Bogdanov B. 1987, The copper deposits in Bulgaria. Technika publ, Sofia. 388p. (in Bulgarian).
Bogdanov K., Tsonev D. & Kuzmanov K. 1997. Mineralogy of gold in the Elshitsa massive sulphide deposit, Sredna Gora zone, Bulgaria. Mineral. Deposita, 32. 219-229.
Bogdanov K. & Popov K. 2003. Cu-Au epithermal systems in the southern part of Panagyurishte ore region. Soc. Econ. Geol. Guidebook Series, Vol. 36, 91-114.
Cook N.J., Ciobanu C.L. & Bogdanov K. 2002. Trace mineralogy of the Upper Cretaceous Banatitic Magmatic and Metallogenic belt, S.E. Europe, 11th IAGOD Symp Geocongr 2002. CD vol. of ex. Abst., Geol. Surv. Namibia.
Dabovski C., Harkovska A., Kamenov B., Mavrudchiev B., Stanisheva-Vassileva G. & Yanev Y. 1991. A geodynamic model of Alpine magmatism in Bulgaria. Geol. Balc., 21, 4, 3-15.
Dimitrov C. 1960. Magmatismus und Erzbildung im Erzgebeit von Panagjuriste. Freib. Forschung. C79.
Handler R., Velichkova S., Neubauer F. & Ivanov Z. 2002. Late Cretaceous magmatic and tectonic processes in the Srednogorie zone, Bulgaria: constraints from $^{40}Ar/^{39}Ar$ age dating results. GEODE Workshop on Srednogorie. Sofia, April 2002, Abstr. 7.
Hedenquist J.W., Izawa E., Arribas A. & White N.C. 1996. Epithermal gold deposits: Styles, characteristics, and exploration. Resource Geol Spec Publ No 1, poster and booklet. 17p.
Hedenquist J.W, Arribas A R. & Gonzalez-Urien E. 2000. Exploration for Epithermal Gold Deposits. In: Rev. in Econ. Geol., Hagemann S.G. & Brown P.E. eds, Vol. 13, Gold in 2000, 560p.
Heinrich C.A. & Neubauer F. 2002. Cu - Au - Pb - Zn - Ag metallogeny of the Alpine - Balkan - Carpathian - Dinaride geodynamic province. Mineral. Deposita, 37, 533-540.
Jankovic S. 1977. The copper deposits and geotectonic setting of the Tethyan-Eurasian metallogenic belt. Mineral. Deposita, 12, 37-47.
Kouzmanov K. 2001. Genese des concentrations et metaux de base et precieux de Radka et Elshitsa (zone de Sredna Gora, Bulgare): une approche par l'etude mineralogique, isotopique et des inclusions fluids. Ph.D. Thesis, Univ. of Orleans, 437p.
Lilov P. & Chipchakova S. 1999. K-Ar dating of the Upper Cretaceous magmatic rocks and hydrothermal metasomatic rocks from the Central Srednogorie. Geochem. Mineral. Petrol. 36, 71-91 (in Bulgarian).
Morrison G.W., Rose W.J. & Jaireth S. 1991. Geological and geochemical controls on the silver content (fineness) of gold in gold-silver deposits. Ore Geol. Rev., 6, 333-364.
Peycheva I., Von Quadt A., Kamenov B., Ivanov Zh. & Georgiev N. 2001. New isotope data for Upper Cretaceous magma emplacement in the southern and south-western parts of Central Srednogorie. ABCD-GEODE 2001 workshop, Vata Bai, Romania, Abs., Rom. J. Mineral. Depos. 79, Supl. 2, 82-83.
Peycheva I., Von Quadt A., Kouzmanov K. & Bogdanov K. 2003. Timing of magmatism and mineralisation in Elshitsa and Vlaykov Vrh Cu(Au) deposits of Central Srednogorie, Bulgaria: constraints from U-Pb zircon and rutile geochronology and Hf-zircon and Sr whole-rock tracing. ABCD-GEODE 2003 workshop, Seggauberg, Austria, Abs., 46.
Popov P., Strashimirov S. & Popov K. 2000. Geology and metallogeny of the Srednogorie zone and Panagyurishte ore region. Soc. Econ. Geol. Guidebook Series, Vol.36, 7-25
Radonova T. & Velinov I. 1974. Relationships between propylites and secondary quartzites with the ore mineralizations in the Central and Western Srednogorie (Bulgaria). In: Metasomatism and Ore Formation, Nauka, Moscow, 60-69. (in Russian).
Sillitoe R.H. 1999. VMS and porphyry copper deposits: Products of discrete tectono-magmatic settings. In: Mineral Deposits: Process to Processing, Stanley, C.J. et al. eds. Balkema, Rotterdam, 7-10.
Sillitoe R.H., Hannington M.D., Thompson J.F.H. 1996. High sulphidation deposits in the volcanogenic massive sulphide environment. Econ. Geol. 91, 204-212
Strashimirov. S. & Popov P. 2000. Geology and metallogeny of the Panagyurishte ore region (Srednogorie zone, Bulgaria). GEODE 2000 Workshop, Guide to excursions A and C, Sofia, 50p.
Strashimirov S., Petrunov R. & Kanazirski M. 2002. Porphyry-copper mineralisation in the central Srednogorie zone, Bulgaria. Mineral. Deposita, 37, 587-598.
Tarkian M., Hünken U., Tokmakchieva M. & Bogdanov K. 2003. Precious-metal distribution and fluid-inclusion petrography of the Elatsite porphyry copper deposit, Bulgaria. Minera. Deposita, 38, 261-281.
Todorov T. 1991. NAA analysis of gold in minerals from Upper Cretaceous massive copper deposits in Bulgaria. Terra Nova, 3, 311-316.
Tsonev D. 1974. Evolution of the mineral parageneses in the Radka and Elshitsa cupriferous-pyritic deposits, Panagyurishte ore district, Bulgaria. In: Bogdanov (ed) Problems of Ore Deposition, Proc. 4th IAGOD Symp, v. 2, 327-333.
Velinov I., Loginov V., Nosik L., Radonova T. & Rusinov V. 1978. Genetical features of the massive sulphide deposits from the Srednogorie zone of Bulgaria and Jugoslavia. In: Metasomatism and Ore Deposition. Nauka, Moscow, 176-183. (in Russian).

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρ ας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

EPITHERMAL SYSTEMS AND GOLD MINERALIZATION IN WESTERN THRACE (NORTH GREECE)

Michael C.
I.G.M.E. Regional division of eastern Macedonia and Thrace, Brokoumi 30 - Xanthi 67100, conmichael @ in. gr

ABSTRACT

Extensive epithermal systems occur within the Tertiary volcanosedimentary basins of western Thrace northern Greece. Gold deposits or perspective gold districts, related to the above epithermal systems have been recently found in the area. The gold mineralization is of the high - sulfidation type and is associated to a diversity in composition and style volcanic activity.

Sappes epithermal system is the most important (Saint Demetrios and Viper deposits) and has developed in volcanic ·ocks of intermediate composition accompanied by subvolcanic intrusives (dacite - andesites) and plutonic rocks (quartz - monzodiorites). Saint Demetrios and Viper gold deposits are flat lying and of high sulfidation type mineralizations hosted in hydrothermal breccia zones.

Petrota epithermal system has developed in volcanoclastic and epiclastic rocks (Perama Hill gold deposit), in rhyolites (location Othontoto) and within hyaloclastites and crystal tuffs (location Mavrokoryfi). The mineralized epithermal zones have strong structural control. Perama gold deposit occurs at the intersection of NS and NW trending epithermal zones. These structures represent the higher grade "feeder" system.

Pefka epithermal sys tem is hosted in more acid volcanic vocks (dacites, rhyodacites) and at its southern part (Pasa lofos area) the system is associated with a more alkaline suit (shoshonitic rocks). The mineralized silicifid zones at Pefka mine would correspond to concentric fractures (sheeted fracturing) parallel to the margin of the breccia pipe. The gold mineralization occurs in veins.

In general gold occurs in the form of native gold, gold tellurides or it is associated with enargite, luzonite, tetrahedrite. Advanced argillic alteration and intense silicification are very important for the epithermal systems in western Thrace. A unique low - sulfidation occurrence was found at the central and southern part of Sappes area. Adularia was found in veinlets overlapping argillic alteration zones of high - sulfidation system.

1 INTRODUCTION

Gold exploration in Thrace started in 1987 by I.G.M.E. (Institute of Geology and Mineral Exploration) resulted to the discovery of the epithermal systems in Sappes area and the Saint Demitrios gold deposit. It was the first identification of epithermal type of mineralisation in Greece (Michael 1987, 1993). In 1993 the Greenwich resources won the exploration rights of Sappes area and performed an extensive exploration program, which resulted in the discovery of Viper gold deposit (Bridges et. al., 1997).

In Petrota area at Perama Hill, gold deposit was discovered by the companies, Normandy La source, Inmet Mining corp and Silver - Baryte ores Mining Co (Mc. Alister et. al. 1999, Lescuyer et. al, 2003).

Pefka mine has been explored in the past for copper by underground works and shafts. The initial identification of epithermal style mineralisation in the Pefka area made in the late 1980 (Michael et. al. 1989, Dimou et. al. 1994).

In this study, we attempt to clarify the nature of the epithermal systems in western Thrace and to present a description of the main epithermal systems in the context of the geological environment, hydrothermal alteration and the mineralogical composition of the ore.

2 GEOLOGICAL SETTING (REGIONAL GELOLOGY)

The geological structure of western Thrace (eastern Rhodope zone) comprises three geotectonic units (Fig. 1).

a. The Pre - Mesozoic crystalline basement of highly metamorphic rocks,
b. The Mesozoic Circum Rhodope zone (Makri unit) and
c. The Tertiary basins with volcanic and sedimentary rocks.

The Tertiary basins, comprised of clastic sediments and extensive magmatic rocks (andesites, dacites, rhyodacites, rhyolites, shoshonites, latites).
Tertiary granitic bodies and acid dykes intrude these volcanic rocks. The extensive Eocene - Oligocene magmatic activity is connected with continental collision that followed the subduction of African - Arabian plate beneath the Eurasian (Yanev et. al. 1998).

3 EPITHERMAL SYSTEMS

Three extensive epithermal systems with gold deposits and perspective gold mineralizations have been identified in the area of the Tertiary volcanosedimentary basins (Fig. 1).

a. Sappes area (Essimi - Kirki - Sappes Tertiary basin).
b. Petrota area (Petrota graben), and
c. Pefka area (Ferrae - Peplos Tertiary basin).

3.1 Sappes area

3.1.1 *Geology of the area*

The Sappes area is predominantly covered by calc - alkaline volcanic rocks of intermediate composition (pyroxene - andesites basalt, pyroxene - hornblende andesites), accompanied by subvolcanic dacite - andesites and intrusive quartz - monzodiorite (Michael et. al. 1988, Michael 1993, Fig. 2).

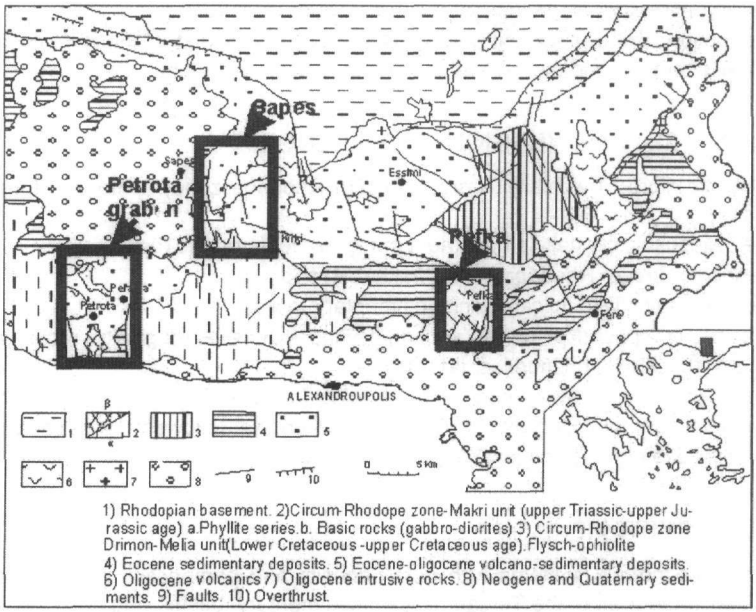
3.1.2 *Hydrothermal alteration*

The epithermal system at Sappes area contains two groups of hypogene alteration minerals, an earlier acid sulphate group (advanced argillic group) and a later group.

During the earlier phase the following alteration zones were formed (Michael et. al. 1988, 1989, Michael 1993, Michael 1995) : a. Siliceous zone (silica caps - silica hydrothermal breccia, vuggy silica), b. Siliceous zone with diaspore, c. Alunite zone, d. Argillic (kaolinite)/ Sericite zone, e. Quartz - sericite zone, f. Pyrophyllite zone.

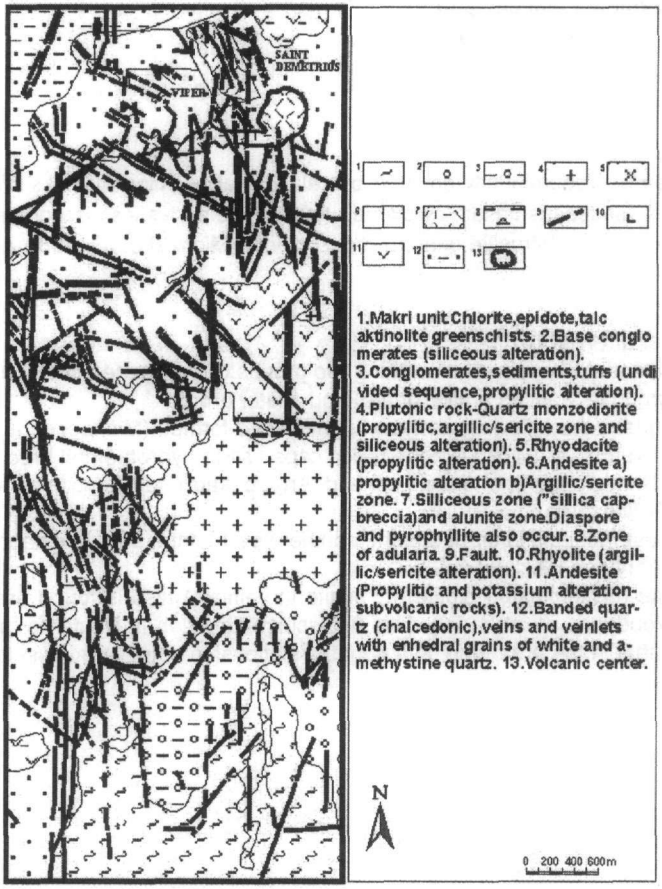
During the later phase adularia is formed at the southern part of the area, overlapping the argillized rocks at the earlier phase (Michael 1993).

Hydrothermal biotite (disseminated biotite or biotite in veinlets) also is found associated with subvolcanic bodies (Voudouris et. al. 1990). This potassium alteration is typical for porphyry type deposits. It is obvious that in the area there is a genetic relationship between high sulphidation and porphyry type deposits.



1) Rhodopian basement. 2)Circum-Rhodope zone-Makri unit (upper Triassic-upper Jurassic age) a.Phyllite series.b. Basic rocks (gabbro-diorites) 3) Circum-Rhodope zone Drimon-Melia unit(Lower Cretaceous -upper Cretaceous age).Flysch-ophiolite 4) Eocene sedimentary deposits. 5) Eocene-oligocene volcano-sedimentary deposits. 6) Oligocene volcanics 7) Oligocene intrusive rocks. 8) Neogene and Quaternary sediments. 9) Faults. 10) Overthrust.

Fig.1 Geological sketch map of Western Thrace. (Papadopoulos P. 1988,modified by Michael C.)



1.Makri unit.Chlorite,epidote,talc aktinolite greenschists. 2.Base conglomerates (siliceous alteration). 3.Conglomerates,sediments,tuffs (undivided sequence,propylitic alteration). 4.Plutonic rock-Quartz monzodiorite (propylitic,argillic/sericite zone and siliceous alteration). 5.Rhyodacite (propylitic alteration). 6.Andesite a) propylitic alteration b)Argillic/sericite zone. 7.Silliceous zone ("silica cap-breccia)and alunite zone.Diaspore and pyrophyllite also occur. 8.Zone of adularia. 9.Fault. 10.Rhyolite (argillic/sericite alteration). 11.Andesite (Propylitic and potassium alteration-subvolcanic rocks). 12.Banded quartz (chalcedonic),veins and veinlets with enhedral grains of white and amethystine quartz. 13.Volcanic center.

Fig.2 Geological map of Sappes area.(Michael C. 1992)

3.1.3 *Mineralization*

Mineralisation at Saint Demetrios deposit occurs on surface in hydrothermal and vuggy silica breccia. Some veintets in the argillic - sericite zone also occur.

Gold occurs in native form and is associated with tellurides, sulphides and sulphosalts (enargite, tetrahedrite and tennantite).

The mineralisation at Saint Demetrios deposit is characterized by three main mineral paragenesis :

a. Quartz - sulphides and tellurides. Characteristic minerals are : quartz (± amethyst), pyrite, arsenopyrite, sphalerite, galena, chalcopyrite, pyrrhotite, marcasite, semseyite, petzite, altaite and tetradymite.
b. Quartz - sulfosalts with gold. Characteristic minerals are : quartz, enargite, tetrahedrite, tennantite and gold.
c. Quartz - gold. In this late stage gold - bearing baryte veins were deposited.
The oxidation stage of mineralization comprises hematite, goethite, limonite, covellite, bornite, gypsum, titanite and woodhouseite.

The deposit in Viper area (adjacent to Saint Demetrios area) is connected with north westerly trending zone, which represents a steeply dipping fissure vent system (Bridges et. al. 1997, Border , et. al. 1999). This system formed the initial pathway for mineralising magmatic fluids. Gold occurs in the form of native gold, gold tellurides and more commonly is associated with enargite and tetrahedrite (goldfieldite). Viper and Saint Demetrios deposits are believed to be the same ore body which is separated by late - stage northeasterly trending fault with more than 100 m vertical offset.

Sulfur isotope data were obtained for galena, pyrite, enargite and sulfide pairs (galena - sphalerite) from Viper and saint Demetrios deposits (Cheliotis et. al. 1999).

The $\delta^{34}s$ values ranges from –4.7‰ to +0.6‰ (average value – 2.14 ‰) for Viper and between – 4.3 ‰ and + 0.3 ‰ (average value – 1.42 ‰) for Saint Demetrios.

These values suggest that the bulk of the sulfur in the Sappes epithermal system was derived from "deep - seated" magmatic source.

3.2 Petrota area

3.2.1 *Geology of the area*

The area of Petrota is covered by high K - calcalkaline and shoshonitic volcanic rocks. The volcanic rocks can be divided into three series (Fig. 3):

a. Andesitic (lahars, agglomerate tuffs, lavas and volcanic breccia of andesitic and basaltic - andesitic composition).
b. Rhyodacitic - rhyolitic (lithic, agglomerate and lapilli tuffs, crystal rich fragments in pyroclastic rocks, hyaloclastites, pumice tuffs, spherulitic and ignibritic tuffs.
c. Shoshonitic (Trachytic and latitic lava flows, tuffs and breccias).
Minor intrusive bodies (andesites latites and rhyolites) also occur as dykes and domes.

In Perama area at the eastern border (Petrota Hill) of the Petrota graben a significant component of volcanoclastic rocks together with volcanic (andesitic) breccia, epiclastic sandstones with minor mudstones and limestones lenses are developed.

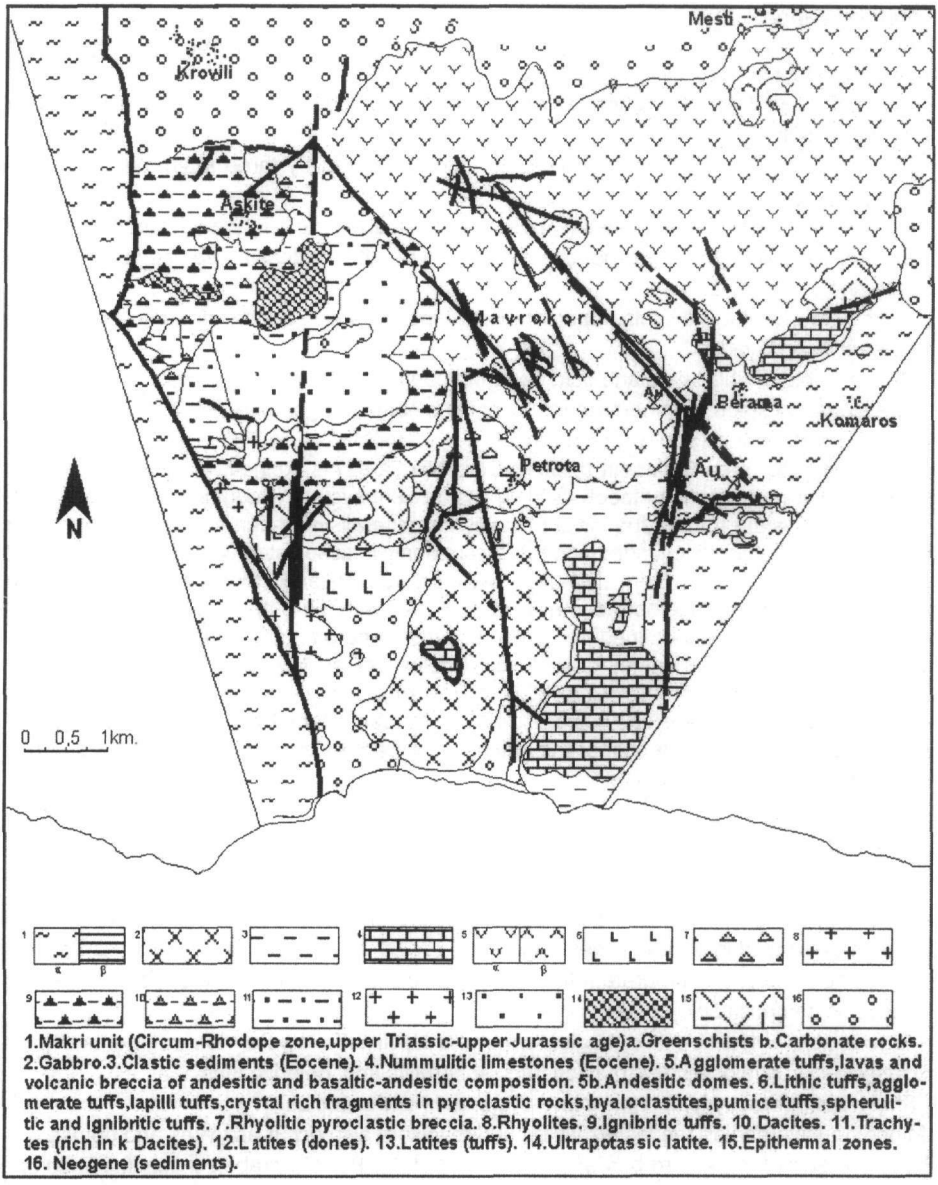


Fig. 3 Geological map of the Petrota area (Michael C. 2002)

3.2.2 *Hydrothermal alteration*

Extensive areas in Petrota graben have been affected by hydrothermal alteration.

At Perama - Vrachos area hydrothermal alteration is also strongly developed and a number of different alteration types have been distinguished.

The siliceous alteration (silica cap) comprises quartz (± alunite) and it can be divided into massive amorphous chalcedonic and opalitized rocks (Vrachos area) or massive and vuggy silica - baryte breccia. (Perama Hill).

Argillic - sericitic alteration is developed at the periphery of the silica caps and covers some square kilometers throughout the Tertiary basin.

More extensive areas of propylitized rocks are seen in the northern part of the basin and away from the main areas of hydrothermal alteration and mineralization.

At the western part of the area (Othondoto location) hydrothermal alteration zones were developed within rhyodacitic and rhyolitic rocks. The epithermal system is characterized by flat - lying brecciated silica - alunite and advanced argillic alteration at the periphery.

At the central part of the area (Mavrokoryfi location) advanced argillic alteration (kaolinite, alunite, tridymite, opal and quartz) and siliceous alteration (opalitized rocks)are very important.

3.2.3 *Mineralization*

Perama gold deposit (Perama Hill) occurs at the intersection of NS and NW trending epithermal zones. It is evident that these structures represent the higher - grade "feeder" system. Gold mineralisation is associated with a series of wide (>1,5 m) to narrow (few cm) milky quartz - baryte veins and stockwork veining in the vuggy silica block. Gold was also found disseminated in the surrounding altered (oxide mineralization) epiclastic sandstones .

At Othondoto the epithermal system is not mineralized at the surface.

3.3 Pefka area

3.3.1 *Geology of the area*

The area is covered predominantly by volcanic rocks (Fig. 4)of intermediate (andesites) to acid (dacites, rhyodacites) and shoshonitic rocks (latites, shoshonites). The andesites, dacites and rhyodacites occur in agglomerate tuffs, lava flows, domes and ash - flow tuffs. The volcanic rocks show an overall high K calcalkaline orogenic affinity. In the southern part of the Pefka area (location Pasa lofos) the epithermal system is associated with more alkaline suite (shoshonitic rocks). In the southeastern part of the area some clastic sediments also occur. In general the geological environment is transitional to subaerial.

3.3.2 *Hydrothermal alteration*

An extensive part of the Pefka area has been stongly hydrothermally altered. Three alteration types can be distinguished : a. siliceous alteration, b. advanced argillic alteration and c. propylitic alteration.

The silicified zones follow structure zones and they have strong structural control. They can be divided in opaline, fine quartz and chalcedonic quartz silicified zones.

The advanced argillic alteration is strongly developed and creates a halo around the silicified zones. This alteration comprises kaolinite (± alunite).

The propylitic alteration is characterized by epidote, chlorite and carbonate minerals.

3.3.3 *Mineralisation*

Gold and base metal mineralisation in Pefka area occur in veins within silicified zones. The mineralized and silicified zones at Pefka mine would correspond to concentric fractures (sheeted fracturing) parallel to the breccia pipe. The mineralisation is mainly characterized by complex mineral paragenesis. Great number of rare minerals occur, as well as impressive content of some elements such as Te, Au, V, Sn. Gold is associated with enargite, luzonite and tennantite.

4 CONCLUSIONS

The western Thrace displays a diversity of epithermal gold deposits related to magmatic hydrothermal systems developed during the Tertiary.

Heat and fluids are released from high level intrusions and channeled up by fault zones and dilational structures (structural control of the mineralization). The initial acid magmatic fluids reacted with country rocks (vuggy silica) and mixed with circulating meteoric water forming high sulfidation mineralizations. The magmatic fluids, which contain dissolved reactive gases, are reduced by rock interaction and dilution by circulating meteoric waters (Simmons 1995). Under these reduced con-

ditions, low sulfidation type of alteration is formed. By this way it can be explained the overlapping of high sulfidation and ow sulfidation systems at Sappes area. The spatial relationship between high sulfidation system and porphyry type alteration at Sappes area can be explained by a convective hydrothermal system. The release of heat and fluids from high level intrusions and circulating meteoric water create potassic (porphyry systems) and propylitic alteration zones (Corbett et.al. 1977).

Most of the epithermal systems have mineral assemblages and textural features which suggest formation at shallow depth. A new programme to explore these favourable epithermal systems, it will be successful in locating new gold deposits.

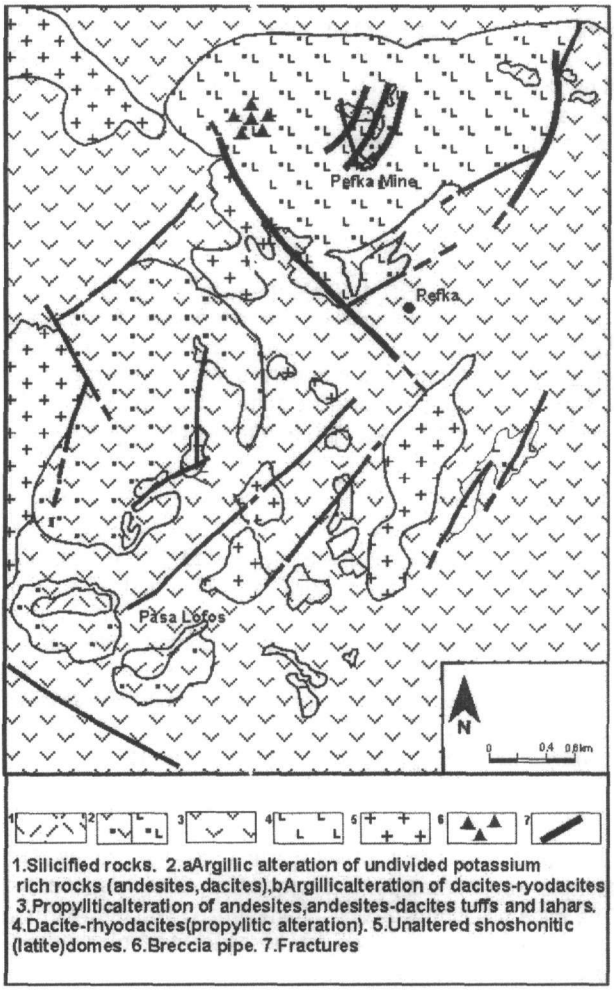


Fig.4 Simplified geological sketch map (Michael C.,K.Katirzoglou, 1989,modified by Michael C.)

REFERENCES

Border, A. J. M., Michael, C., Constantinides, D. 1999. Discovery and evaluation of the Sappes gold deposits North - Eastern Greece. Conference Proceedings of new Generation GOLD 99. Perth, Western Australia, 22 - 23 November 1999.

Bridges, P. S., Gordon, M. J., Michael, C., Ambatzioglou, M. 1997. Gold Mineralisation at Sappes, Northern Greece. In Europe` s major gold deposits, Irish Association for Economic Geology, Abstracts volume, 95 - 107.

Cheliotis, J. Kilias, S., Shepherd, T., Naden., J., Michael, C., Bitzios, D., 1999. Models of epithermal systems in Rhodope area and Islands of Aegean. Internal report of I.G.M.E.

Corbett, G. J., Leach, T. M. 1977. Southwest Pacific rim Gold - Copper systems :

Structure, Alteration and Mineralisation. Short course manual.

Dimou, E., Michael, C., Serment, R., 1994. Mineralogical composition of the epithermal polymetallic mineralisation of Pefka, Rhodope area. 7th Congress Geological Society of Greece, Abstracts.

Eliopoulos, D., Michael, C., Arvanitides, N., Constantinides, D., Katirzoglou, K., Kosmas, C., Demitroula, M. 1989. Primary gold mineralisation in the Greek Rhodope massif. Symposium "Gold 1989 in Europe" in Toulouse, France.

Lescuyer, J. L. , Bailly, D., Cassard, A. L. W. Lips & Piantone, P. Mc. Alister, M. 2003. Sediment - hosted gold in south - eastern Europe : the epithermal deposit of Perama, Thrace, Greece. Mineral Exploration and Sustainable Development et. al. (eds).

Mc Alister M., Hammond, J. M., Normand, D. & Kampasakalis, M. 1999. Discovery case history for the Perama Hill gold deposit, Greece. In : New Generation Gold Mines Conference in Perth, West Aust., 22 – 23 rd Nov 1999 : 10 p.

Michael, C., Papadopoulos, P., Marantos, I., Evangelou, E., 1988. Epithermal gold mineralisation in Konos area. I.G.M.E., internal report.

Michael, C., Katirtzoglou, K., Perdikatsis, V., Constantinides, D. 1989. The polymetallic mineralisation of the Pefka area, Evros county, Greece. Geologica Rhodopica, 1 : 323 - 39.

Michael, C., Perdikatsis, V., Marantos, I. 1989. Mineralogy of the epithermal gold mineralisation in the Konos area, East Rhodope, Greece. Abstract to the 2nd Hellenic - Bulgarian symposium on the geological and physicogeographical problems of the Rhodope massif.

Michael, C., 1993. Geology and Geochemistry of epithermal gold deposit in Konos area I.G.M.E., internal report.

Michael, C., Perdikatsis, V., Dimou, E., Marantos, I. 1995. Hydrothermal alteration and ore deposition in epithermal precious metal deposit of Agios Demetrios, Konos area, Northern Greece. Geol. Soc. Greece, sp. Publ.., 4/2, : 778 - 782.

Michael C. 1999 Conceptual model of Konos epithermal system. Plate tectonic aspects of Alpine Metallogeny in the Carpatho - Balcan region 3rd annual meeting Athens, Sept. 1995, I.G.C.P. project 356.

Michael, C. 2002. Exploration – Valuation study of primary gold. I.G.M.E., internal report.

Simmons, S. F. 1995. Magmatic contributions to low sulfidation epithermal deposits, in Thompson, J.F.H. ed., Magmas, fluids and ore deposits. Mineralogical Association of Canada, short course handbook, v. 23 : 455 - 478.

Voudouris, P., Michael, C., Arikas, K. 1990. Ein porphyry - Cu - vorkommen und peripher epithermale alterationen in Kassiteres / Sape (Thrazien, Nordg - Riechenland : Ber. Deutsch. Miner. 1., 271.

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 Vulganologica – vol 10 (2) – 1998 : 279 – 291.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

THE BALKAN MOUNTAINS PALEOZOIC GOLD DEPOSITS

Mladenova V.[1], Kerestedjian T.[2] and Dimitrova D.[2]

[1] *Sofia University "St. Kl. Ohridski", Department of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, BG-1504 Sofia, vassilka@gea.uni-sofia.bg*

[2] *Geological Institute of BAS, BG-1113 Sofia, Bulgaria, thomas@geology.bas.bg, didi@geology.bas.bg*

ABSTRACT

A number of Paleozoic gold deposits are situated in the Hercynian terrains of the Balkan Mountain. On Bulgarian territory Govezhda and Svishti Plaz deposits are the most important ones. Neresnitza, Blagoev-Ka nen and Osanitza deposits are located in the Serbian part of the Balkan Mountain.

All these deposits are hosted in the Pre-Alpine basement of the Balkanide zone. The ore-hosting structures are veins, lenses and mineralized fissures related to tension and shear faults. The structural characteristics of the ores are an evidence for tectonic control and tectonic activity during the ore deposition. All stages of ore deposition were accompanied by strong fracturing of already deposited minerals and subsequent precipitation of next portion.

The economically important mineral in all these deposits is the native gold, with variable Ag contents. In the two Bulgarian deposits the main ore minerals are arsenopyrite and pyrite. Arsenopyrite is not reported for Serbian deposits, but scheelite is a main mineral there instead.

Based on mineral associations, three possible genetic concepts of Au deposition could be expressed. 1) The gold is genetically associated with arsenopyrite and pyrite from stage 1 (Fe-As-Au±W). It is primarily deposited as invisible gold in these minerals. During the next stage of sulfide deposition driven by induced heating, it is remobilized and redeposited in cracks, formed during the cataclastic events of this stage. 2) The gold is genetically connected to the stage 2 (Pb-Zn-Cu-Ag-Au). 3) Dual generation of gold related to both stages 1 and 2.

All Balkan Paleozoic gold deposits show lots of similarities to mesothermal gold deposits in shear zones in Archaean greenschists terrains in Canada, Western Australia and Africa, as well as to Hercynian gold deposits in France and Portugal. The similarity especially concerns their connection to granodioritic magmatism, the mineral parageneses and the gold occurrence and its associations.

Despite that the mining in the Balkan gold deposits is already closed, they still have non-explored and non-operated reserves.

1 INTRODUCTION

The gold deposits in Archaean greenschist terrains are one of the most important gold concentrators in the world. Some deposits from the same type are concentrated in Hercynian terrains in Europe in France and Portugal.

A number of Paleozoic gold deposits are situated in the Hercynian terrains of the Balkan Mountain on Bulgarian as well on Serbian territory (Fig. 1).

Two big deposits are known in the Bulgarian part. The big ancient vast dumps and mine workings are evidences for the extraction activity in far and recent past.

The Govezhda deposit is located close to the border between Bulgaria and Serbia and is exploited in the 1961-1992 period. The gold contents in the ore vary from 1.0 to 8.3 ppm, and the silver content – from few to 30-35 ppm. The deposit has produced 1105,6 thousand tons of ore with average Au content of 5.5 ppm and 3863 kg pure gold (Milev et al. 1996). It is closed because of

strong environmental and economical problems despite the fact that the deposit still has unexploited reserves of gold ore (Kalaidjiev et al. 1989).
The Svishti Plaz deposit is situated at an altitude of about 1500 m in the Zlatitza part of Balkan Mountain. The deposit is prospected during 1964-1979. As a result, dozens of base metal-gold-quartz ore veins with average contents of Au of 6.6 ppm, Ag of 16.6 ppm and Pb of 0.62% are established (Parvanov & Mateev 1980), but unfortunately their sizes were assessed as insufficient. The deposit has never been operating because of the high altitude and the high As content in the ores too. Several smaller gold deposits in the region are only prospected.

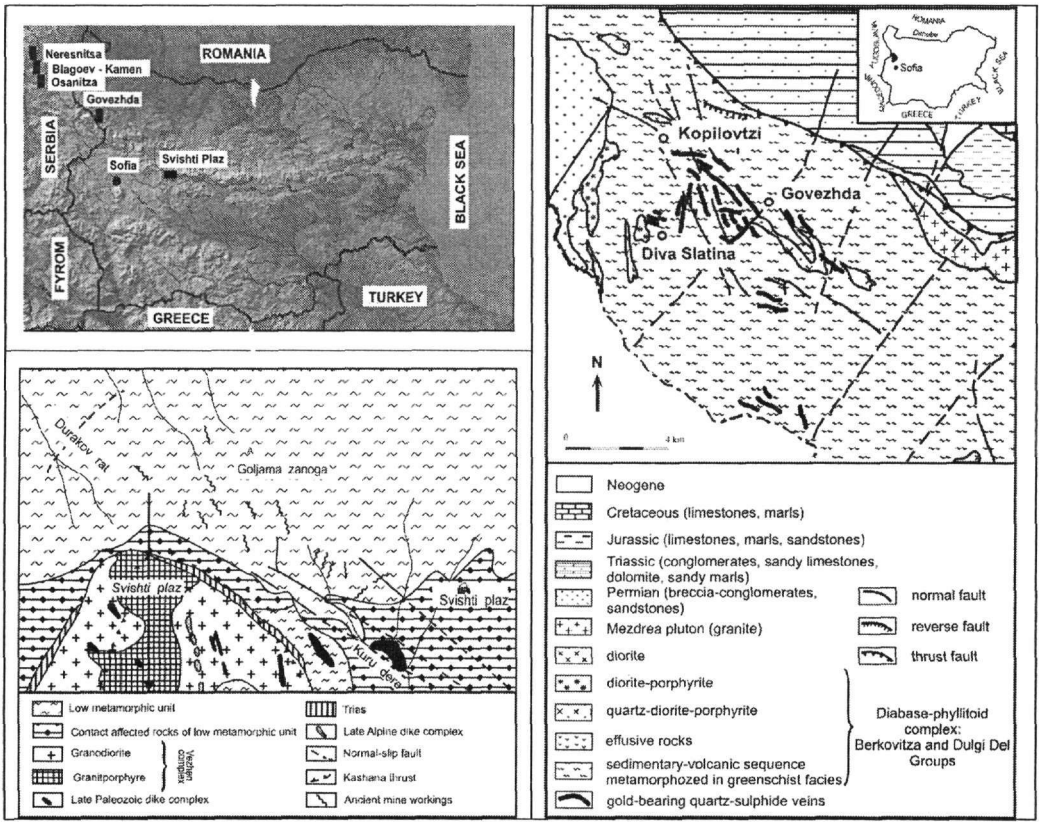


Figure 1. Location of the Paleozoic gold deposits in the frame of the Balkan Mountain and geological settings of the Bulgarian gold deposits Govezhda (after Petrov 1981) and Svishti Plaz (after Kujkin et al. 1972)

The Neresnitza, Blagoev-Kamen and Osanitza deposits are located in the Serbian part of the Balkan Mountain and belong to the East-Serbian metallogenic region. The last two of them are mostly considered as tungsten deposits because of the scheelite as a main mineral. The gold in Neresnitza deposit varies from 3-12 to 40 ppm. The deposit was closed in 1954. Blagoev-Kamen was in operation for gold and tungsten until 1963 and Osanitza deposit was never operated (Jankovic, 1982).

All gold deposits belong to the bigger metallogenic belt along the Balkan Mountain, which hosts a lot of deposits of the same age and similar genesis. Beside the Au, mineralization of Ag, Pb, Fe, Cu, FeS_2, TR, Mo, W, Bi, barite, fluorite occur in this belt.

2 GEOLOGICAL SETTING

The Balkan Paleozoic gold deposits are hosted in the Pre-Alpine basement of the Balkanide zone. It is made up of various sedimentary rocks and diabasic magmatic bodies all they metamorphosed by regional metamorphism under greenschists facies conditions during the Lower Carboniferous. After the metamorphic events in the complex were intruded magmatic bodies with granite to granodiorite compositior which compositions, structural characteristics and positions point to epi- to mesozonal products of core magmatic source (Ivanov et al., 1987). Haydoutov (1991) on the base of isotopic ratio Sr^{87}/Sr^{86} concludes that the Hercynian granitoids in the Balkan Mountain are post-collision calc-alkaline I-type and that the magma was generated in the lower parts of the crust or in the mantle. The situation of magmatic bodies in elongated zone in the Pre-Mesozoic complex in Balkan Mountain (in Bulgaria and Serbia), South Carpathians (Rumania) suggest their connection with the regional tectonic situation characteristic of linear elongated frontal arcs (Ivanov, 2002; Ivanov et al., 1987). The contact zones of metamorphic rocks are transformed in hornfelses, porphyroblastic schists and amphibolites. A genetic connection of gold deposits with the Hercynian granitoide intrusions anc related dykes is believed (Kuikin et al. 1972).

During Permian-Lower Triassic, Middle Triassic, Lower Jurassic and Quaternary periods are deposited sediments as conglomerates, sandstones and limestones (Nikolaev, Tonev, 1961; Kujkin, Milanov, 1970).

Figure 1 represents the geological settings of the Bulgarian gold deposits Govezhda and Svishti Plaz and the location of the Serbian deposits in the frame of the Balkan Mountain.

3 ORE STRUCTURES

The vein type mineralizations are hosted in the Paleozoic low-crystalline schists, dioritic, granodioritic and quartz-dioritic plutonic bodies and related hornfelses. The ore-hosting structures are veins, lenses, metasomatic bodies and mineralized fissures related to tension and shear faults. Some ore veins are situated in the contact zones of the dikes. The structural characteristics of the ore are an evidence for tectonic control and tectonic activity during the ore deposition. All stages of ore deposition were accompanied by strong fracturing of already deposited minerals and subsequent precipitation of next portion.

More than 30 ore veins, striking 150-160° and 175-180° SE, 0-10° NNE and 65-70° ENE and dipping 60-90° SW with length around 100-350 m (some of them up to 1 km) and thickness from 0.20 to 2.5 m were explored in Svishti Plaz deposit (Kuikin et al., 1972).

In Govezhda deposit the veins strike 270-320° SW and dip 30-70° NW. The vein lengths vary from few to 600 m and thicknesses from several cm to 5-6 m (Nikolaev, Tonev, 1961).

The thickness of vein-related wall-rock alteration is proportional to vein thickness and bleaches the rocks up to a few meters from the veins. Alteration is characterized by silicification, sericitization of plagioclase, kaolinitization of potassium feldspar and chloritization of biotite.

4 MINERAL ASSOCIATIONS

The hydrothermal mineralization of the Bulgarian deposits can be divided into five paragenetic stages, based on crosscutting relations and electron-microprobe analyses.

Stage 1 (Fe-As-Au±W) in both deposits has simple mineral composition and consists mainly of pyrite, arsenopyrite and gray quartz. The minerals from this stage have undergone strong brittle deformation.

Arsenopyrite and *pyrite* are the dominant ore minerals in both deposits, for both the stage and the whole mineralization. Single crystals of these mineral are found dispersed in the host rocks or are concentrated in groups and aggregates of numerous intergrown individuals in veins. The relationships between them suggest co-precipitation, although in some samples pyrite is obviously earlier. Almost always they are strongly fractured and late galena, tennantite, sphalerite, chalcopyrite and gold infill their fractures (Fig. 2A, 3A).

Pyrrhotite is found as 5-10 μm oval inclusions in pyrite I. Partial to complete replacement of pyrrhotite by marcasite and/or pyrite is common.

Gold I is associated with the Fe-sulfides from this stage (Fig. 3A).

Scheelite is established only in Govezhda deposit.

Stage 2 (Pb-Zn-Cu-Ag-Au) is the main Au-Ag-base metal stage. It is characterized mainly by sphalerite, galena, chalcopyrite, gold and fahl ore intergrown with gray quartz.

Sphalerite and *galena* are the principle minerals of the second stages. They are deposited as massive aggregates, irregular grains or veinlets in quartz or fill fissures in earlier pyrite and arsenopyrite (Fig. 2A, 2B, 3B). Galena is very pure, without inclusions and only contains insignificant

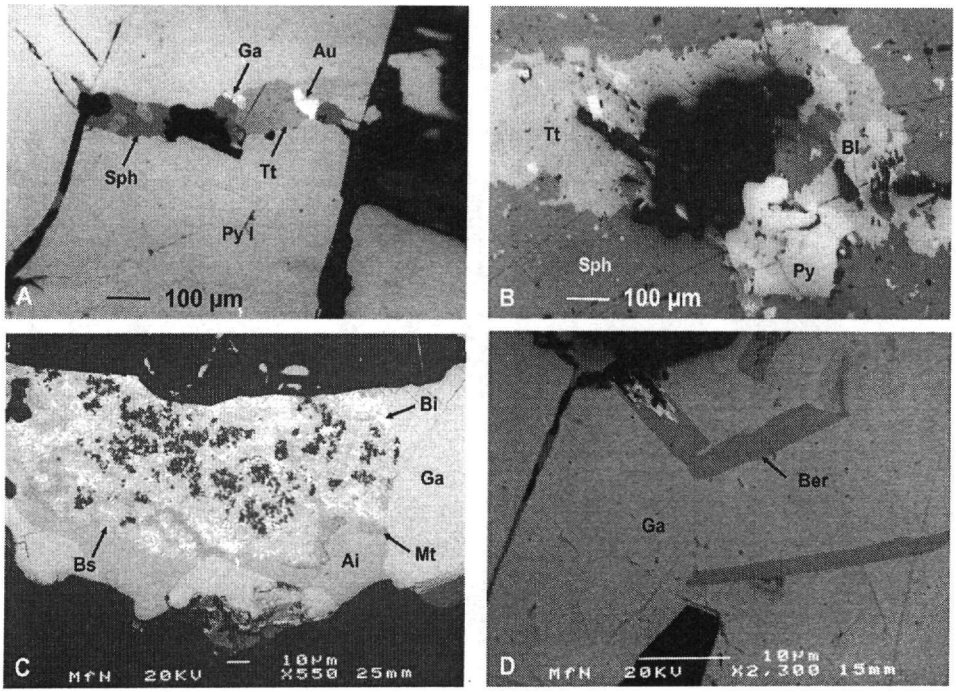


Figure 2. Photomicrographs of mineral assemblages of the different stages. **A** – Native gold (Au), galena (Ga), sphalerite (Sph) and tetrahedrite (Tt) infilling fractures in strongly cataclased pyritel (Py) from (Fe-As-Au±W) stage, Sample *Govezhda g3/7*; **B** – Tetrahedrite (Tt) and boulangerite (Bl) from stage 3 (Ag-Pb-Cu-Sb) fill micro-fractures in sphalerite (Sph) and pyrite (Py), Sample *Govezhda 610/5*, **C** – Myrmekite-like intergrowths of complex bismuth minerals and galena after pyrite (dark mineral), SEM, BSE; Ai - aikinite-friedrichite, Bi- native bismuth, Bs- bismuthinite-pekoite, Ga-galena, Mt - Ag(Pb)-Bi sulfosalts (matildite?), Sample *Svishti Plaz 7G/1*, **D** - Bismuthiferous galena (Ga) containing longprismatic inclusions of berryite (Ber) or benjaminite(?), SEM, BSE, Sample *Svishti Plaz 7G/1*

quantities of Cu. Sphalerite forms irregular grains and contains lots of inclusions of chalcopyrite, pyrite, magnetite, hematite and cassiterite-gold intergrowths (Fig. 3D). Sphalerite contains very low Fe, Cu and Cd concentrations, never exceeding 1.0 wt. %.

Gold II is associated with the main sulphides and has 2 different textural characteristics, which will be discussed in the next chapter.

Stage 3 in both deposits comprises sulphosalt mineralization, but with different compositions.

In Govezhda deposit the chemical characteristic of this stage is Cu, Pb, Ag, Sb.

It occurs in nests, discordant veinlets or replacements of earlier minerals. During this stage tetrahedrite, boulangerite, bournonite, pyrargyrite, proustite, owyheeite and cubanite have been deposited in micro-fractures mainly in sphalerite and galena (Fig. 2B).

In Svishti Plaz deposit the stage is characterized by Cu, Pb, Ag and Bi and has complex mineral composition. It occurs in discordant veinlets or more complex occurrences. The bismuth minerals and chalcopyrite are neither cut nor replaced by later minerals.

According to textural relationships, relative succession among the Bi-minerals is established. Three sub-associations can be divided:

The earliest sub-association comprises native Bi, chalcopyrite, Cu-Pb-Bi sulfosalts and member from the bismuthinite-pekoite mineral series. All they form myrmecitic intergrowths with the size of the different minerals less than 10 μm (Fig. 2C).

The second sub-association includes minerals with aikinite-friedrichite compositions. They are deposited as 10 to 30 μm wide rims on the myrmecitic intergrowths. In BSE they look homogeneous (Fig. 2C).

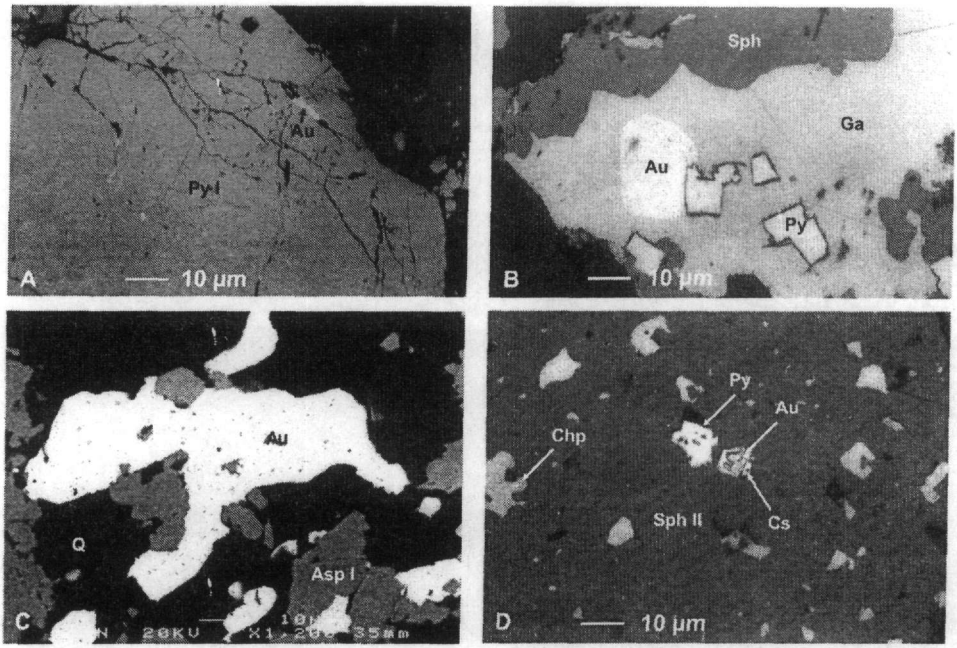


Figure 3. Native gold and its associations. **A** - Massive pyrite (Py) from stage 1 *(Fe-As-Au±W)*. The native gold (Au) is placed in microfractures in pyrite. Sample *Svishti Plaz g6/2*, **B** – Native gold (Au) with almost isometric shapes and isometric pyrite (Py) in galena and sphalerite (Sph) from the stage 2 (Pb-Zn-Cu-Ag-Au), Sample *Govezhda 610/23a*, **C** - Native gold (Au) embraces arsenopyrite crystals (Asp), the gangue is quartz (Q), SEM, BSE, Sample *Svishti Plaz G6/5*, **D** - Sphalerite from stage 2 (Pb-Zn-Cu-Ag-Au) with chalcopyrite blebs and inclusions of pyrite, cassiterite and native gold. Sample *Govezhda 610/23a*

The bismuthiferous galena with exsolved acicular phases of berryite and benjaminite(?) composition is deposited last in the succession (Fig. 2D). It embraces the earlier bismuth minerals.

The pyrite from this stage is zonal, with solid central part and porous periphery, probably as a result of skeletal growth or replacement. Some parts of the crystals show strong tarnishing few days after polishing. Microprobe analyses of unaltered parts established high Co content, up to 4.52 wt %. It is likely that the cobalt enrichment is due to later fluids, affecting pyrite and replacing some parts of it. The observations in BSE and microprobe analyses reveal that this pyrite includes small needlelike crystals of Bi-containing sulfosalts.

Based on spatial and geochemical proximity, we would suggest the Sredna Gora ore-forming solutions as possible source of the bismuthiferous mineralization in Svishti Plaz deposit. Probably some of the faults, hosting the Bi-mineralization in Svishti Plaz deposit were open during the Upper Cretaceous events, thus enabling the Sredna Gora ore-forming fluids to reach far from the place of their origin. The complex Cu-Pb-Ag-Bi mineralization in Svishti Plaz seems to be a result of superimposition of late bismuthiferous solutions on the earlier minerals, causing reheating and remobilization of elements (Pb) already present in the earlier minerals (Mladenova et al., 2001).

Stage 4 (Fe) has a very simple mineral composition. The only ore mineral is hematite and gray quartz as gangue. This stage is abundantly presented only in Svishti Plaz deposit. Its occurrence is

an evidence for opening of the vein system and increasing of fO_2 in Svishti Plaz at the end of the ore deposition, which caused hydrothermal oxidation of earlier sulfides. In Govezhda deposit hematite is scarce and is observed as single grains in sphalerite (Fig. 3D).

Stage 5 (Ca-Ba) is characterized by white calcite and milky barite, filling vugs and fractures in earlier minerals. Small breccias of earlier vein material are often enclosed in the carbonates, indicating that yet another fracturing took place prior to the late carbonate phase.

Detailed mineralogical description of the Bulgarian Paleozoic gold deposits is made by Mladenova, Kerestedjian (2002) and Mladenova et al. (2001; 2003).

We have insufficient data concerning the mineral successions of Serbian deposits. Compared to Bulgarian deposits, in the Serbian deposits arsenopyrite is very scarce, but scheelite is a main mineral there instead (Jankovic, 1982).

5 THE GOLD AND THE PROCESS OF ITS DEPOSITION

The economically important mineral in all deposits is the native gold, with variable Ag contents.

The textural features and chemical composition of the gold from the Bulgarian deposits point at its deposition in two stages of mineralization.

The gold from stage 1 (Fe-As-Au±W) is deposited in microscopic veinlets and voids in arsenopyrite and pyrite I. This gold is located only inside the grains of these host minerals, alone or with some minerals from the stage 2, usually galena, tetrahedrite and sphalerite (Fig. 2A, 3D). This occurrence is the most abundant one in the deposits.

In the deposits were arsenopyrite and pyrite are the main minerals, the visible gold precipitation is explained experimentally to be a result from electrochemical reactions on their mineral surfaces (Möller, 1994; 1995; Möller, Kersten, 1994).

In many deposits invisible gold is positively correlated with excess of arsenic in arsenopyrite (Cathelineau et al., 1989; Wu et al., 1990; Cook, Chryssoulis, 1990; Oberthür et al., 1997; Ashley et al., 2000). The main sulfide in both Bulgarian deposit is S-rich arsenopyrite with As:S ratio from 0.74 to 0.99 (Fig. 5) and in this case arsenopyrite is an n-semiconductor with a negative surface-charge (Möller, Kersten, 1994). Nevertheless, in the investigated Bulgarian deposits, arsenopyrite fractures very often contain microveinlets with native gold. Obviously the proposed model of Möller, Kersten (1994) is not applicable and the gold deposition is controlled by other factors.

Special analytical conditions were tried in the EPMA laboratory of the Bristol University (EUGF project), to detect possible "invisible gold" by spot microprobe analysis in 6 samples of arsenopyrite from Bulgarian deposits. The detection limit obtained was 37 ppm at 95% confidentiality level. The analyzed samples did not show any gold within the mentioned detection limits.

The gold in the stage 2 (Pb-Zn-Cu-Ag-Au) has two associations.

The first one is represented by gold grains up to 100 μm. This gold is deposited simultaneously with the sulfides and the quartz of the stage. In this case the gold forms subhedral to euhedral grains and its depositior is related to a filling process (Fig. 3B, 3C). This type of gold is established in both the deposits.

The second one is established only in Govezhda deposit. The gold occurs within sphalerite, intimately intergrown with cassiterite and reaches up to several μm in size (Fig. 3D).

The electron microprobe analyses revealed that the gold from the Bulgarian deposits shows no significant differences depending on mineral associations (Table 1). It always shows silver contents ranging from 17.76 to 31.73 wt. % in Svishti Plaz and from 13.90 to 25.14 wt. % in Govezhda deposit. Generally, the native gold in the Govezhda deposit contains less Ag, while some samples from Svishti Plaz can clearly be classified as electrum (Fig. 4). In both deposits the native Au contains Cu below 1 %.

Based on mineral associations, three possible genetic concepts for gold deposition could be expressed.

a. The gold is genetically related to arsenopyrite and pyrite from stage 1. It is primarily deposited as invisible gold in these minerals. During the next stage of sulfide deposition, driven by induced heating, it is remobilized and redeposited in cracks, formed during the cataclastic events of this stage. Such a mechanism of gold precipitation is proposed by Mumin et al. (1994) for the gold in Bogosu-Prestea mining district of the Ashanti Gold Belt, Ghana. Probably most of the gold in the

Bulgarian deposits was initially precipitated as invisible gold in arsenopyrite and pyrite. Most or all of it was later remobilized and reprecipitated with the sulfides from the second stage.

Table 1. Chemical composition of native gold (in wt. %) from the Bulgarian deposits (G – Govezhda; SvPl – Svishti Plaz). Abbreviations of mineral names – Au – gold; Ga – galena; Sph – sphalerite; Py – pyrite; Aspy – arsenopyrite;Q – quartz

Sample	Mineral association (number of analyses)	Au	Ag	Cu	Fe	Te	As	Total
G601/23a	idiomorphic Au in Ga & Sph, (5)	84.71	14.69	0.36				99.76
G601/23a	Au in Sph as intergrowth with SnO_2 (2)	83.82	14.88	0.35			0.96	99.54
Gg3/7	Au veinlet in Py (8)	80.65	18.19	0.45	0.39			99.68
SvPl-6G/5	in Q, embraces Aspy (6)	78.66	18.87	0.54	0.59	0.22	0.71	99.66
SvPl-g.6/2	pure Au veinlet in Py (3)	70.21	28.09	0.99	0.47			99.86
SvPl - Tr. 7	veinlet in Py (1)	66.84	31.43	0.71	0.55		0.22	99.75

b. The gold is genetically related to the stage 2. The reason why it is found in arsenopyrite and pyrite preferably is their strong fracturing enabling the infilling processes.

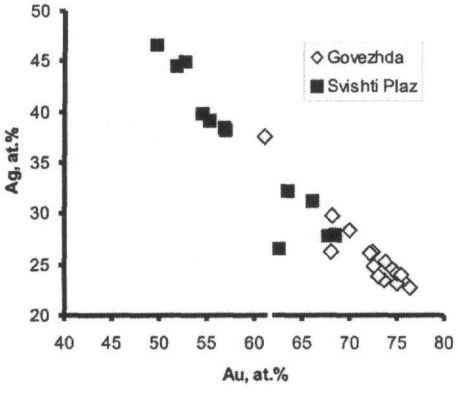


Figure 4. Correlation between Au and Ag (in at. %) in native gold from the Bulgarian deposit

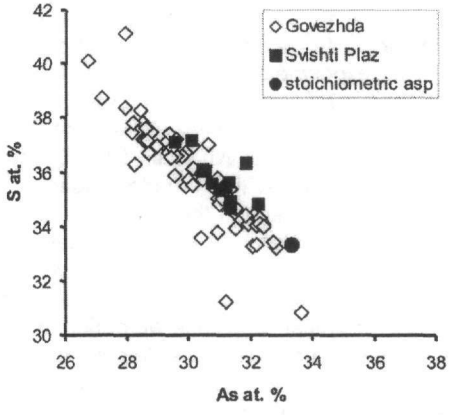


Figure 5. Correlation between As and S (in at. %) in arsenopyrite from the Bulgarian deposit. The solid circle represents the stoichiometric composition

c. Dual generation of gold related to both stages 1 and 2 can not be excluded, but we can not provide unquestionable argumentation for a clear separation of two generations.

6 GENETICAL REMARKS

The granitoide magmatic bodies in Balkan Mountain are considered as source of gold ore deposition.

Amov et al. (1981) date the Paleozoic granitoids and ore mineralizations in the Western and Central Balkan Mountain and conclude that the gold mineralization in Govezhda and Svishti Plaz deposits have different ages and are connected to different types of granitoids. The age of 270-285 Ma (Permian) based on Pb isotopes in galena from Svishti Plaz is interpreted as a genetic relationship and a common endogenous source of hydrothermal mineralization and granite magmatism in the region. A later article connects the mineralization of Svishti Plaz deposit with Upper Cretaceous dyke magmatism without any data support (Cheshitev et al., 1995). Kamenov et al. (2002) provided new isotopic data for the Vezhen pluton using U-Pb single zircon method and determined crystalli-

zation age of the granodiorites at 314 Ma, e.g. Late Carboniferous age. They supposed involvement of mafic mantle magma in the evolution of the Vezhen granitoids according to isotope-geochemical Rb/Sr-whole rock and Hf-zircon tracing. It is most likely that Upper Cretaceous events have influenced on the mineralization in Svishti Plaz deposit and the superposition of the Sredna Gora bismuthiferous ore-forming solutions on the earlier Svishti Plaz one. This process involving possible reheating and remobilization of elements (Pb) already present in the earlier minerals, has resulted in the formation of the complex Cu-Pb-Ag-Bi assemblage (Mladenova et al., 2001).

An age of 360 Ma (Middle Devonian) is accepted for the ore deposition in Govezhda deposit.

These results show that the Balkan Paleozoic gold deposits have still to be studied. Some of the genetic interpretations are only assumptions and need accurate scientific support. Precise geothermometric and isotopic data on distinct magmatic, mineralizing and metasomatic events should give a whole picture of the processes in the region of Balkan Mountain.

7 COMPARISON WITH THE WORLDWIDE GOLD DEPOSIT IN METAMORPHIC TERRAINS

All Balkan Paleozoic gold deposits show lots of similarities to mesothermal gold deposits in shear zones in Archaean greenschist terrains in Canada, Western Australia, Ghana and Zimbabwe, which were introduced during a period of multi-phase deformation, magmatism and metamorphism marking the final stabilization of the Archaean crust (Foster, 1990; Cassidy et al., 1998; Groves et al., 1998; Oberthür et al., 2000) where the gold mineralizations are specifically related to a late brittle event superimposed on early ductile shearing (Robert, Brown, 1986; Mueller et al., 1988). The gold-bearing hydrothermal activity generally postdates peak metamorphism and at least one phase of granitoide magmatism (Marmont, Corfu, 1989).

Similar complex tectonic events are recorded in Europe from the Hercynian orogeny of northern and northwestern part of Massif Central, France (Bouchot et al, 1989; Touray et al., 1989).

The similarities to Balkan deposits especially concern their connection to granodiorite magmatism, tectonic control and tectonic activity during the ore deposition, main ore minerals and succession of deposition, the gold occurrence and its associations. The main characteristic of the Balkan Paleozoic gold deposits are summarized in Table 2.

Unfortunately, the insufficient knowledge for the Pre-Alpine development of the Balkan zone for the moment prohibits an explicit attribution of the Balkan Paleozoic gold mineralizations to this structural type.

Table 2. Main characteristics of the Paleozoic Balkan gold deposits

Deposit	Host rocks	Ore bodies	Mineral parageneses	Alteration
GOVEZHDA (Bulgaria)	diabase-fillitoid complex	veins, lenses	*Ore*: pyrite, arsenopyrite, gold, chalcopyrite, galena, sphalerite, scheelite *Gangue*: quartz, calcite,	argillization, silication, seritization, carbonitization, pyritization.
SVISHTI PLAZ (Bulgaria)	diabase-fillitoid complex	veins, lenses	*Ore*: pyrite, arsenopyrite, gold chalcopyrite, galena, sphalerite *Gangue*: quartz, calcite, barite	seritization, chloritization, kaolinitization, silication
NERESNITZA (Serbia)	chlorite schists	veins, lenses	*Ore:* gold, pyrite, scheelite, sphalerite galena, pyrargyrite *Gangue:* quartz	No data
BLAGOEV-KAMEN (Serbia)	contact zone between granite and schists	veins, metasomatic bodies	*Ore:* gold, scheelite, pyrite, sphalerite galena, pyrargyrite, *Gangue:* quartz	No data
OSANITZA (Serbia)	contact zone between granite and gneisses	veins	*Ore:* wolframite, stibnite, pyrite, marcasite, scheelite, gold *Gangue:* quartz	No data

8 CONCLUSIONS

Despite that the mining in the Balkan gold deposits is already closed, they still have non-explored and non-operated reserves. On the other hand the oxidation of sulfides in mining environments gives rise to significant environmental problems regarding the acid drainage it induces and the release of potentially toxic elements (Alpers et al., 1994; Jambor et al., 2000).

These deposits have still to be studied. Precise alteration, thermometric and isotopic studies should give a whole picture of the mineralizing process.

With the development of modern technologies for gold extraction from As-rich ores and the solution of the ecological problems, these deposits will represent an interest in the future because of their high Au contents.

Acknowledgements: The authors gratefully acknowledge Mr. Christo Stanchev (Laboratory Eurotest, Sofia) for providing microprobe analyses. Special thanks are due to Dr. Stuart Kearns (EPMA laboratory, Bristol University) who provided the specialized EPMA investigation of minor Au contents in arsenopyrite as part of an EUGF project.

This study was supported financially by the National Foundation for Scientific research, grant 710/1997.

REFERENCES

Alpers, C. N., Blowes, D. W., Nordstrom, D. K., and Jambor, J. L., 1994. Secondary minerals and acid mine water chemistry, In: *The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes, Mineralog. Assoc. Canada,* Short Course Handbook, 22, 247-270.

Amov, B., Arnaudov, V., Pavlova, M., Dragov, P., Baldjieva, T., and Evstatieva, S., 1981. Lead isotope data on the Paleozoic granitoids and ore mineralizations from the Western Balkan Mountains and the Tran District (West Bulgaria). I. Isotopic ratios and geochronology, *Geol. Balc.*, 11, 2, 3-26.

Ashley, P. M., Creagh, C. J., and Ryan, C. G., 2000. Invisible gold in ore and mineral concentrates from the Hillgrove gold-antimony deposits, NSW Australia, *Mineral. Deposita*, 35, 285-301.

Bouchot, V., Gros, Y., and Bonnemaison, M., 1989. Structural controls on the auriferous shear zones of the Saint Yrieix District, Massif Central, France: evidence from the Le Bourneix and Laurieras Gold deposit, *Econ. Geol.,* 84, 1315-1327.

Cathelineau, M., Boiron, M-C., Holliger, P., Marion, P., and Denis, M., 1989. Gold in arsenopyrites: crystal chemistry, location and state, physical and chemical condition of deposition, *Econ. Geol., Monogr.* 6, 328-341.

Cassidy, K. F., Groves, D. I., and McNaughton, N. J. 1998. Late-Archean granitoid-hosted lode-gold deposits, Yilgarn Craton, Western Australia: deposit characteristic, crustal architecture and implications for ore genesis, *Ore Geol. Rev.,* 13, 65-102.

Cheshitev, G., Milanova, V., Sapunov, I., and Tchoumatchenco. P., 1995. *Explanatory note to the geological map of Bulgaria on scale 1:100000*, Teteven map sheet, 94 p., (in Bulgarian).

Cook, N. J., and Chryssoulis, S. L., 1990. Concentrations of "invisible gold" in the common sulfides, *Can. Mineral.*, 28, 1-16.

Foster, R. P., 1990. Gold mineralization: recent advances in predictive metallogeny, *Terra Review*, 215-225.

Groves, D. I., Goldfarb, R. J., Gebre-Mariam, M., Hagemann, S. G., and Robert, F., 1998. Orogenic gold deposits, a proposed classification in the context of their crustal distribution and relationship to other gold deposit types, *Ore Geol. Rev.,* 13, 7-27.

Haydoutov, I., 1991. The Thracian Hercynian suture and the related magmatism, *Geotect., Tectonophys. and Geodynam.,* 23, 3-25 (in Bulgarian).

Ivanov, J., 2002. *Tectonics of Bulgaria*, Sofia University Press, (in press).

Ivanov, Z., Kolceva, K., Moskovski, St., and Dimov, D., 1987. Des particularites et du caractere de la "formation diabaso-phyllitoide", Rev. Bul. Geol. Soc., 48, 2, 1-24 (in Bulgarian).

Jambor, J. L., Blowes, D. W., and Ptacek, C. J., 2000. Mineralogy of mine wastes and strategies for remediation, In: *EMU Notes in Mineralogy*, 2, Ch. 7, 255-290.

Jankovic, S., 1982. Yugoslavia, In: Dunnina et al. Eds., *Mineral deposits of Europe*, 1982, 2, 406pp.

Kalaidjiev, S., Stoyanov, S., Tzvetkov, T., and Stoyanov, I., 1989. New data on the distribution of hydrothermal mineralizations in Govejda ore field, In: *Geology and Ore Deposits of North-West Bulgaria*, Sofia, Technika, 108-114 (in Bulgarian).

Kamenov, B. K., Quadt, A. v, and Peytcheva, J., 2002. New insight into petrology, geochemistry and dating of the Vejen pluton, Bulgaria, *Geochem., Mineral. Petrol.,* 39, 3-25.

Kujkin, S. S., and Milanov, L. B., 1970. Über dem Geologischenbau von einem Teil der Zlatishka Stara planina, *Rev. Bulg. Geol. Soc.,* 31, 1, 120-126 (in Bulgarian).

Kuikin, S., Staikova, M., and Hristov, S. 1972. Über die Gold-Sulfid Vererzung in Zlatica-Balkan, *Bull. Geol. Inst.,* 21, 55-68 (in Bulgarian).

Marmont, S., and Corfu, F., 1989. Timing of gold introduction in the late Archaean tectonic framework of the Canadian Shield: Evidence from U-Pb Zircon Geochronology of the Abitibi Subprovince, *Econ. Geol. Monogr.,* 6, 101-111.

Milev, V., Stanev, V., and I anov, V., 1996. The mined ore in Bulgaria in the period 1878-1995, *Statistical reference book,* Sofia, Zemja, 196pp, (in Bulgarian).

Mladenova, V., and Kerestedjian, T., 2002. The Svishti Plaz gold deposit, Central Balkan Mountain, Bulgaria, *Geochem. Mineral. Petrol.,* 39, 53-65.

Mladenova, V., Kerestedjian, T., and Dimitrova D., 2001. Ag-Cu-Pb-Bi mineralization from the Svishti Plaz gold deposit, Central Balkan Mountain, Bulgaria, *Geochem., Mineral. Petrol.,* 38, 55-66.

Mladenova, V., Kerestedjian, T., and Dimitrova, D., 2003. The Govezhda gold deposit, Western Balkan Mountains, Bulgaria, Geochem. Mineral. Petrol., 40, 109-121.

Möller, P., 1994. Accumulation of gold on natural sulfides: the electrochemical function of arsenic in nature, *Geol. Jb.,* D100, 639-660.

Möller, P., 1995. Accumu ation of gold by electrochemical processes, In: *Prehistorical gold in Europe*, G. Morteani & J. P. Northover (eds.), 145-157.

Möller, P., and Kersten, G., 1994. Electrochemical accumulation of visible gold on pyrite and arsenopyrite surfaces, *Miner. Deposita*, 29, 404-413.

Mueller, A. G., Harris, L. B., and Lungan, A., 1988. Structural control of greenstone-hosted gold mineralization by transcurrent shearing: a new interpretation of the Kalgoorlie Mining District, Western Australia, *Ore Geol. Rev.,* 3, 359-387.

Mumin, A. H., Fleet, M. E., and Chryssoulis, S. L., 1994. Gold mineralization in As-rich mesothermal gold ores of the Bogosu-Prestea mining district of the Ashanti Gold Belt, Ghana: Remobilization of "invisible" gold, *Mineral. Deposita*, 29, 445-460.

Nikolaev, G., Tonev, I., 19€1. Geological setting of vicinity of Kopilovci village and the mineralization of the gold-quartz-sulfide veins, *Ann. Univ. Mining Geol., Sofia*, **7,** 2, 23-36 (in Bulgarian).

Oberthür, T., Blenkinsop, T. G., Hein, U. F., Höppner, M., Höhndorf, A., and Weiser, T. W., 2000. Gold mineralization in the Mazowe area, Harare-Bindura-Shamva greenstone belt, Zimbabwe: II. Genetic relationships deduced from mineralogical, fluid inclusion and stable isotope studies, and the Sm-Nd isotopic composition of scheelites, *Mineral. Deposita*, 35, 138-156.

Oberthür, T., Weiser, T., Amanor, J. A., and Chryssoulis, S. L., 1997. Mineralogical sitting and distribution of gold in quartz veins and sulfide ores of the Ashanti mine and other deposits in the Ashanti mine and other deposits in the Ashanti belt of Ghana: genetic implications, *Mineral. Deposita*, 32, 2-15.

Parvanov, I., and Mateev, S., 1980. Report on exploration results of Svishti Plaz gold deposit in 1975-1979 with mineral reserves calcul ation, *Unpubl., National Geofund,* (in Bulgarian).

Petrov, H., 1981. Report on the exploration in 1974-1980 in Brezov Rat, Cherna Reka, Izvora and Debeli Rat subsections of the Central part of the Govezhda gold deposit, Mihaylovgrad district, *Geofund Comm. Geol.,Unpubl.,* I–1030 (in Bulgarian).

Robert, F., and Brown, A. C., 1986. Archean gold-bearing quartz veins at the Sigma mine, Abitibi greenstone belt, Quebec: Part I. Geologic relations and formation of the vein system, *Econ. Geol.,* 81, 578-592.

Touray, J.-C., Marcoux, E., Hubert, P., and Proust D., 1989. Hydrothermal processes and ore-forming fluids in the Le Bourneix gold deposit, Central France, *Econ. Geol.,* 84, 1328-1339.

Wu, X., Delbove, F., and Touray, J. C., 1990. Condition of formation of gold bearing arsenopyrite: a comparison of synthetic crystals with samples from Le Chatelet gold deposit, Creuse, France, Mineral. Deposita, 25, 8-12.

Ορυκτολογία

Mineralogy

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥΧΩΝ SKARNS ΜΕ ΚΛΙΝΟΧΟΥΜΙΤΗ ΣΤΗ ΘΕΣΗ ΟΜΕΡΛΙ ΑΓΚΙΣΤΡΟΥ Ν. ΣΕΡΡΩΝ

Ε. Δήμου[1], Κ. Κούκουζας[2]
[1] *Διεύθυνση Ορυκτολογίας-Πετρολογίας, ΙΓΜΕ, Μεσογείων 70, 11527 Αθήνα, edimou@igme.gr*
[2] *Φειδίου 2, Μαρούσι*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

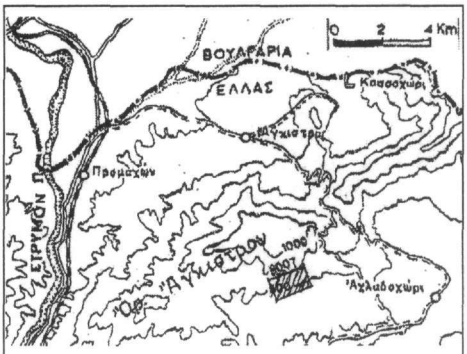
Στην παρούσα εργασία μελετώνται οι εμφανίσεις των μαγνησιούχων skarns που εντοπίζονται μέσα σε δολομιτικά μάρμαρα στη θέση Ομερλί Αγκίστρου. Τα δολομιτικά μάρμαρα εμπλουτίζονται σταδιακά σε μετασωματικά ορυκτά, έως την πλήρη σχεδόν αντικατάστασή τους και την δημιουργία μέσα σ' αυτά συμπαγών φακοειδών κοιτών skarns.

Οι απλιτοπηγματικές φλέβες που διασχίζουν τα περιβάλλοντα μάρμαρα καθώς και ο ευρισκόμενος στην ευρύτερη περιοχή γρανοδιορίτης Αχλαδοχωρίου, θεωρούνται υπεύθυνα για τα φαινόμενα θερμικής μεταμόρφωσης και μετασωμάτωσης στους δολομίτες.

Ορυκτολογικές μέθοδοι ανάλυσης (οπτική μικροσκοπία, περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ, μικροανάλυση), *προσδιόρισαν τα ακόλουθα ορυκτά της μετασωμάτωσης κατά σειρά φθίνουσας συμμετοχής*: κλινοχουμίτης (Mg, Fe^{2+})$_9$ (SiO_4)$_4$(F, OH)$_2$, φορστερίτης Mg_2SiO_4, σπινέλιος $MgAl_2O_4$, παργασιτική κεροστίλβη $NaCa_2$ ($MgFe^{2+}$)$_4$ $Al(Si_6Al_2)O_{22}(F,OH)_2$, κλινόχλωρο ($MgFe^{2+}$)$_5$$Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$, φλογοπίτης $KMg_3Si_3AlO_{10}(F, OH)_2$, δολομίτης, ασβεστίτης. Η ορυκτοχημική –πετρολογική μελέτη των παραπάνω ορυκτών και η σχέση μεταξύ τους, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι τα skarns στη θέση Ομερλί είναι καθαρές μετασωματικές συγκεντρώσεις εις βάρος των δολομιτών, με προσκομιδή στοιχείων από εξωτερική θερμή πηγή και αποκομιδή στοιχείων από τους φιλοξενούντες δολομίτες. Πρόκειται δηλαδή για ένα ανοικτό χημικό σύστημα και όχι ισοχημικό.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην μελέτη αυτή εξετάζονται τα μαγνησιούχα skarns που βρίσκονται σε φακοειδείς μικρές συγκεντρώσεις μέσα στα δολομιτικά πετρώματα της περιοχής Αγκίστρου του νομού Σερρών, στην θέση Ομερλί. Mg-Skarns έχουν επισημανθεί και μελετηθεί σε πολλές περιοχές της γης όπως Καλιφόρνια, Καναδά, Κεμπέκ, Σκωτία και ιδιαίτερα στα Πυρηναία και στις Άλπεις, (Tilley 1951,Cuitard & Laffite 1958, Bumham 1959, Papageorgakis 1961, Wenk 1963, Trommsdorff 1966, Trommsdorff & Schwander 1969, Moticska 1970, Wetzel 1972, Frey et al. 1974, Γκάρτζου 1981). Σε λίγες όμως περιπτώσεις παρουσιάζουν την ίδια σύσταση με αυτήν των skarns του Αγκίστρου. Αλλά και στον Ελλαδικό χώρο, απ' όσον γνωρίζουμε, δεν αναφέρεται άλλη περίπτωση ύπαρξης skarns με όμοια σύσταση.



Σχήμα 1 Ερευνηθείσα περιοχή

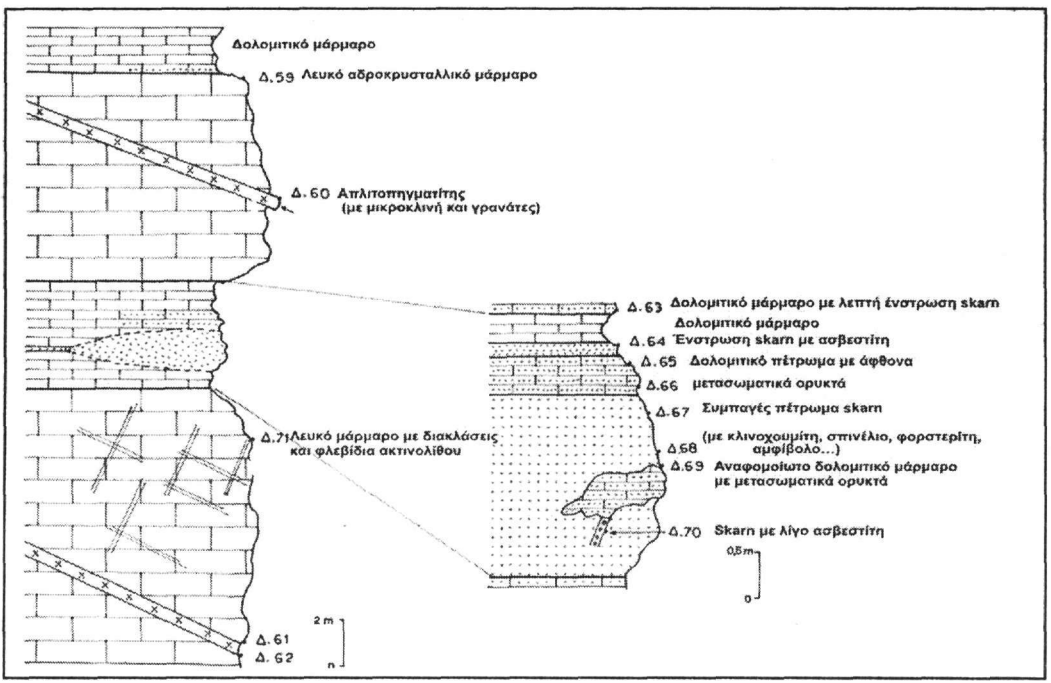
1.1. ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Γεωτεκτονικά η ευρύτερη περιοχή (Σχ.1) ανήκει στην κρυσταλλοσχιστώδη μάζα Ρίλα-Ροδόπης και αποτελείται κυρίως από δύο ενότητες μεταμορφωμένων πετρωμάτων: την κατώτερη ενότητα ή γνευσιακή που συνίσταται από βιοτιτικούς και διμαρμαρυγιακούς γνευσίους και την ανώτερη ενότητα ή ανθρακική η οποία συνίσταται κυρίως από μάρμαρα κατά θέσεις δολομιτικά. Μεταξύ των δύο ενοτήτων παρεμβάλλεται μία μεταβατική ενότητα με εναλλαγές μαρμάρων, σιπολινών, σχιστολίθων (Papanikolaou & Panagopoulos 1981, Zachos & Dimades 1983, Κατιρτζόγλου & Γιαλόγλου 1991). Επίσης στην ευρύτερη περιοχή απαντούν πυριγενή πετρώματα τόσο πλουτώνια, όσο και ηφαιστειακά. Τα ηφαιστειακά (ρυόλιθοι, τόφφοι) απαντούν στο Ν.Δ τμήμα του όρους Άγκιστρο στην περιοχή Σίτσι-Κάμεν, ενώ τα πλουτώνια γρανοδιοριτικής σύστασης, απαντούν κοντά στο Αχλαδοχώρι και στο Κρασοχώρι κοντά στα Ελληνοβουλγαρικά σύνορα τα οποία πρέπει να σχετίζονται γενετικά με το γρανίτη του όρους Βροντούς. Πηγματιτικές και απλιτικές φλέβες διασχίζουν τα γρανιτικά και τα μεταμορφωμένα πετρώματα (Κούκουζας 1976, Κατιρτζόγλου & Γιαλόγλου 1991).

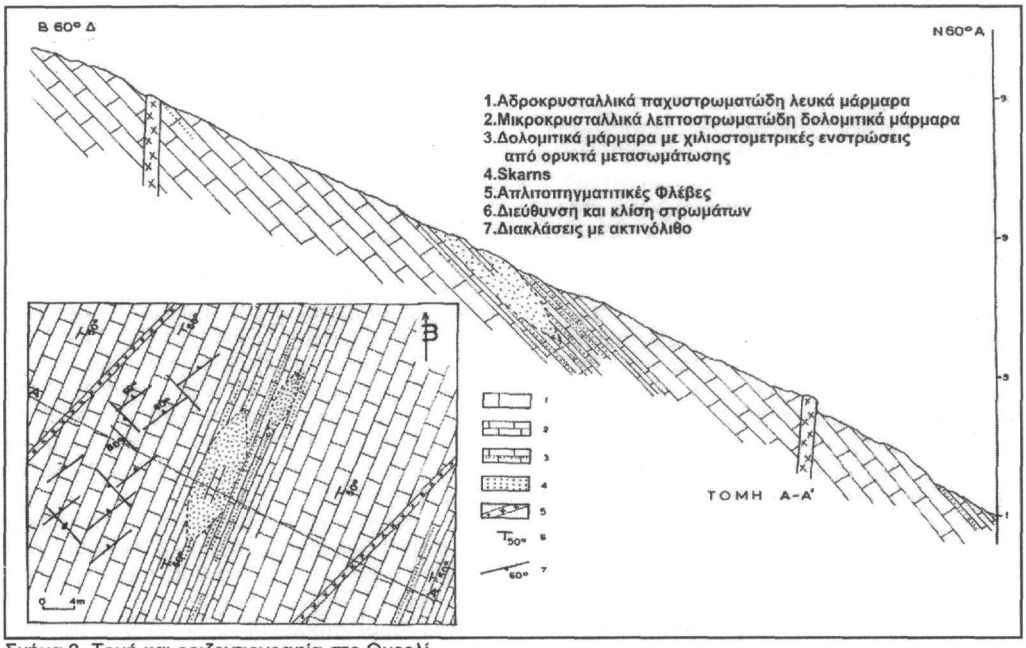
Τα μελετηθέντα skarns βρίσκονται στην ανώτερη σειρά των μεταμορφωμένων πετρωμάτων όπου επικρατούν σε εναλλαγές τα ασβεστιτικά και τα δολομιτικά μάρμαρα. Στο στενό γεωλογικό περιβάλλον των skarns, τα ασβεστιτικά μάρμαρα είναι λευκά, αδροκρυσταλλικά, παχυστρωματώδη με ιστό κοκκώδη-γρανιτικό, ενώ τα δολομιτικά μάρμαρα που παρεμβάλλονται είναι τεφρόλευκα, μεσομικροκρυσταλλικά και λεπτοστρωματώδη. Στα σχήματα 2 και 3 παρουσιάζονται με λεπτομέρεια η θέση και η σχέση των skarns με το περιβάλλον τους στη θέση Ομερλί.

Τα skarns φιλοξενούνται αποκλειστικά στα δολομιτικά πετρώματα. Τα τελευταία εμπλουτίζονται σταδιακά σε μετασωματικά ορυκτά έως την πλήρη αντικατάσταση του δολομίτη και τη δημιουργία δύο συμπαγών φακοειδών συγκεντρώσεων skarns. Ο ένας από τους δύο φακούς, ο μεγαλύτερος, έχει διατηρήσει στο κέντρο του έναν υπολειμματικό πυρήνα από δολομίτη (Σχ. 2).

Τα υποκείμενα και υπερκείμενα των δολομιτών λευκά ασβεστιτικά μάρμαρα διασχίζονται αντίστοιχα από δύο παράλληλες απλιτοπηγματιτικές φλέβες μικρού πάχους. Ένα σύστημα καθέτων μεταξύ τους κατακλάσεων που ξεκινούν από την απλιτοπηγματιτική φλέβα και φθάνουν έως τον δολομίτη, πληρούνται από βελονοειδείς κρυστάλλους ακτινολίθου (Σχ.2, 3). Τα ασβεστιτικά αυτά μάρμαρα δεν περιέχουν ορυκτά μετασωμάτωσης και μόνο στην επαφή με απλιτοπηγματιτική φλέβα, παρατηρήθηκαν σπάνιοι διάσπαρτοι κρύσταλλοι σπινελίου.



Σχήμα 2. Στρωματογραφική στήλη στο Ομερλί. Δ: θέσεις δειγματοληψίας



Σχήμα 3. Τομή και οριζοντιογραφία στο Ομερλί.

1.2. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ Mg-SKARNS

Οι φακοειδείς κοίτες των skarns δεν παρουσιάζουν σαφή ζωνώδη εκλεκτική κατανομή των μετασωματικών ορυκτών από την περιφέρεια προς το κέντρο τους. Απλώς χάνεται σταδιακά η ταινιώδης διάταξη που έχουν μέσα στα δολομιτικά μάρμαρα, ενώ παράλληλα παρατηρείται μία πύκνωση και μία αύξηση του μεγέθους των ορυκτών αυτών στο κέντρο του φακού.

Η μικροσκοπική εξέταση έδειξε ότι τα συμμετέχοντα ορυκτά είναι κλινοχουμίτης, φορστερίτης, σπινέλιος, παργασιτική κεροστίλβη, κλινόχλωρο, φλογοπίτης και σε μικρότερη αναλογία ασβεστίτης, δολομίτης, χουμίτης. Ανάλογα με την επικράτηση ενός ορυκτού, τα δείγματα χειρός έχουν διαφορετικό χρώμα, όπως πορτοκαλέρυθρο όταν υπερέχει ο κλινοχουμίτης, πορτοκαλοκίτρινο όταν ο κλινοχουμίτης και ο φορστερίτης είναι στην αυτήν περίπου αναλογία, γκριζοπράσινο όταν επικρατεί η αμφίβολος ή το κλινόχλωρο. Γενικά όλα τα εν λόγω ορυκτά απαντώνται σε μεγάλους σχετικά κρυστάλλους (πορφυροβλάστες), δημιουργώντας έτσι έναν κοκκώδη γρανοβλαστικό ιστό. Η μελέτη τους βασίστηκε στη μικροσκοπία, περιθλασιμετρία ακτίνων Χ, μικροανάλυση και κλασική αναλυτική χημεία.

Κλινοχουμίτης: $(Mg, Fe^{2+})_9 (SiO_4)_4(F, OH)_2$

Από την ομάδα των χουμιτών, μόνο ο κλινοχουμίτης απαντάται σταθερά στην θέση Ομερλί. Σε μία περίπτωση εντοπίστηκε και χουμίτης, όμως σαν στάδιο μετατροπής του φορστερίτη.

Ο κλινοχουμίτης σχηματίζει συνήθως αποστρογγυλωμένους κρυστάλλους, διαφόρων μεγεθών από μερικά μm έως 2cm. Έχει χρώμα ερυθρό έως πορτοκαλέρυθρο και μπορεί να εκληφθεί μακροσκοπικά ως γρανάτης. Οπτικά χαρακτηριστικά του είναι ο έντονος πλεοχρωϊσμός και οι πολυδυμίες του που τον διαφοροποιούν από τον συνυπάρχοντα φορστερίτη. Η επιφάνειά του συχνά καλύπτεται από μικροσκοπικά αδιαφανή κοκκία εν είδη σκόνης (Σχ. 4, 5, 6, 7,8,9,10).

Συχνά παρουσιάζει εξαλλοίωση σε χλωρίτη (κλινόχλωρο) ο οποίος σε αρχικό στάδιο σχηματίζει στεφάνη γύρω από τον κλινοχουμίτη, ενώ σε προχωρημένο στάδιο καταλαμβάνει σχεδόν εξ' ολοκλήρου τον κλινοχουμίτη δημιουργώντας σφαιροειδή σχήματα αντικατάστασης (Σχ. 7, 8). Όπως φαίνεται από τον πίνακα των μικροαναλύσεων (Πιν. 2), η αντικατάσταση του Mg από Fe^{2+} στην ολιβινική μονάδα του κλινοχουμίτη (Mg_2SiO_4) είναι μέσα στα λογικά πλαίσια (FeO=2,25-4,99%). Στη βιβλιογραφία (Deer et al. 1982) αναφέρονται και ακόμη μεγαλύτερες τιμές.

Η υψηλή σχετικά περιεκτικότητα σε Ti (TiO_2=3,09-3,55%) είναι επίσης μέσα στα επιτρεπτά όρια για τους κλινοχουμίτες, γεγονός που δεν συμβαίνει για τους ολιβίνες. Στη βιβλιογραφία (Wenk 1963, Wetzel 1972, Deer et al. 1982) αναφέρονται τιτανοκλινοχουμίτες με TiO_2=5,40%. Στην περίπτωση του κλινοχουμίτη του Ομερλί δεν παρουσιάζεται (όπως όφειλε λόγω του Ti) αισθητή μείωση της περιεκτικότητάς του σε Si, η οποία εξακολουθεί να παραμένει υψηλή (SiO_2= 38,06-38,47%). Στη βιβλιογραφία (Deer et al. 1982), αναφέρεται ότι είναι πιθανόν το Ti να αντικαθιστά, εκτός από το Si και το Mg της βρουκιτικής μονάδας $Mg(OH, F)_2$ του κλινοχουμίτη, με ταυτόχρονη αντικατάσταση των (OH, F) από οξυγόνο για ηλεκτροστατική ουδετερότητα του σθένους. Αυτό επιβεβαιώνεται από τη μικρή σχετικά περιεκτικότητα σε F του αναλυθέντος κλινοχουμίτη (F=1,68-2,35%).

Φορστερίτης Mg_2SiO_4

Απαντάται σε μικρότερη αναλογία και σε μικρότερους κρυστάλλους από τον συνυπάρχοντα κλινοχουμίτη. Μακροσκοπικά εμφανίζει ένα κίτρινο χρώμα, ενώ μικροσκοπικά είναι σχεδόν άχρωος, διαυγής και χωρίς τα μαύρα κοκκία που χαρακτηρίζουν τον κλινοχουμίτη (Σχ. 9, 10).

Ο φορστερίτης παρουσιάζει περιφερειακή εξαλλοίωση σε σερπεντίνη, χλωρίτη και τάλκη, συχνά μέχρι την πλήρη αντικατάστασή του. Σε μερικούς επίσης κρυστάλλους παρατηρήθηκε περιφερειακή μετάβαση σε ένα έγχρωμο ορυκτό της ομάδας των χουμιτών. Στον πίνακα των μικροαναλύσεων (Πιν.2) παρουσιάζονται δύο αναλύσεις φορστεριτών, καθώς και μία ανάλυση του «φορστερίτη» που παρουσιάζει μετάβαση σε χουμίτη. Οι δύο πρώτες αναλύσεις παραπέμπουν σε έναν φορστερίτη ο οποίος παρουσιάζει μία συμμετοχή Fe (υπολογισθέν όλο ως Fe^{2+}) κάτω του 10%. Στην πρώτη ανάλυση ο λόγος των ατόμων Mg/Fe^{2+} είναι 90,4 / 9,6 ενώ στην άλλη είναι 94,1 / 5,9. Η τρίτη ανάλυση εμφανίζει ένα λόγο Mg/Fe^{2+} πολύ υψηλό (99,0 / 1,0) που ανταποκρίνεται μεν σε πολύ καθαρό φορστερίτη, αλλά η αυξημένη αναλογία σε F (και η παρουσία σε Ti) τον προσανατολίζει περισσότερο προς ένα ενδιάμεσο ορυκτό μεταξύ φορστερίτη και χουμίτη. Στο ίδιο συμπέρασμα οδήγησε και η ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X, όπου μαζί με τις τιμές d Å του φορστερίτη εμφανίζονται και τιμές d Å πλησιέστερες του χουμίτη.

Η σχέση μεταξύ κλινοχουμίτη και φορστερίτη φαίνεται από την αντίδραση(Burnham 1959):

$$2[4Mg_2SiO_4 \cdot Mg(OH)_2] + SiO_2 \rightarrow 9Mg_2SiO_4 + 2H_2O$$

κλινοχουμίτης → φορστερίτης

Η δε αντίδραση για την δημιουργία του φορστερίτη από τα δολομιτικά πετρώματα έχει ως εξής:

$$2\,CaMg(CO_3)_2 + SiO_2 \rightarrow Mg_2SiO_4 + 2CaCO_3 + 2CO_2$$

δολομίτης → φορστερίτης + ασβεστίτης

Σπινέλιος: $MgAl_2O_4$

Κύριο επίσης συστατικό των skarns, απαντάται σε ιδιόμορφους, σχετικά μεγάλους κρυστάλλους (έως 0, 5cm) πρασινομέλανου έως μελανού χρώματος. Σε λεπτή τομή εμφανίζεται ως κυανοπράσινος, ισότροπος με έναν εντυπωσιακά ωραίο κυβικό σχισμό (Σχ. 4, 5, 6, 9, 10, 11, 12, 13). Παρ' όλο το κυανοπράσινο χρώμα του, που σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα οφείλεται στην παρουσία του Fe^{2+}, το διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X έδειξε ότι πρόκειται για έναν κοινό σπινέλιο. Προφανώς η αναλογία του σιδήρου που ανιχνεύθηκε με μικροανάλυση από 3,15% έως 7,05% (Πιν.2), δεν φαίνεται να επηρέασε αισθητά τη σταθερά του πλέγματός του που υπολογίσθηκε σε a_o=8,997Å. Από την άλλη μεριά για τα δύο πρώτα δείγματα, όπου το ποσοστό του ολικού Fe είναι μεγαλύτερο (7,05% και 6,77%), τίθεται το ερώτημα της αντικατάστασης του Mg από Fe^{2+} ή και του Al από Fe^{3+}. Το πρώτο φαίνεται πιο πιθανό, αφ' ενός λόγω της διατηρημένης υψηλής περιεκτικότητας σε Al και αφ' ετέρου του κυανοπράσινου χρώματος του σπινελίου, που υποδηλοί παρουσία Fe^{2+}. Αν δεχθούμε λοιπόν ότι ο σίδηρος είναι υπό μορφή Fe^{2+} και έχει αντικαταστήσει το Mg, τότε στα δύο πρώτα δείγματα ο ατομικός λόγος Mg/Fe^{2+} είναι μικρότερος του 3 και επομένως έχουμε την ποικιλία του σπινελίου *Πλεόνασστο* (Mg/Fe^{2+} από 3 έως 1). Συμπερασματικά επομένως θα μπορούσαμε να πούμε ότι στα skarns του Ομερλί έχουμε τον τυπικό σπινέλιο ο οποίος κατά θέσεις μεταβαίνει σε περισσότερο σιδηρούχο της ποικιλίας *Πλεόνασστο*.

Ο σπινέλιος παρουσιάζει περιφερειακή εξαλλοίωση σε ένα φυλλώδες ορυκτό το οποίο με τη μέθοδο μικροανάλυσης προσδιορίστηκε ως *υδροταλκίτης–μανασσεΐτης* $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}.4H_2O$. Στη βιβλιογραφία (Cuitard & Laffite 1958, Trommsdorff & Schwander 1969, Moticska 1970) αναφέρεται η παρουσία υδροταλκίτη-μανασσεΐτη ως προϊόν εξαλλοίωσης των σπινελίων και προτείνεται η εξής αντίδραση:

$MgAl_2O_4 + 5CaMg(CO_3)_2 + 12H_2O \rightarrow Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}.4H_2O + 5CaCO_3 + 2CO_2$
σπινέλιος δολομίτης υδροταλκίτης ασβεστίτης

Παργασιτική κεροστίλβη: $NaCa_2(MgFe^{2+})_4 Al(Si_6Al_2)O_{22} (F, OH)_2$

Παρουσιάζεται σε σχετικά μεγάλους κρυστάλλους έως 2cm με χρώμα πρασινόλευκο εως γκριζόλευκο. Στην λεπτή τομή εμφανίζεται ως άχρωη ομοιάζουσα προς ακτινόλιθο-τρεμολίτη. Η επιφάνεια των κρυστάλλων συχνά είναι στικτή από μικροσκοπικά μεταλλικά κοκκία ιλμενίτη (Σχ. 10, 11). Αρκετοί επίσης κρύσταλλοι διαθέτουν μία ζωνώδη ανάπτυξη με μία κεντρική περιοχή, «καρδιά», μεγαλύτερης συνήθως διπλοθλαστικότητας, από την εξωτερική ζώνη. Διάγραμμα XRD έδωσε τιμές d Å κεροστίλβης αλλά και κάποιες του παργασίτη.

Από τον πίνακα 2, όπου παρατίθενται δύο αναλύσεις του ορυκτού, εξάγονται τα ακόλουθα: σύμφωνα με τον αριθμό των ατόμων Ca κατά μονάδα κυψελίδας (2,075 - 2,089) το εν λόγω ορυκτό κατατάσσεται στην ομάδα των ασβεστούχων αμφιβόλων. Η σχετικά υψηλή αναλογία σε F (1,33%-2.74%) συνηγορεί με τον χαρακτηρισμό του ως παργασιτική κεροστίλβη. Η δε αντικατάσταση του Mg από Fe^{2+} εκφράζεται από τον λόγο των ατόμων $MgX100/Mg+Fe^{2+}+Fe^{3+}+Mn$ (Deer et al. 1982), που για τους δύο αναλυθέντες κρυστάλλους ανέρχεται σε 92,1 και 85,4. Με δεδομένο ότι στον ίδιο κρύσταλλο παρουσιάζεται χημική διαφοροποίηση με την εικόνα «καρδιάς» και «περιφέρειας», φαίνεται καθαρά ότι έχουμε μία κεροστίλβη που εξελίσσεται σε παργασίτη.

Κλινόχλωρο: $(MgFe^{2+})_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$

Σχηματίζει άφθονα πρασινόλευκα φυλλάρια έως 1cm με πολλές λαμέλλες τα οποία συχνά περικλείουν μικρότερα φυλλάρια φλογοπίτη (Σχ. 5, 13). Δημιουργήθηκε από τα πρώτα μετασωματικά ορυκτά των skarns και δεν πρέπει να συγχέεται με το κλινόχλωρο που αποτελεί προϊόν εξαλλοίωσης του φορστερίτη (Σχ. 7, 8). Το διάγραμμα XRD που ελήφθη σε καθαρό υλικό έδειξε όλες τις χαρακτηριστικές τιμές d Å του κλινόχλωρου, ενώ κάποιες ταυτίζονται και με αυτές της ποικιλίας του κλινόχλωρου *λευτενμπεργίτη* $Mg_{4,9}Al_{2,1}Si_3O_{10}(OH)_8$.

Στον πίνακα 2 δίνονται οι χημικές αναλύσεις από δύο «πρωτογενή» κλινόχλωρα και ένα που προέρχεται από εξαλλοίωση του φορστερίτη.

Φλογοπίτης: $KMg_3Si_3AlO_{10}(F, OH)_2$

Η περιεκτικότητά του στο πέτρωμα είναι μικρή. Απαντάται σε μικρά υγιή χωρίς εξαλλοίωση χρυσοκίτρινα φυλλάρια σε δέσμες που επικάθηνται κυρίως πάνω στο κλινόχλωρο.

Δολομίτης και Ασβεστίτης: $CaMg(CO_3)_2$-$CaCO_3$

Η συμμετοχή του δολομίτη ελαττώνεται σταδιακά από την περιφέρεια προς την κεντρική περιοχή των φακοειδών σωμάτων skarns. Εκεί που συνυπάρχουν και τα δύο ανθρακικά, υπερτερεί ο ασβεστίτης του δολομίτη, καθότι ο τελευταίος έχει αναλωθεί για τη δημιουργία των νέων ορυκτών.

Η συνύπαρξη δολομίτη-ασβεστίτη στο ίδιο δείγμα και μάλιστα σε μέγεθος λεπτής τομής, δείχνει αφ' ενός τον ακριβή αριθμό των φάσεων του συστήματος, προσδιορίζοντας έτσι καλύτερα την σημασία του ανοικτού χημικού συστήματος που επεκράτησε και αφ' ετέρου το που πήγαν τα εναπομείναντα υλικά Ca, CO_2 κατά την διάλυση του αρχικού δολομίτη (νεοσχηματισμός ασβεστίτη).

1.3. ΧΗΜΙΣΜΟΣ

Για την κατανόηση των συνθηκών μετασωμάτωσης, πραγματοποιήθηκαν ολικές χημικές αναλύσεις σε τρία δείγματα που διέφεραν μόνο ως προς την ποσοστιαία αναλογία των συμμετεχόντων κυρίων ορυκτών τους (Πιν.1). Τα πετρώματα αυτά χαρακτηρίζονται από χαμηλή περιεκτικότητα σε SiO_2 και αλκάλια, κυρίως όμως από την υψηλή περιεκτικότητα σε MgO. Το F δεν είναι ιδιαίτερα υψηλό, δικαιολογώντας έτσι την παρουσία κλινοχουμίτη αντί του χουμίτη.

Χαρακτηριστικό επίσης είναι ότι, παρ' όλη την προέλευση των πετρωμάτων αυτών από τα ανθρακικά πετρώματα, η περιεκτικότητα τους σε CaO κυμαίνεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα (3,80% - 5,90%), γεγονός που δηλώνει την απομάκρυνσή του από το σύστημα. Η απομάκρυνση όμως αυτή φαίνεται να αντισταθμίζεται από την προσφορά στο σύστημα, άλλων στοιχείων όπως Mg, Si, Al

(Fe;) F, K, Na, H_2O, Cl.Η αιτιολόγηση και η απόδειξη για μία εκ των έξω συμπληρωματική προσφορά Mg στο σύστημα, είναι ότι το ποσοστό MgO στα skarns (31, 82-40, 04%), υπερβαίνει του ποσοστού των «μητρικών» δολομιτικών πετρωμάτων (όταν ο καθαρός δολομίτης έχει γύρω στο 21%).

Όσον αφορά το Si και Al η απόδειξη μιας εκ των έξω προσφοράς στηρίζεται μόνο στην παρατήρηση ότι τα φιλοξενούντα τα skarns ανθρακικά πετρώματα δεν περιείχαν αργιλο-πυριτικά ορυκτά.

Για το Fe, επειδή η περιεκτικότητά του δεν είναι ιδιαίτερα υψηλή, μία εκ των έξω προσφορά δεν μπορεί να αποδειχθεί. Τέλος τα στοιχεία K, Na, F, Cl και H_2O με δεδομένη την εκ των έξω προέλευσή τους, συνετέλεσαν στην δημιουργία των ιδιαίτερων ορυκτών όπως κλινοχουμίτη (F), παργασιτική κεροστίλβη (Na, F), φλογοπίτη (K) κ.α.Το σύστημα έχει έναν αριθμό φάσεων λιγότερο από τον αριθμό των συστατικών και χαρακτηρίζεται ως ανοικτό και όχι ισοχημικό.

Πίνακας 1. Χημικές αναλύσεις διαφόρων δειγμάτων και ορυκτών skarns

	Τυπικά δείγματα skarns			Μονοορυκτολογικά δείγματα	
	Δείγμα 63	Δείγμα 65	Δείγμα 3	Κλινοχουμίτης 3772 α	Σπινέλιος 3772 β
SiO_2	31,50	32,30	29,70	34,87	2,70
Al_2O_3	10,88	11,37	19,83	0,84	60,09
MgO	40,04	40,00	31,82	51,55	27,32
Fe_2O_3	4,96	0,74	5,82	4,62	6,63
FeO	4,40	3,80	2,00	1,20	1,32
CaO	4,55	3,80	5,90	1,08	1,20
T_iO_2	0,75	0,35	1,00	1,70	0,01
K_2O	0,25	0,26	0,33	0,13	0,14
Na_2O	0,64	0,70	0,72	0,12	0,17
MnO	0,35	0,04	0,04	0,05	0,03
Zn	0,10	0,70	0,10	0,06	0,27
F^-	0,60	0,39	0,48	1,90	-
Cl^-	0,62	0,53	1,10	0,27	0,35
Απ. πυρ.	5,03	3,76	3,08	2,75	0,84

Πίνακας 2. Μικροαναλύσεις ορυκτών των skarns

	Κλινοχουμίτης			Φορστερίτης			Σπινέλιος			Παργ. κεροστίλβη		Κλινόχλωρο		
	Δείγμα 3768	Δείγμα 3768α	Δείγμα 3775	Δείγμα 3768	Δείγμα 3768α	Δείγμα 3775	Δείγμα 3768	Δείγμα 3768α	Δείγμα 3775	Δείγμα 3768	Δείγμα 3768α	Δείγμα 3768	Δείγμα 3768α	Δείγμα 3775
SiO_2	38,06	38,47	38,46	42,25	42,08	39,74*	0,48	1,41	0,25	43,86	43,11	29,47	29,93	30,04
TiO_2	3,49	3,09	3,55	-	-	0,22	-	-	-	1,18	-	0,20	0,14	0,14
Al_2O_3	1,22	1,27	0,08	1,14	1,50	-	64,91	65,96	67,39	13,11	13,46	20,34	20,39	19,03
FeO (ολ)	4,99	4,47	2,25	5,69	5,88	0,94	7,05	6,77	4,15	2,97	5,91	2,12	1,89	0,80
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03	-	-	-	-	-
MgO	52,54	52,28	54,57	52,18	52,46	56,48	24,24	24,28	26,98	19,48	19,45	33,98	33,64	34,45
CaO	0,03	0,10	0,03	-	-	0,07	-	-	-	13,33	13,21	0,07	0,10	0,07
Na_2O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,02	2,11	-	-	-
K_2O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,59	0,57	-	-	-
F	2,35	2,27	1,68	-	-	1,36	-	-	-	2,74	1,33	-	-	0,29

1.4. ΓΕΝΕΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Γενικά για τις συνθήκες γένεσης των Mg-skarns υπάρχουν δύο απόψεις. Η πρώτη συνηγορεί υπέρ της δημιουργίας των πετρωμάτων αυτών υπό συνθήκες δυναμομεταμόρφωσης στηριζόμενη στην ενίοτε ενστρωμένη διάταξη των νεοσχηματισθέντων ορυκτών μέσα στα μάρμαρα και στην απουσία μαγματικού σώματος στην άμεση γειτονία (Wenk 1963, Trommsdorff 1966), ενώ η άλλη άποψη συνηγορεί υπέρ της μεταμόρφωσης επαφής – μετασωμάτωσης.

Στην περιοχή Ομερλί η παρουσία των δύο απλιτοπηγματιτικών φλεβών σε γειτονία με τους φακούς των skarns (Σχ. 1, 2) και η ύπαρξη σημαντικών γρανοδιοριτικών σωμάτων (Αχλαδοχωρίου, Βροντούς και Κρασοχωρίου) στην ευρύτερη περιοχή, συνηγορούν για μία μεταμόρφωση επαφής-μετασωμάτωση. Η μή άμεση επαφή μαγματικού σώματος με τα μάρμαρα στη θέση αυτή, δεν αποκλείει την διαπλάτισή του και την εις βάθος άμεση επαφή του. Αλλά ακόμη και οι δύο απλιτοπηγματιτικές φλέβες κάλλιστα μπορούν να είναι αποφύσεις μιας πλησιέστερα ευρισκόμενης μαγματικής εστίας ή να αποτελούν αυτές καθ' αυτές την πηγή προσφοράς στοιχείων και θερμότητας. Οι μικρές διαστάσεις των φακών skarns μπορεί να είναι αποτέλεσμα της τελευταίας περίπτωσης.

Μια θερμική μεταμόρφωση φαίνεται ότι προηγήθηκε και προκάλεσε την ανακρυστάλλωση που οδήγησε στα αδρόκοκκα πάνλευκα ασβεστιτικά μάρμαρα της περιοχής. Στην θερμική αυτή μεταμόρφωση γίνετε ένα σύνολο αλλαγών (Tilley 1951) αλλά σε ένα «κλειστό» σύστημα ισοχημικό, για όλα τα στοιχεία εκτός από το H_2O, CO_2, (SiO_2) και κάποιων πτητικών. Μετά ακολούθησε η μετασωμάτωση των δολομιτών με την απαραίτητη προσφορά υλικών από την ίδια θερμή πηγή.

Το ότι τα skarns εντοπίζονται κυρίως στα δολομιτικά πετρώματα και όχι στα ασβεστιτικά μάρμαρα της περιοχής, δικαιολογείται ως εξής:

α. Τα ασβεστιτικά μάρμαρα αφ' ενός δεν διευκόλυναν επαρκώς τη διέλευση διαλυμάτων συνεπεία της προτέρας ανακρυστάλλωσής τους, αφ' ετέρου δεν περιείχαν τα απαραίτητα εκείνα στοιχεία που θα επέτρεπαν την δημιουργία νέων ορυκτών. Εκεί όμως όπου υπήρχαν κάποιες κατατμήσεις (Σχ.1, 2) παρατηρήθηκε ασθενής νεοσχηματισμός αμφιβόλων, που δείχνει μεν την διέλευση διαλυμάτων, χωρίς όμως την δυνατότητα δημιουργίας μεγαλύτερης ορυκτολογικής ποικιλίας.

β. Στα δολομιτικά πετρώματα οι συνθήκες ήταν ιδανικότερες αφενός από πλευράς χημισμού διότι περιείχαν ήδη τα απαραίτητα χημικά στοιχεία (π.χ. Mg) για την δημιουργία μετασωματικών ορυκτών και αφετέρου από πλευράς διευκόλυνσης της διέλευσης των διαλυμάτων, καθώς είναι λεπτοστρωματώδη με εμφανείς σχισμογενείς επιφάνειες. Στην περίπτωση των skarns Ομερλί η παρουσία κατατμήσεων στα ασβεστιτικά μάρμαρα και οι σχισμογενείς επιφάνειες των δολομιτών, ενισχύουν την άποψη ότι τα διαλύματα κυκλοφόρησαν δια μέσου αυτών, όταν ήδη τα ασβεστιτικά μάρμαρα ήταν θερμικά μεταμορφωμένα. Έτσι καταλήγουμε στην παραδοχή του *μοντέλου διήθησης* βάσει της θεωρίας του Korzhinski (1970). Σύμφωνα με αυτήν τη θεωρία έχουμε δύο μοντέλα μεταφοράς στοιχείων, της διάχυσης (diffusion) και της διήθησης-διαπότισης (percolation-infiltration).

Υπέρ ενός μοντέλου διήθησης για την περιοχή Ομερλί είναι τα ακόλουθα στοιχεία:

α. Το συνολικό εύρος των skarns, συμπεριλαμβανομένων των κοιτών και των σποραδικών εμφανίσεων, είναι γύρω στα 10-15 μέτρα. Σε αντίθεση, το πάχος των skarns που σχηματίζονται με διάχυση είναι της τάξης του εκατοστού και σπάνια του μέτρου.

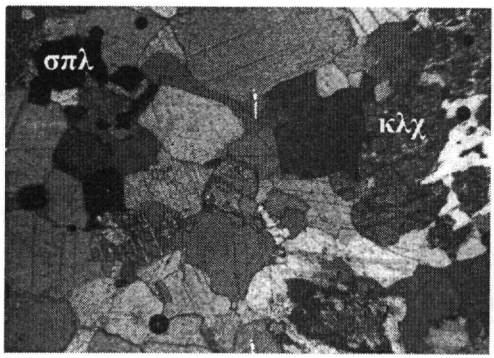
β. Η παρουσία μετασωματικών ορυκτών κατά μήκος ρωγμών και λιθολογικών επαφών, απ' όπου προφανώς διευκολύνεται η κυκλοφορία των διαλυμάτων. Σε αντίθεση η διάχυση δεν οδηγεί ή πολύ σπάνια, στην πλήρωση ρωγμών, αφ' ενός λόγω απουσίας ροής του διαλύματος και αφ' ετέρου υπερκορεσμού του διαλύματος. Φυσικά η κίνηση των διαλυμάτων κατά μήκος των ρωγμών, χαρακτηριστικό της διήθησης, δεν αποκλείει και την διάχυση κατά την κάθετο κατεύθυνση.

γ. Η αυξημένη παρουσία ενός στοιχείου σε μία θέση, δεν αντισταθμίζεται από αντίστοιχη έλλειψη του ίδιου στοιχείου από άλλη θέση, όπως είναι στην περίπτωση της διάχυσης.

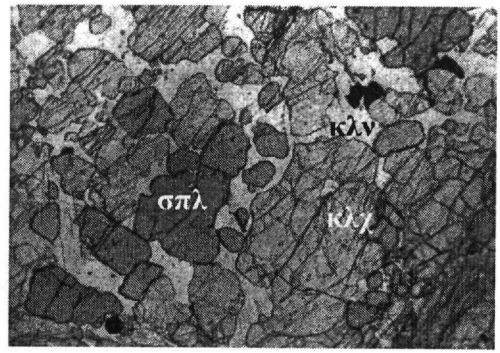
δ. Δεν παρατηρείται βαθμιαία μεταβολή στη σύσταση των ορυκτών ή σχηματισμός δακτυλίων αντίδρασης γύρω από τα ορυκτά (γεγονός συχνό κατά την διάχυση), αλλά αντίθετα φαίνεται ότι έγινε απότομη καθίζηση ορυκτών από υπερκορεσμένο διάλυμα.

Μετά το τέλος των μετασωματικών διαδικασιών, ακολούθησε στην περιοχή μία ασθενής φάση μετατροπής-εξαλλοίωσης των ορυκτών (μάλλον υδροθερμική), λόγω του συνδυασμού της βαθμιαίας πτώσης της θερμοκρασίας και της εισόδου H_2O. Έτσι έχουμε τις παρακάτω μετατροπές-εξαλλοιώσεις: Κλινοχουμίτης προς κλινόχλωρο,Φορστερίτης προς σερπεντίνη- χλωρίτη- τάλκη, και Σπινέλιος προς κλινόχλωρο- υδροταλκίτη-*μανασεΐτη*.

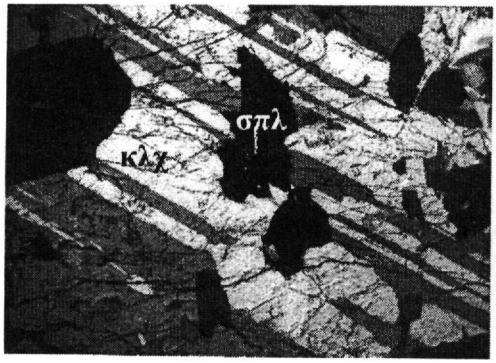
Ο λόγος των στοιχείων που εισχώρησαν στα δολομιτικά πετρώματα (Si, Al, Mg, Fe, OH, F) προς τα αντίστοιχα που συνθέτουν τον δολομίτη (Ca, Mg, CO_2) είναι μεγάλος. Η πηγή των πρώτων, όπως ήδη αναφέρθηκε, είναι κυρίως μαγματική, αλλά για ορισμένα στοιχεία και κυρίως για το Mg (που η περιεκτικότητά του στα skarns είναι μεγάλη), περισσότερο πιθανό είναι η κινητοποίησή του από γειτονικά πετρώματα (απόπλυση) από τα μαγματικά ρευστά, αφού αυτά ως προερχόμενα από "γρανιτικό μάγμα" δεν έχουν επαρκές Mg. Παράλληλα υπήρξε και απομάκρυνση στοιχείων από το σύστημα όπως Ca και CO_2.Το CO_2 είχε την δυνατότητα να φύγει ή στην ατμόσφαιρα μέσω των ρωγμών, ή να σχηματίσει νέο ασβεστίτη. Πράγματι, όπως αναφέρθηκε, έχει παρατηρηθεί σε επίπεδο λεπτής τομής η συνύπαρξη δολομίτη-ασβεστίτη. Οι δε θερμοκρασίες σχηματισμού καθορίζονται από την παραγένεση φοστερίτη-κλινόχωρο-σπινέλιο της οποίας η περιοχή σταθερότητας είναι μεταξύ 500-680°C (Korzhinskii 1968).



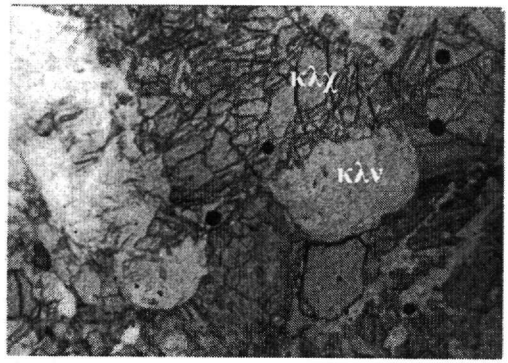
Σχήμα 4. Δολομιτικό μάρμαρο με διάσπαρτους κρυστάλλους σπινελίου (σπλ) και κλινοχουμίτη (κλχ). Διερχ. φως, κάθετα πρίσματα x10.



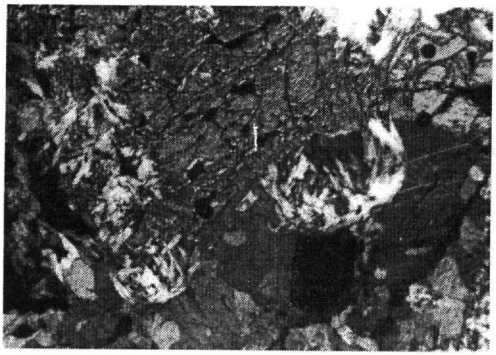
Σχήμα 5. Skarn, αποτελούμενο από κρυστάλλους κλινοχουμίτη (κλχ) και κρυστάλλους σπινελίου (σπλ) μέσα σε κλινόχλωρο (κλν). Διερχ. φως,// πρίσματα, x10.



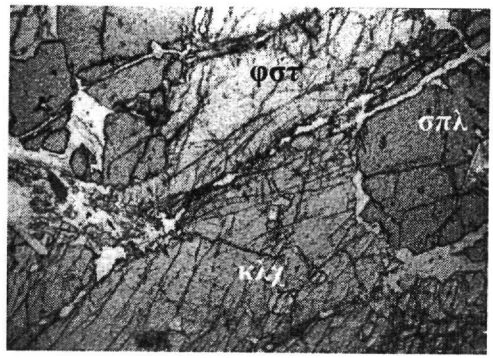
Σχήμα 6. Κρύσταλλος κλινοχουμίτη με τις χαρακτηριστικές πολυδυμίες. Περικλείει κρυστάλλους σπινελίου (σπλ). Διερχ. φως, κάθετα πρίσματα, x30.



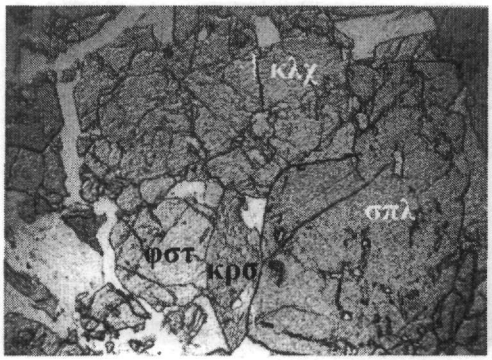
Σχήμα 7. Εξαλλοίωση του κλινοχουμίτη (κλχ) σε κλινόχλωρο, το οποίο σχηματίζει σφαιροειδείς προεξοχές στην περιφέρεια του κλινοχουμίτη (κλν). Διερχ. φως, // πρίσματα, x30.



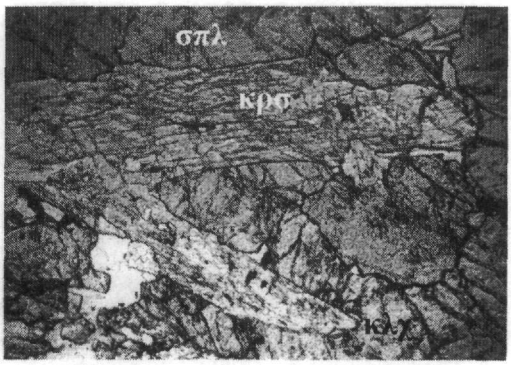
Σχήμα 8. Το σχήμα 7 σε κάθετα πρίσματα.



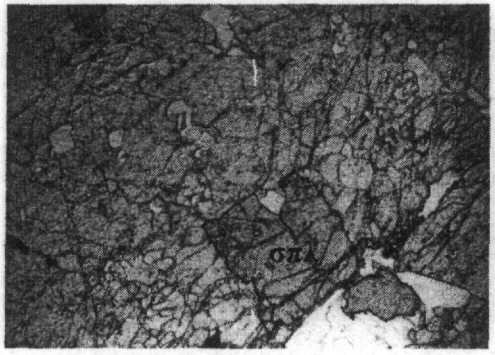
Σχήμα 9. Φορστερίτης (φστ) σε επαφή με κλινοχουμίτη (κλχ) και με σπινελίους (σπλ).
Διερχ. φως, // πρίσματα, x30.



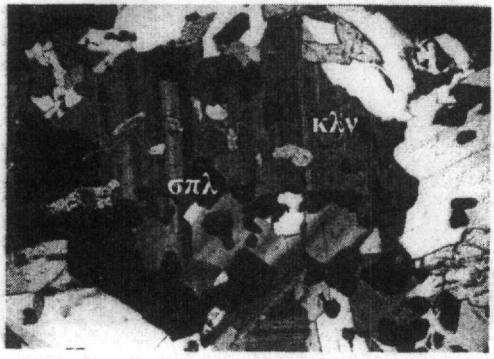
Σχήμα 10. Ιδιόμορφος κρύσταλλος παργασιτικής κεροστίλβης (κρσ) σε επαφή με σπινέλιο (σπλ), με φορστερίτη (φστ) και με κλινοχουμίτη (κλχ). Διερχ. φως, // πρίσματα, x20.



Σχήμα 11. Δύο ιδιόμορφοι κρύσταλλοι παργασιτικής κεροστίλβης (κρσ) μέσα σε μάζα από κλινοχουμίτες και σπινέλιους. Διερχ. φως, // πρίσματα, x20.



Σχήμα 12. Ιδιόμορφος κρύσταλλος σπινελίου (σπλ) μέσα σε ένα σύνολο από κρυστάλλους κλινοχουμίτη-φορστερίτη. Διερχ. φως, // πρίσματα, x20.



Σχήμα 13. Μεγάλος κρύσταλλος κλινόχλωρου με χαρακτηριστικές λαμέλλες, περικλείοντας κρυστάλλους σπινελίου (σπλ). Διερχ. φως, κάθετα πρίσματα, x20.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Γκάρτζου Ε. Γ. 1981. Σχηματισμός χονδροδίτου εις αλκαλικά καρπονατιτικά συμπλέγματα. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρίας Τ. XV, σελ. 161-167.

Κατιρτζόγλου Κ. & Γιαλόγλου Γ. 1991. Κοιτασματολογική μελέτη περιοχών Αγ.Κων/νου και Πότοκα Αγκίστρου Ν. Σερρών. Εσωτ. Εκθεση ΙΓΜΕ, Ξάνθη, σελ.25.

Κούκουζας Κ. 1976. Επί της κοιτασματολογικής ερεύνης περιοχής Αγ.Κων/νου-Πότοκα Αγκίστρου Σερρών. Εσωτ. Εκθ. ΙΓΜΕ, σελ.57 Αθήνα.

Burnham C. W. 1959. Contact metamorphism of magnesian limestones at Crestmore, California. Bull. Geol. Society of America, 70, 879-920.

Deer W. A., Howie R. A, Zussman J. 1982. Rock-forming Minerals. V. IA orthosilicates p.p 379-117.

Zachos S. & Dimades E. 1983. The geotectonic position of the Scalotis-Echinos granites and its relationship to the metamorphic formations of Greek Western and central Phodopes. Geol. Balc., 13, 5, p.p.17-24.

Frey M., Hunziker J. C., Frank W., Bocguet J., Dal Piaz G. V., Jager E. & Niggli E. 1974. Alpine Metamorphism of the Alps-A Review. SMPM, 54 p.p. 247-290.

Guitard G. & Laffite P. 1958. Les calcaires metamorphiques et les skarns du pic des Costabonne (Pyrenees-Orientales). Sciences de la Terre T. VI No 1-2 p.p. 57-137.

Korzhinskii D. S. 1968. The theory of Metasomatic Zoning. Mineral. Deposita (Berl.) 3, p.p. 222-231.

Moticska P. 1970. Petrographie und Strukturanalyse des westlichen Bergeller Massivs und seines Rahmens. SMPM 50, p.p. 355-444.
Papageorgakis J. 1961. Marmore und Kalksilikatfelse der Zone Ivrea-Verbano Zwischen Ascona und Candoglia. Διατριβή επί διδακτορία Zurich ή SMPM 41, p.p. 157-254.
Papanikolaou G. & Papagopoulos A. 1981. On the structural style of Southern Rhodope, Greece.Geol.Balc., 11, 3, p.p.13-22.
Tilley C. E. 1951. The zoned contact- skarns of the Broadford area, Skye: a study of boron- fluorine metasomatism in dolomites. Mineral. Magazine Vol. 29 No 214 p.p. 621-667.
Trommsdorff V. 1966. Beobachtungen zur Paragenese Forsterit (Klinohumit, chondrodit) - Klinochlor in metamorphen Dolomitgest einen des Lepontins SMPM 46, p.p.421-429.
Trommsdorff V. & Schwander H. 1969. Brucitmarmore in den Bergelleralpen. SMPM 49, p.p. 333-336.
Wenk E. 1963. Klinohumit und Chondrodit in Marmoren der Tessineralpen und der Disgrazia-Gruppe. SMPM 43, p.p. 287-293.
Wenk, H.R. 1970. Geologische Beobachtungen in Bergell. I. Gedanken zur Genese des Bergeller Granits. Ruckblick und Ausblick. SMPM 50, p.p. 321-348.
Wenk H. R & Maurizio R. 1970. Geological Observations in the Bergell Area (SE-Alps) II. Contact Minerals from Mt. Sissone-Cima di Vazzeda SMPM 50 p.p. 349-354.
Wetzel R. 1972. Zur Petrographie und Mineralogie der Furgg-Zone (Monte Rosa-Decke) SMPM 52, p.p.161-236.

ABSTRACT

MINERALOGICAL STUDY OF Mg-SKARNS WITH CLINOHUMITE AT THE OMERLI SITE AGGISTRO, SERRES

Dimou E.[1] and Koukouzas K.[2]

[1] Department of Mineralogy-Petrology, IGME, 70, Messoghion str., 11527, Athens, edimou@igme.gr
[2] Maroussi, 2, Fidiou str.

Mg-skarn occurrences located in the dolomitic marbles at the Omerli site near Aggistro are studied. The dolomitic marbles are gradually enriched in metasomatic minerals, up to the full replacement and the formation of cohesive lenticular beds of skarns in the marbles.
The aplito-pegmatitic veins traversing the surrounding marbles as well as the granodiorite occurring in the broader area of Ahladohorio, are considered responsible for the phenomena of thermal metamorphism and metasomatism in the dolomites.
On the basis of mineralogical analytical methods (optical microscopy, X-Ray diffraction, micro-analysis) the following metasomatic minerals in decreasing order, have been determined:
Clinohumite $(Mg, Fe^{2+})_9 (SiO_4)_4(F,OH)_2$, forsterite Mg_2SiO_4, spinel $MgAl_2O_4$, hornblende-pargasite $NaCa_2 (MgFe^{2+})_4 Al(Si_6Al_2)O_{22}(F,OH)_2$, clinochlore $(MgFe^{2+})Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$, phlogopite $KMg_3Si_3AlO_{10}(F, OH)_2$, dolomite, calcite.
The mineral chemistry and petrography of the above assemblages lead to the conclusion that the skarns at Omerli site constitute pure metasomatic concentrations at the expense of the dolomites, with addition of elements from external thermal source and removal of elements from the hosting dolomites. It is, therefore, an open chemical system and not an iso-chemical one.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσσαλονίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΤΟΥ ΑΜΟΡΦΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ

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

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

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

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Πρότυπα μίγματα άμορφου υλικού (ηφαιστειακό γυαλί) και κρυσταλλικής φάσης (ισόποσα συμμετείχαν *μοντομοριλλονίτης, μοσχοβίτης, χιουλανδίτης, χαλαζίας* και *ασβεστίτης*) προετοιμάστηκαν στις ακόλουθες κατά βάρος αναλογίες μετά από ζύγιση: 100-0, 75-25, 50-50, 25-75 και 0-100, αντίστοιχα και μελετήθηκαν με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ κόνεως (Powder X-Ray Diffraction). Από τα περιθλασιογράμματά τους και με τη χρήση δύο διαφορετικών τεχνικών υπολογίστηκε το ποσοστό του άμορφου υλικού. Τα δύο ακραία πρότυπα μίγματα αποτέλεσαν τα μίγματα αναφοράς. Κατά την πρώτη τεχνική προσδιορίστηκε από το περιθλασιόγραμμα το εμβαδόν της πλατύκυρτης ανάκλασης του άμορφου υλικού και προέκυψε αναλογικά με το πρότυπο μίγμα 100:0 το ποσοστό του, ενώ κατά τη δεύτερη εκτιμήθηκε η κρυσταλλικότητα του κάθε πρότυπου μίγματος και εξ αυτής προέκυψε το ποσοστό του άμορφου υλικού. Βρέθηκε ότι μεταξύ των δύο τεχνικών υπάρχει πολύ καλή ταύτιση και η απόκλισή τους σε σχέση με τις πραγματικές τιμές κυμάνθηκε στο ±3 % κ.β. Η ποσοστιαία αναλογία των ορυκτών της κρυσταλλικής φάσης με βάση τις τιμές που προέκυψαν από την εφαρμογή του συντελεστή απορρόφησης μάζας είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τις πραγματικές. Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ μπορεί να αποτελέσει ένα πολύ καλό εργαλείο για τον ημιποσοτικό προσδιορισμό του άμορφου υλικού που περιέχεται σε ένα δείγμα.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-Χ (PXRD) αποτελεί μια από τις σημαντικότερες μεθόδους ποιοτικού και ημιποσοτικού προσδιορισμού της ορυκτολογικής σύστασης ενός δείγματος πετρώματος (Zussman 1977). Αναπτύχθηκε στις αρχές του 20ου αιώνα και εξελίχθηκε μέχρι τις ημέρες μας σημαντικά, ιδιαίτερα με τη χρήση ηλεκτρονικών βάσεων δεδομένων και υπολογιστικών πακέτων που ελαχιστοποιούν τον χρόνο επεξεργασίας, εκτίμησης και προσδιορισμού της ορυκτολογικής σύστασης ενός δείγματος. Η παρουσία άμορφων φάσεων σε ένα δείγμα (π.χ. ηφαιστειακό γυαλί, άμορφο/κολλοειδές SiO_2 κ.α.) γίνεται φανερή με τη μορφολογική εξέταση του περιθλασιογράμματός του. Με τη χρήση ακτινοβολίας Cu (Cuk_α) το άμορφο υλικό εμφανίζεται με τη μορφή πλατύκυρτης ανάκλασης σε γωνίες 2θ μεταξύ 10-50° περίπου ανάλογα με τη χημική του σύσταση (Guinier 1963), πιο συχνά όμως εμφανίζεται μεταξύ 10-18° (Kantiranis et al. 1999). Η δυσκολία στον υπολογισμό του ποσοστού του άμορφου υλικού με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (PXRD) οδηγεί πολλές φορές στην παράβλεψή του με αποτέλεσμα την υπερεκτίμηση του ποσοστού των κρυσταλλικών φάσεων και κατά συνέπεια τον υπολογισμό μη αντιπροσωπευτικής ορυκτολογικής σύστασης για το εξεταζόμενο δείγμα.

Ο ρόλος του άμορφου υλικού σε ένα φυσικό υλικό και κατ' επέκταση η επίδρασή του στις ιδιότητες του υλικού αυτού είναι ιδιαίτερα σημαντικός. Σύμφωνα με τον Bye (1983) το άμορφο υλικό επηρεάζει έντονα τις πουζολανικές ιδιότητες ενός δείγματος, ενώ σύμφωνα με τους Vasely and Pekarek (1972) και Kantiranis et al. (2002) αυξάνει σημαντικά τη δεσμευτική του ικανότητα. Οι δύο αυτές παράμετροι, πουζολανικότητα και δεσμευτική ικανότητα, επηρεάζουν σημαντικά τις χρήσεις ενός βιομηχανικού πετρώματος και είναι από τις βασικότερες ιδιότητές του.

Στην παρούσα εργασία γίνεται προσπάθεια για τον υπολογισμό του ποσοστού του άμορφου υλικού με περιθλασιογράμματα πρότυπων δειγμάτων που προετοιμάστηκαν ειδικά για το σκοπό αυτό, με τη συνδυασμένη χρήση δύο τεχνικών, μιας αναλογικής και μιας με λογισμικό που αναπτύχθηκε και βελτιώθηκε για τη μέτρηση του βαθμού κρυσταλλικότητας ενός δείγματος.

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Κονιοποιημένες καθαρές ορυκτολογικές φάσεις και φυσικό άμορφο υλικό χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία ειδικών πρότυπων μιγμάτων ορυκτών και άμορφου σε διάφορες κατά βάρος αναλογίες. Ως πρότυπα κρυσταλλικά υλικά επιλέχθηκαν τα ορυκτά μοντμοριλλονίτης, μοσχοβίτης, χιουλανδίτης, χαλαζίας και ασβεστίτης, ενώ ως άμορφο υλικό χρησιμοποιήθηκε οψιδιανός (ηφαιστειακό γυαλί). Η καθαρότητα του άμορφου και των ορυκτών ελέγχθηκε πριν την ανάμιξή τους με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ κόνεως (PXRD).

Προετοιμάστηκαν συνολικά πέντε πρότυπα μίγματα άμορφου και κρυσταλλικής φάσης με τις ακόλουθες % κατά βάρος αναλογίες: 100-0, 75-25, 50-50, 25-75 και 0-100, αντίστοιχα. Στην % κατά βάρος σύσταση της κρυσταλλικής φάσης η συμμετοχή του κάθε ορυκτού ήταν ισότιμη. Κάθε μίγμα που ζύγιζε 0,5 g ακριβώς, τοποθετήθηκε σε φιαλίδιο των 20 mL, προστέθηκαν 10 mL ακετόνη και ομογενοποιήθηκε σε συσκευή περιστροφικής ανάδευσης για 24 ώρες. Κατόπιν τα μίγματα ξηράθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και από κάθε ένα προετοιμάστηκε παρασκεύασμα κόνεως τυχαίου προσανατολισμού για μελέτη με τη μέθοδο PXRD. Η σάρωση έγινε σε περιθλασίμετρο τύπου PHILIPS PW1820/00, εξοπλισμένο με μικροεπεξεργαστή PW1710/00 και λογισμικό PCAPD v3.6 (1994) για την αυτόματη λήψη και επεξεργασία των δεδομένων της σάρωσης σε ψηφιακή μορφή. Χρησιμοποιήθηκε λυχνία Cu και φίλτρο Ni για την λήψη CuK_{α} ακτινοβολίας, ενώ η περιοχή σάρωσης γωνίας 2θ ήταν 3-63°. Ο τρόπος προετοιμασίας των παρασκευασμάτων, οι δειγματολήπτες και οι συνθήκες σάρωσης των δειγμάτων ήταν ακριβώς ίδιες σε κάθε περίπτωση, τόσο για τις καθαρές φάσεις όσο και για τα πρότυπα μίγματα.

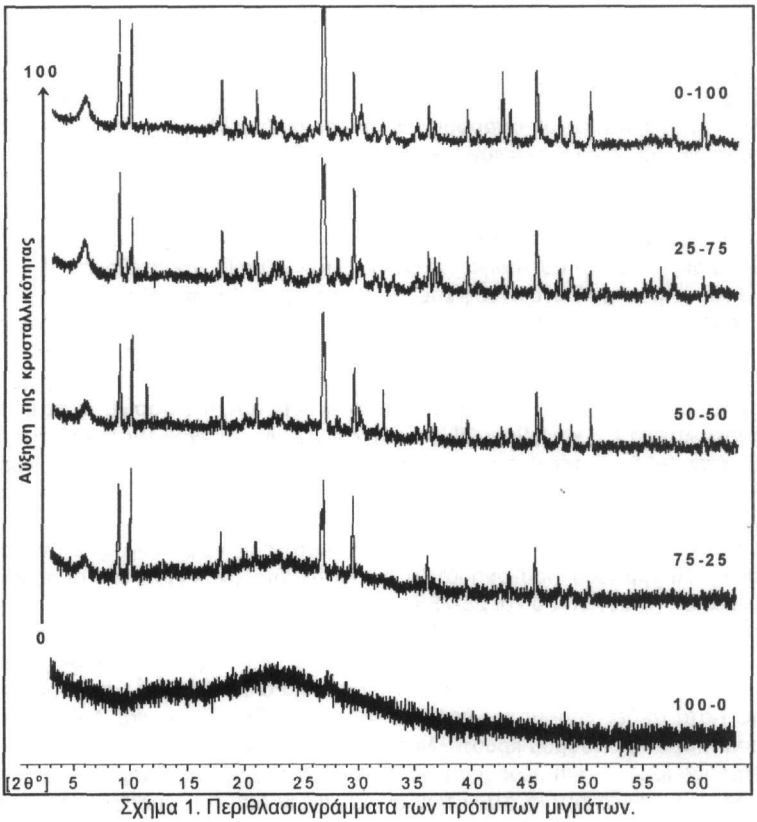
Το άμορφο υλικό κάθε πρότυπου μίγματος υπολογίστηκε με δύο τεχνικές. Στην πρώτη αναλογικά, με σύγκριση του εμβαδού που σχηματίζει η πλατύκυρτη ανάκλαση του άμορφου υλικού των προτύπων μιγμάτων 75-25, 50-50 και 25-75 με το εμβαδόν που σχηματίζει η αντίστοιχη ανάκλαση του πρότυπου που αποτελείται από 100% άμορφο υλικό (Σχ. 1). Με τον τρόπο αυτό αντιμετωπίζεται το πρόβλημα της επίδρασης του συντελεστή απορρόφησης μάζας στη γεωμετρία ενός περιθλασιογράμματος εάν για σύγκριση χρησιμοποιούνταν κάποιο άλλο άμορφο υλικό, διαφορετικής χημικής σύστασης. Κατά τη δεύτερη, με τη χρήση λογισμικού (CRYST, Stergiou 1995) που αναπτύχθηκε για τον υπολογισμό του βαθμού κρυσταλλικότητας ενός δείγματος. Με τη βοήθεια αυτού αναλύεται το περιθλασιόγραμμα σε επί μέρους ανακλάσεις, που περιγράφονται με γνωστές εκθετικές συναρτήσεις μορφής. Η συνισταμένη όλων των ανακλάσεων (και του άμορφου) ταυτοποιείται με το περιθλασιόγραμμα με τη μέθοδο fitting. Τελικά αφού επιτευχθεί ικανοποιητική ταύτιση, δίνεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας του δείγματος (σε κλίμακα από 0 έως 1) και εξ αυτού το ποσοστό της άμορφης φάσης που περιέχεται σε κάθε δείγμα.

Η αξιολόγηση της ημιποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης της κρυσταλλικής φάσης των εξεταζόμενων πρότυπων μιγμάτων έγινε με βάση τις μετρήσεις των εντάσεων σε συγκεκριμένες ανακλάσεις των ορυκτών (με τιμές d: μοντμοριλλονίτης ~15 Å, μοσχοβίτης 9,98 Å, χιουλανδίτης 8,97 Å, χαλαζίας 4,26 Å και ασβεστίτης 3,03 Å), λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και το συντελεστή απορρόφησης μάζας των ορυκτών που προσδιορίστηκαν για ακτινοβολία CuK_{α}. Οι τιμές αυτές συγκρίθηκαν με τις πραγματικές αναλογίες των ορυκτών σε κάθε πρότυπο δείγμα και ελέγχθηκε η αξιοπιστία της μεθόδου.

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Από τη μορφολογική εξέταση του πρότυπου μίγματος 100:0 που αποτελείται μόνο από άμορφο υλικό (Σχ. 1) γίνεται φανερή η παρουσία τριών πλατύκυρτων ανακλάσεων. Η πρώτη, είναι έντονη και εμφανίζεται μεταξύ 9 και 17° 2θ, η δεύτερη είναι πολύ έντονη και εμφανίζεται μεταξύ 17 και 39° 2θ, ενώ η τρίτη είναι αδύναμη και εμφανίζεται μεταξύ 39 και 49° 2θ. Σύμφωνα με τον Guinier (1963) η παρουσία περισσότερων της μιας πλατύκυρτων ανακλάσεων άμορφου υλικού σε ένα δείγμα συνδέεται με την ύπαρξη πυρήνων άμορφου υλικού διαφορετικού μοριακού μεγέθους.

Η διαφοροποίηση του μεγέθους των μορίων του άμορφου υλικού οφείλεται στη διαφοροποίηση της χημικής τους σύστασης. Από την τιμή της γωνίας 2θ όπου συναντάται το μέγιστο της κάθε πλατύκυρτης ανάκλασης του άμορφου υλικού είναι δυνατόν να υπολογιστεί το μέγεθος των μορίων του (Guinier, 1963). Η αναγνώριση των πλατύκυρτων ανακλάσεων όσο αυξάνεται το ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή και είναι απαραίτητη η σύγκρισή του με το 0-100 πρότυπο μίγμα.



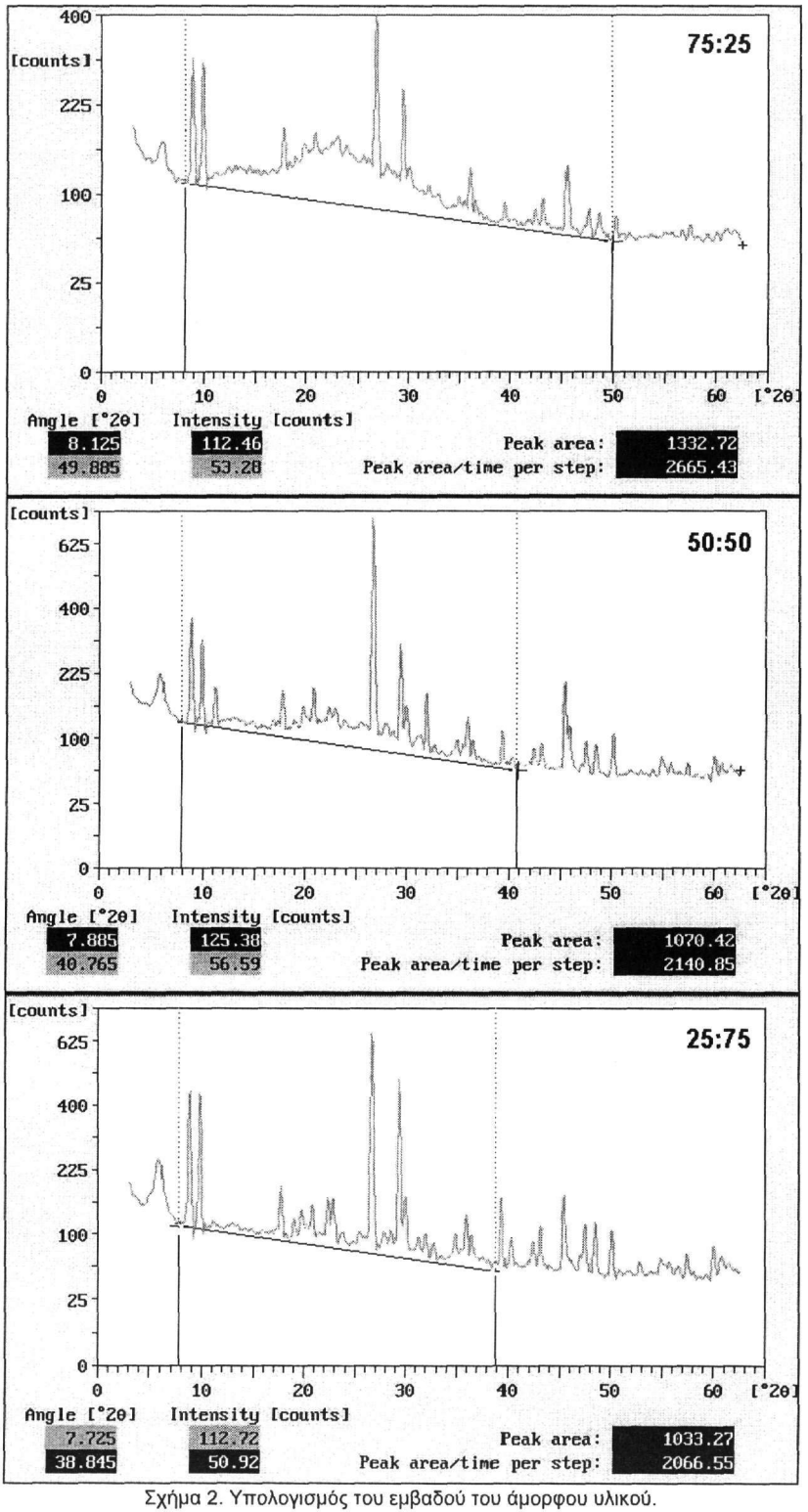
Σχήμα 1. Περιθλασιογράμματα των πρότυπων μιγμάτων.

Στον πίνακα 1 δίνονται τα αποτελέσματα του προσδιορισμού του άμορφου υλικού, αλλά και της ποσοστιαίας αναλογίας των ορυκτών που συμμετέχουν στην κρυσταλλική φάση των πρότυπων μιγμάτων όπως αυτή προέκυψε λαμβάνοντας υπόψη τον συντελεστή απορρόφησης μάζας κάθε ορυκτού.

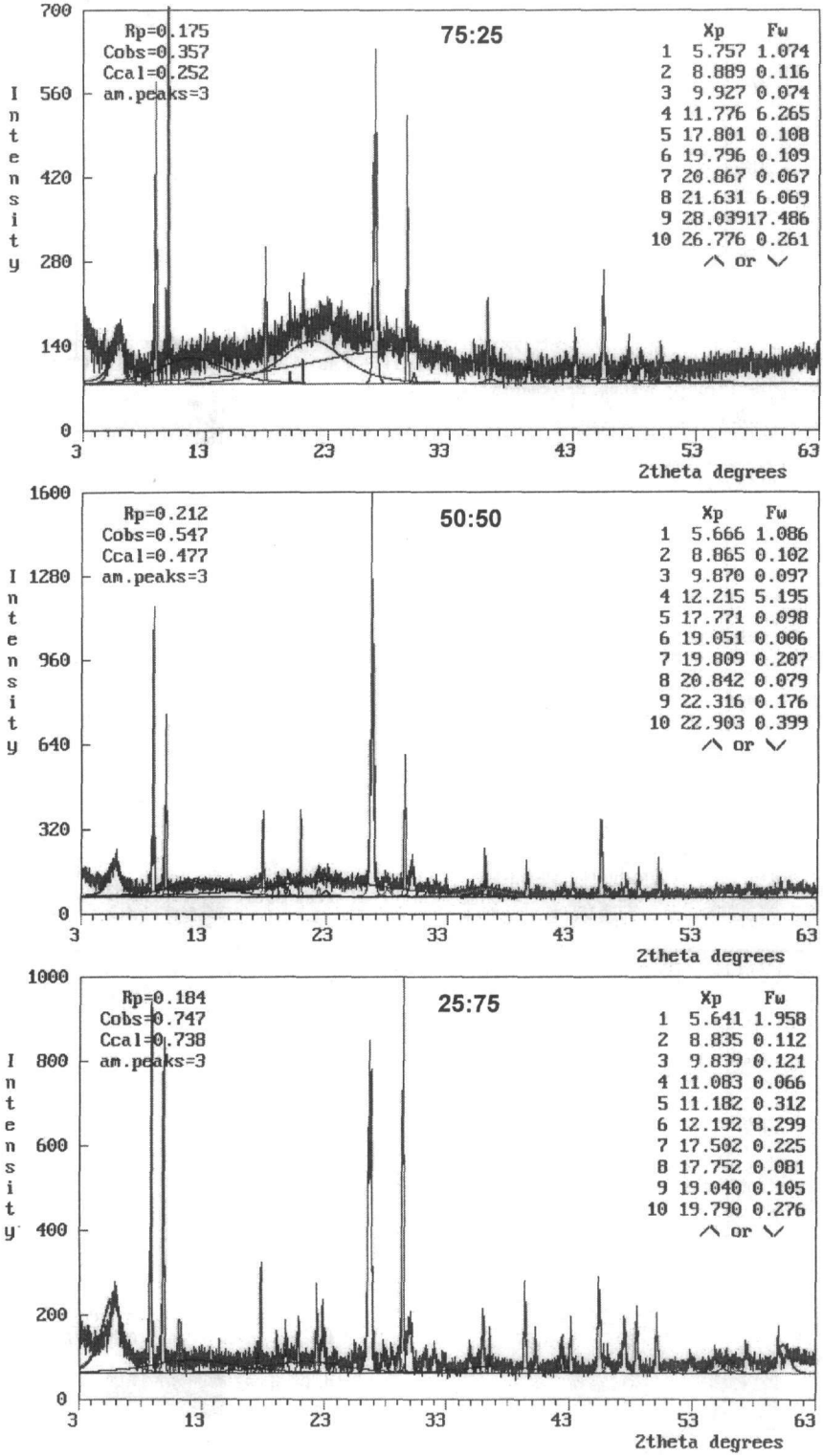
Πίνακας 1. Υπολογισμός του άμορφου υλικού και των ορυκτών που συμμετέχουν στην κρυσταλλική φάση των εξεταζόμενων πρότυπων μιγμάτων.

Δείγμα	Άμορφο υλικό (% κ.β.)				Κρυσταλλικές φάσεις (% κ.β.)										
	w	Μέθοδος		MT	w	S		M		Z		Q		C	
		PXRD	CRYST			w	m	w	m	w	m	w	m	w	m
STD1	100	-	-	-	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
STD2	75	74	75	74,5	25	5	*5*	5	*4*	5	*7*	5	*4*	5	*5*
STD3	50	53	48	50,5	50	10	*8*	10	*9*	10	*12*	10	*12*	10	*9*
STD4	25	24	25	24,5	75	15	*15*	15	*13*	15	*15*	15	*15*	15	*17*
STD5	0	-	-	-	100	20	*18*	20	*21*	20	*19*	20	*23*	20	*19*

w: συμμετοχή στο πρότυπο μίγμα, MT: μέση τιμή, S: μοντμοριλλονίτης, M: μοσχοβίτης, Z: χιουλανδίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης, m: ποσοστό που υπολογίστηκε με εφαρμογή του συντελεστή απορρόφησης μάζας.



Σχήμα 2. Υπολογισμός του εμβαδού του άμορφου υλικού.



Σχήμα 3. Υπολογισμός της κρυσταλλικότητας.

Τα δύο ακραία πρότυπα μίγματα (100:0 και 0:100) αποτέλεσαν τα σημεία αναφοράς στα οποία βασίστηκε η αξιολόγηση των ενδιάμεσων πρότυπων μιγμάτων και η εύρεση του ποσοστού του άμορφου υλικού σε κάθε δείγμα, ιδιαίτερα για την αναλογική τεχνική. Στο πρότυπο μίγμα 75:25 οι δύο μέθοδοι έδωσαν παραπλήσια αποτελέσματα, με το άμορφο υλικό να κυμαίνεται μεταξύ 74-75 % κ.β. Στο πρότυπο μίγμα 50:50 παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη απόκλιση. Με βάση την αναλογική τεχνική υπολογίστηκε ποσοστό άμορφου υλικού 53 % κ.β., ενώ η τεχνική με χρήση του λογισμικού CRYST οδήγησε σε ποσοστό 48 % κ.β. Η μέση τιμή των δύο μεθόδων είναι 50,5 % κ.β. και βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με την πραγματική τιμή. Στο πρότυπο μίγμα 25:75 παρατηρήθηκε επίσης πολύ καλή συμφωνία μεταξύ των δύο τεχνικών. Η αναλογική τεχνική έδωσε τιμή 24 % κ.β., ενώ βάση του λογισμικού CRYST υπολογίστηκε ποσοστό 25 % κ.β. Η μέση τιμή των δύο μεθόδων σε όλα τα πρότυπα μίγματα που εξετάστηκαν βρίσκεται πολύ κοντά στις πραγματικές τιμές.

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 1 η μεγαλύτερη απόκλιση μεταξύ των δύο τεχνικών παρουσιάζεται στο πρότυπο μίγμα 50:50 και κυμαίνεται στο ±3 % κ.β. συγκριτικά με την πραγματική τιμή. Η απόκλιση στο συγκεκριμένο πρότυπο μίγμα πιστεύουμε ότι οφείλεται στην πολυπλοκότητα του συστήματος μελέτης από την ισοδύναμη επίδραση άμορφης και κρυσταλλικής φάσης στην μορφολογία του περιθλασιογράμματος. Η συμμετοχή μιας εκ των δύο φάσεων σε μεγαλύτερο ποσοστό ενισχύει την επίδρασή της στη μορφολογία του περιθλασιογράμματος και καθιστά έτσι πιο ομαλή και αποτελεσματική την επεξεργασία του.

Στα σχήματα 2 και 3 παρουσιάζονται γραφικά η διαδικασία επεξεργασίας των περιθλασιογραμμάτων με την αναλογική τεχνική και ο υπολογισμός της κρυσταλλικότητας με τη χρήση του λογισμικού CRYST, αντίστοιχα. Στην πρώτη τεχνική, προσδιορίζονται τα όρια της γωνίας 2θ στα οποία εμφανίζεται η πλατύκυρτη ανάκλαση του άμορφου υλικού, υπολογίζεται το εμβαδόν της οριοθετημένης περιοχής και αφαιρείται από αυτό το εμβαδόν των εμπεριεχομένων ανακλάσεων των κρυσταλλικών φάσεων. Το καθαρό εμβαδόν που απομένει συγκρίνεται με το εμβαδόν που αντιστοιχεί στο 100:0 πρότυπο μίγμα και προκύπτει η εκτίμηση του ποσοστού του άμορφου υλικού που περιέχει το εξεταζόμενο δείγμα. Σε περίπτωση ύπαρξης περισσότερων της μιας πλατύκυρτων ανακλάσεων ακολουθείται η ίδια διαδικασία για κάθε μία και τα αποτελέσματα αθροίζονται.

Στη δεύτερη τεχνική γίνεται ταυτοποίηση των επί μέρους ανακλάσεων των κρυσταλλικών φάσεων και προσδιορίζονται οι πλατύκυρτες ανακλάσεις που αντιστοιχούν στο άμορφο υλικό. Η κρυσταλλικότητα υπολογίζεται με δύο τρόπους. Ο πρώτος δίνει την κρυσταλλικότητα Cobs συγκρίνοντας το άθροισμα των εμβαδών των κρυσταλλικών ανακλάσεων με το καθαρό εμβαδόν κάτωθεν της πειραματικής καμπύλης, ενώ ο δεύτερος δίνει την κρυσταλλικότητα Ccal συγκρίνοντας πάλι το άθροισμα των εμβαδών των κρυσταλλικών ανακλάσεων αλλά με το καθαρό εμβαδόν κάτωθεν της θεωρητικά υπολογισμένης συνισταμένης καμπύλης, που περιλαμβάνει όλες τις κρυσταλλικές ανακλάσεις και όλες τις πλατύκυρτες του αμόρφου. Η σύγκλιση των δύο τιμών (Cobs, Ccal) σημαίνει ότι ο υπολογισμός του βαθμού κρυσταλλικότητας του υλικού έγινε σωστά. Ως μέτρο καλής ταύτισης του θεωρητικού με το πειραματικό προφίλ του περιθλασιογράμματος χρησιμοποιείται ο δείκτης αξιοπιστίας Rp. *Όσο μικρότερη είναι η τιμή του συντελεστή αυτού, τόσο καλύτερη είναι η ταύτιση των* δύο καμπυλών. Η τιμή του βαθμού κρυσταλλικότητας δίνεται από τις παραμέτρους Cobs, Ccal, ενώ η διαφορά από το 1, που αντιστοιχεί σε 100% κρυσταλλική φάση, δίνει το ποσοστό του άμορφου υλικού.

Όσον αφορά τα ποσοστά των ορυκτών που συμμετέχουν στην κρυσταλλική φάση, όπως προέκυψαν με την εφαρμογή του συντελεστή απορρόφησης μάζας κάθε ορυκτού, κυμάνθηκαν συγκρινόμενα με τις πραγματικές τιμές στα όρια του ±3 % κ.β. Η μεγαλύτερη διακύμανση παρατηρήθηκε στο χαλαζία και ιδιαίτερα στο πρότυπο μίγμα 0:100 όπου ο χαλαζίας υπερεκτιμήθηκε κατά 3 % κ.β. Η υπερεκτίμηση του χαλαζία σε πολλά δείγματα πετρωμάτων είναι συνηθισμένο φαινόμενο, εξαιτίας της πυκνής του δομής, της ανθεκτικότητάς του, της σκληρότητάς του και της υψηλής του κρυσταλλικότητας που οδηγούν πολλές φορές σε ενισχυμένη περίθλαση.

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η αξιολόγηση των περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-Χ κόνεως των πρότυπων μιγμάτων και ο υπολογισμός του άμορφου υλικού με τις δύο διαφορετικές τεχνικές έδειξε ότι υπάρχει πολύ καλή συμφωνία μεταξύ τους. Παρόλη την παρουσία στα πρότυπα μίγματα πολλών ορυκτολογικών φάσεων οι οποίες οδηγούσαν σε ένα ιδιαίτερα πολύπλοκο σύστημα μελέτης (εσκεμμένα προκειμένου

να αξιολογηθεί η αξιοπιστία των δύο τεχνικών), η αποτελεσματικότητα και ευστοχία και των δύο τεχνικών ήταν ιδιαίτερα καλή. Οι αποκλίσεις από τις % κ. β. τιμές κυμαίνονταν σε κάθε περίπτωση μεταξύ ±3, με τη μεγαλύτερη απόκλιση να παρατηρείται στο πρότυπο μίγμα που αποτελούνταν από 50 % κ.β. άμορφο υλικό και 50 % κ.β. κρυσταλλικές φάσεις.

Η συσχέτιση της ποσοστιαίας συμμετοχής των ορυκτών που αποτελούν την κρυσταλλική φάση των πρότυπων μιγμάτων, η οποία υπολογίστηκε βάση του συντελεστή απορρόφησης μάζας είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τις πραγματικές τιμές, καθιστώντας τη μέθοδο μέτρησης ιδιαίτερα αξιόπιστη.

Τα πολύ καλά αποτελέσματα και των δύο τεχνικών που εφαρμόστηκαν στα δεδομένα της μελέτης των πρότυπων δειγμάτων με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ καταδεικνύουν ότι μπορεί αυτή να αποτελέσει ένα πολύ καλό εργαλείο για τον ημιποσοτικό προσδιορισμό του άμορφου υλικού που περιέχεται σε ένα δείγμα. Η προσεκτική προετοιμασία ενός δείγματος για περίθλαση σε συνδυασμό με την παρατηρητική και λεπτομερής αξιολόγηση ενός περιθλασιογράμματος μπορεί να μας οδηγήσει με μεγάλη ασφάλεια σε ιδιαίτερα ικανοποιητικούς υπολογισμούς της ορυκτολογικής σύστασης ενός δείγματος, ακόμη και εάν αυτό περιέχει ορισμένο ποσοστό άμορφου υλικού. Περαιτέρω μελέτη και αξιολόγηση των δύο τεχνικών πιθανόν να αποδείξει ότι η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε θα μπορούσε να εφαρμοσθεί για οποιασδήποτε προέλευσης φυσικό ή τεχνητό υλικό που περιέχει άμορφη φάση. Επίσης, η σύγκριση των αποτελεσμάτων των τεχνικών που εφαρμόσθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία με τα αποτελέσματα που θα προκύψουν από την εφαρμογή άλλων μεθοδολογιών που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση ενός περιθλασιογράμματος και ιδιαίτερα με τη μέθοδο Rietveld, θα αποτελέσει το επόμενο στάδιο της παρούσης μελέτης.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Bye, C.G., 1983. Portland cement: Composition, Production and Properties, Oxford, Pergamon Press, 149 p.

Guinier, A., 1963. *X-Ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies*, San Francisco, Freeman H.W. and Company, 378 p.

Kantiranis, N., Tsirambides, A., Filippidis, A., and Christaras, B., 1999. Technological characteristics of the calcined limestone from Agios Panteleimonas, Macedonia, Greece. *Materials & Structures* 32, 546-551.

Kantiranis, N., Filippidis, A., Mouhtaris, Th., Charistos, D., Kassoli-Fournaraki, A., Tsirambidis, A., 2002. The uptake ability of the Greek natural zeolites. *Zeolite'02, 6th Int. Conf. Natural Zeolites (Thessaloniki Jun.02), Ext.Abs,* 155-156.

PC-APD, 1994. *Software for automated powder diffraction, version 3.6*, The Netherlands, Philips Analytical X-Ray B.V.

Stergiou, A., 1995. *"CRYST". Program for crystallinity determination, by XRD profile fitting.* Thessaloniki, Department of Physics, Aristotle University of Thessaloniki.

Zussman, J., 1977. *Physical methods in determinative mineralogy*, London, Academic Press, 720 p.

Vasely, V., and Pekarek, V., 1972. Synthetic inorganic ion-exchangers: 1. Hydrous oxides and acidic salts of multivalent metals, *Talanta* 19(3), 219-262.

ABSTRACT

CALCULATION OF THE PERCENTAGE OF AMORPHOUS MATERIAL USING PXRD PATTERNS

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

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

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

Standard mixtures of amorphous material (volcanic glass) and crystalline phase (equally participated montmorillonite, muscovite, heulandite, quartz, and calcite) were prepared at the following weight proportions after weighting: 100-0, 75-25, 50-50, 25-75 and 0-100, respectively. From their

XRD patterns and using two different techniques of analysis the percentage of amorphous material was calculated. The pure amorphous and crystalline standard mixtures constituted the mixtures of report. The area of the broad background peak of the amorphous material determined using the analogical technique and its percentage was calculated by comparing the measured area to the area of the 100:0 standard mixture, while with the second technique was appreciated the crystallinity of each standard mixture and from this resulted the percentage of amorphous material. It was found that between the two methods there is a very good identification and their divergence concerning the weighed percentages varied between ±3 wt. %. The percentage proportion of minerals based in the values resulted from the application of mass absorption coefficient is in very good agreement with the weighted proportions. The method of Powder X-Ray Diffraction can constitute a very good tool for the semi-quantitative calculation of the amorphous material contained in a sample.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΠΡΟΔΡΟΜΗ ΜΕΛΕΤΗ ΕΞΑΛΛΟΙΩΣΕΩΝ ΤΡΙΤΟΓΕΝΩΝ ΗΦΑΙΣΤΕΙΟΚΛΑΣΤΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΑΣΠΡΟΥΛΑ, ΝΕΑ ΣΑΝΤΑ, Ν. ΡΟΔΟΠΗΣ

Μάραντος Ι.[1], Κοσιάρης Γ.[1], Καραντάση Σ.[1], Περδικάτσης Β.[2], και Χρηστίδης Γ.[2]
[1] *ΙΓΜΕ, Μεσογείων 70, 115 27 Αθήνα*
[2] *Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην περιοχή της Ασπρούλας διακρίνουμε τρεις Τριτογενείς ενότητες πετρωμάτων: α) πηλίτες-ψαμμίτες σε άμεση επαφή με το μεταμορφωμένο υπόβαθρο, β) ανδεσιτικούς τόφφους και γ) μια σειρά επαναλαμβανόμενων κύκλων ηφαιστειότητας με αποθέσεις ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων δακιτικής-ρυοδακιτικής σύστασης που εναλλάσσονται με τοφφίτες και πηλιτο-ψαμμιτο-μαργαϊκά ιζήματα.

Τα όξινα ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα είναι εξαλλοιωμένα σε αργιλικά ορυκτά, ανάλκιμο ή μορντενίτη και οι ανδεσιτικοί τόφφοι κυρίως σε σμεκτίτη. Στους ανδεσιτικούς τόφφους ενιοτε απαντώνται λωμοντίτης και σκολεσίτης κατά μήκος ρηγμάτων. Ο μορντενίτης είναι το κύριο ορυκτολογικό συστατικό του γυαλιού σε ορισμένους ορίζοντες πυροκλαστικών ροής και συνοδεύεται από μικροκρυσταλλικό χαλαζία, χριστοβαλίτη και αργιλικά. Τα αργιλικά ορυκτά (σμεκτίτες, αργιλικά μικτών δομικών μονάδων ιλλίτη/σμεκτίτη κανονικής ενδοστρωμάτωσης, ιλλίτης, καολινίτης και χλωρίτης) αποτελούν προϊόντα εξαλλοίωσης των υαλωδών θραυσμάτων και της συνδετικής ύλης και σε ορισμένες περιπτώσεις των αστρίων. Ο ανάλκιμος απαντά σε μεγάλους ιδιόμορφους κρυστάλλους μαζί με χαλαζία και αργιλικά ορυκτά. Ο αλβίτης απαντά σε μικρούς ιδιόμορφους κρυστάλλους σε πόρους του πετρώματος.

Με βάση την κατανομή των ορυκτών εξαλλοίωσης διακρίνουμε δυο τμήματα στους εξαλλοιωμένους τόφφους: α) το κατώτερο, όπου οι τόφφοι είναι εξαλλοιωμένοι σε ανάλκιμο ή αλβίτη και β) το ανώτερο που είναι εξαλλοιωμένο σε καολινίτη ή μορντενίτη.

Η παρουσία οριζόντων πυροκλαστικών ροής μικρού πάχους εξαλλοιωμένων σε μορντενίτη μέσα σε καολινιτιωμένα ηφαιστειοκλαστικά υποδηλώνει γρήγορο σχηματισμό από διαλύματα διαφορετικής σύστασης. Η θερμοκρασία μάλλον έπαιξε σημαντικό ρόλο στη ζεολιθοποίηση των πυροκλαστικών. Από την παρουσία αργιλικών ορυκτών μικτών δομικών μονάδων Ι-Σ κανονικής ενδοστρωμάτωσης σε όλη την ακολουθία και νεοσχηματισμένου αλβίτη στα κατώτερα τμήματά της, υποθέτουμε θερμοκρασίες σχηματισμού των εξαλλοιώσεων >90°C στα ανώτερα και >120°C, στα κατώτερα τμήματα της ηφαιστειοιζηματογενούς ακολουθίας.

Ι ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η περιοχή της έρευνας βρίσκεται περίπου 30 Km ανατολικά της Κομοτηνής (Σχ. 1) και αποτελεί τμήμα της ομώνυμης Τριτογενούς ηφαιστειο-ιζηματογενούς λεκάνης. Αντικείμενο της εργασίας είναι η μελέτη των εξαλλοιωμένων ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων της περιοχής Ασπρούλα του νομού Ροδόπης.

Τα ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα στη λεκάνη της Κομοτηνής εμφανίζουν μερική ή ολική εξαλλοίωση των υαλωδών συστατικών τους σε ζεολίθους και αργιλικά ορυκτά. Με βάση τα χαρακτηριστικά ορυκτά εξαλλοίωσης και την κατανομή τους στο χώρο (Μάραντος κ.α. 2000, Marantos et al 1997, 2002), διακρίνονται οι εξής τύποι εξαλλοίωσης: α) κλινοπτιλόλιθου και μορντενίτη, β) μορντενίτη, γ) ανάλκιμου, δ) καολινίτη, ε) αργιλικών μικτών δομικών μονάδων κανονικής διαστρωμάτωσης Ι-Σ και αλβίτη, ζ) σμεκτίτη. Οι ανδεσιτικοί τόφφοι κατά θέσεις είναι εξαλλοιωμένοι σε λωμοντίτη. Στην περιοχή της Ασπρούλας σε αναγνωριστική φάση κοιτασματολογικής έρευνας διαπιστώθηκε εξαλλοίωση των τόφφων σε μορντενίτη, ανάλκιμο και αλβίτη (Marantos et al 1997). Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η διερεύνηση του τρόπου ανάπτυξης των ορυκτών εξαλλοίωσης και της

κατανομής τους στο χώρο με στόχο την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τις συνθήκες σχηματισμού τους.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΘΕΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Η περιοχή της έρευνας αποτελεί τμήμα της Τριτογενούς λεκάνης της Κομοτηνής η οποία σχηματίστηκε στο μέσο Ηώκαινο επί των μεταμορφωμένων πετρωμάτων της ζώνης της Ροδόπης και της Περιροδοπικής ενότητας.

Η ζώνη της Ροδόπης αποτελείται από α) την ανώτερη αυτόχθονη τεκτονική ενότητα που περιλαμβάνει σχιστογνεύσιους, γνεύσιους, αμφιβολιτικούς γνεύσιους και αμφιβολίτες και β) την κατώτερη αλλόχθονη ενότητα που αποτελείται από μάρμαρα, αμφιβολίτες, γνεύσιους και πηγματίτες, (Papanikolaou & Panagopoulos 1981, Zachos & Dimadis 1983).

Η Περιροδοπική Ενότητα στο χώρο της Ροδόπης περιλαμβάνει τους σχηματισμούς της Ενότητας της Μάκρης και της σειράς Δρυμού-Μελίας.

Η ακολουθία των σχηματισμών του Τριτογενούς αποτελείται από ηφαιστειακά και ιζηματογενή πετρώματα. Το κατώτερο τμήμα της ακολουθίας αποτελείται από κροκαλοπαγή, ψαμμίτες, μάργες και ιλυόλιθους με ενδιαστρώσεις λιγνίτη. Στα ανώτερα τμήματα υπάρχουν ψαμμιτικές μάργες, τόφφοι, τοφφίτες και αδιαβάθμητα πυροκλαστικά (λαχάρ). Ολόκληρη η στρωματογραφική ακολουθία διαπερνάται από πυροξενικούς ανδεσίτες και δακιτικούς ανδεσίτες (Μιχαήλ & Παπαδόπουλος, 1994). Σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές η εναλλαγή των λιθοφάσεων υποδηλώνει παράκτιο περιβάλλον απόθεσης στα κατώτερα τμήματα και στα ανώτερα γίνεται θαλάσσιο. Το ολικό πάχος της ακολουθίας ποικίλει αλλά δεν ξεπερνάει τα 500 m. Η γεωλογική κατασκευή της περιοχής συμπληρώνεται με μολασσικά ιζήματα Ηωκαινικής ηλικίας, λιμναίους και θαλάσσιους σχηματισμούς Πλειοκαινικής-Μειοκαινικής ηλικίας και Τεταρτογενείς αποθέσεις.

Στη περιοχή της Ασπρούλας διακρίνουμε τρεις τριτογενείς ενότητες πετρωμάτων: α) πηλίτες-ψαμμίτες σε άμεση επαφή με τα μεταμορφωμένο υπόβαθρο, β) ανδεσιτικούς τόφφους και γ) μια σειρά επαναλαμβανόμενων κύκλων ηφαιστειότητας με αποθέσεις ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων δακιτικής-ρυοδακιτικής σύστασης που εναλλάσσονται με τοφφίτες και πηλιτο-ψαμμιτο-μαργαϊκά ιζήματα, (Σχ. 1).

Το πάχος του σχηματισμού των δακιτικών - ρυοδακιτικών τόφφων / ιζημάτων έχει πάχος της τάξης των 150 m. Τα ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα χαρακτηρίζονται σαν τεφρώδεις, κονιώδεις, λιθαριτικοί τόφφοι και τοφφίτες.

Με βάση μικροαπολιθώματα που προσδιορίσθηκαν στα ιζήματα Globigerinidae, Spicula, Radiolaria, Heterohelicidae, φαίνεται ότι αποτέθηκαν σε περιβάλλον βαθιάς θάλασσας.

3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

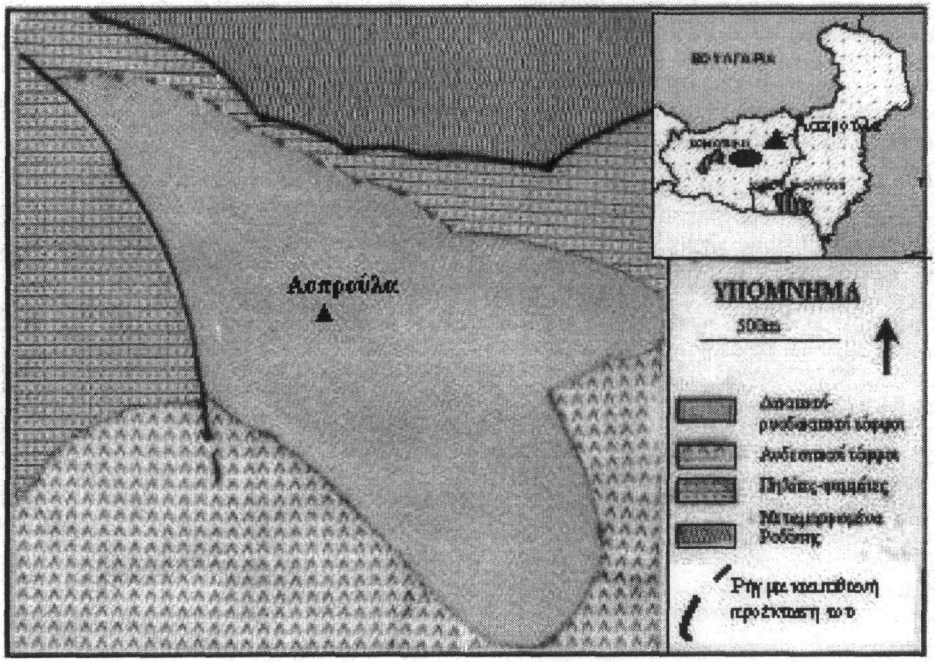
Η περιοχή μελέτης χαρτογραφήθηκε σε κλίμακα 1: 5000. Από τους διάφορους σχηματισμούς συλλέχτηκαν 300 περίπου δείγματα και μελετήθηκαν εργαστηριακά. Η ορυκτολογική σύσταση προσδιορίστηκε με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD). σε μή προσανατολισμένα δείγματα, τα οποία κονιοποιήθηκαν σε γουδί από αχάτη. Σε επιλεγμένα δείγματα διαχωρίστηκε το αργιλικό κλάσμα <2μ και κατασκευάστηκαν προσανατολισμένα δείγματα σε υάλινους δειγματοφορείς, τα οποία μελετήθηκαν με την ίδια μέθοδο τόσο μετά από φυσική ξήρανση και μετά από κορεσμό σε ατμούς αιθυλαινογλυκόλης στους 60°C (Moore & Reynolds, 1997). Χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο SIEMENS D500, ακτινοβολία CuKα και συνθήκες 40kV 30Ma, μονοχρωμάτορας γραφίτη, βήμα σάρωσης 0.02° 2θ και χρόνος παραμονής ανά βήμα 1". Ο ιστός αντιπροσωπευτικών δειγμάτων κατά την εξαλλοίωση και οι παραγενετικές σχέσεις των ορυκτών μελετήθηκαν σε λεπτές τομές με πολωτικό μικροσκόπιο και σε πρόσφατα θραυσμένες επιφάνειες με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL 5600 JSM 20kV με δυνατότητα μικροανάλυσης. Τέλος έγινε προσδιορισμός μικροαπολιθωμάτων.

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Ορυκτολογία-Πετρολογία

Τα δείγματα που μελετήθηκαν χαρακτηρίζονται σαν τόφφοι, τοφφίτες, πηλιτο-ψαμμιτο-μαργαϊκά ιζήματα.

Τα ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα αποτελούνται από θραύσματα γυαλιού συχνά με περλιτική, κισσηρώδη ή θυσανώδη υφή και θραύσματα χαλαζία, σανίδινου, βιοτίτη. Σαν συμπληρωματικά ορυκτά μπορεί να απαντά ζιρκόνιο, λευκόξενος, σιδηροπυρίτης, οξείδια-υδροξείδια του σιδήρου, και σε ορισμένες περιπτώσεις φυλλάρια σερικίτη, καθώς και σφαιροειδή συσσωματώματα αργιλικών ορυκτών.



Σχήμα 1. Θέση, γεωλογικός χάρτης περιοχής Ασπρούλα, Ν. Ροδόπης

Οι τοφφίτες αποτελούνται από υλικό πυροκλαστικής και ιζηματογενούς προέλευσης με το ιζηματογενές να επικρατεί.

Τα πηλιτο-ψαμμιτο-μαργαϊκά ιζήματα είναι συνήθως απολιθωματοφόρα και 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, σε διάφορους ποσοτικούς συνδυασμούς.

4.2 Ορυκτά εξαλλοίωσης

Τα υαλώδη συστατικά των ηφαιστειοκλαστικών της Ασπρούλας είναι εξαλλοιωμένα σε:

- ✓ ζεολίθους (μορντενίτη ή ανάλκιμο),
- ✓ αργιλικά ορυκτά (καολινίτη και μικτές άργιλους Ι-Σ κανονικής διαστρωμάτωσης)
- ✓ ορυκτά του SiO_2 (χαλαζίας και χριστοβαλίτης)

Τα θραύσματα των κρυστάλλων είναι κατά κανόνα υγιή.

Οι ανδεσιτικοί τόφφοι είναι κατά κανόνα ελαφρά εξαλλοιωμένοι σε σμεκτίτη ή παρουσιάζουν κατά μήκος τεκτονικών γραμμών εξαλλοίωση σε λωμοντίτη και σκολεσίτη.

Η ορυκτολογική σύσταση των δακιτικών-ρυοδακιτικών ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων μπορεί να περιγραφεί από τα παρακάτω ορυκτολογικά αθροίσματα:

- ✓ καολινίτης ± χαλαζίας + αλβίτης
- ✓ Μορντενίτης + χαλαζίας + χριστοβαλίτης + αλβίτης ± μικτές άργιλοι Ι-Σ
- ✓ Μικτές αργίλους Ι - Σ ± καολινίτης + αλβίτης + χαλαζίας
- ✓ Ανάλκιμος + χαλαζίας + αλβίτης + ασβεστίτης

Ο μορντενίτης δημιουργείται από την εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού σε πυροκοκλαστικά ροής τα οποία μπορούν να περιέχουν Κ-άστριο σαν προϊόν ατμιδικής κρυστάλλωσης και φλεβίδια οπαλικού πυριτίου (Φωτ. 1, 2). Η ζεολιθοποίηση είναι προχωρημένη, αλλά όχι καθολική. Στην ορυκτολογική σύσταση του πετρώματος μπορεί να συμμετέχουν αργιλικά ορυκτά μικτής ενδοστρωμάτωσης ιλλίτη-σμεκτίτη (Ι-Σ).

Ο ανάλκιμος απαντά σε μεγάλους ιδιόμορφους κρυστάλλους (Φωτ. 3), μαζί με αργιλικά σαν προϊόν εξαλλοίωσης των τόφφων στα κατώτερα.

Τα ορυκτά της ομάδας του πυριτίου αντιπροσωπεύονται από χαλαζία, χριστοβαλίτη.

Τα αργιλικά ορυκτά αποτελούν προϊόντα εξαλλοίωσης των υαλωδών θραυσμάτων και της συνδετικής ύλης και σε ορισμένες περιπτώσεις των αστρίων. Αναπτύσσονται συνήθως στην περιφέρεια των πυροκλαστών ή πληρούν πόρους του πετρώματος. Αναγνωρίστηκε σμηκτίτης, αργιλικά μικτών δομικών μονάδων ιλλίτη / σμεκτίτη κανονικής ενδοστρωμάτωσης, ιλλίτης, καολινίτης και χλωρίτης.

Τα αργιλικά μικτής κανονικής ενδοστρωμάτωσης ορυκτά κυριαρχούν σε όλη την ακολουθία (Σχ. 2) και απαντούν τόσο σαν προϊόντα εξαλλοίωσης των τόφφων όσο και σαν συστατικά των ιζηματογενών πετρωμάτων που παρεμβάλλονται στη σειρά.

Ο καολινίτης συνυπάρχει με χαλαζία και πλαγιόκλαστα και σε ορισμένες περιπτώσεις με αργίλους μικτής ενδοστρωμάτωσης Ι-Σ, (Σχ. 3). Στα εξαλλοιωμένα σε καολινίτη ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα παρατηρείται ισχυρή καολινιτίωση της κύριας μάζας του πετρώματος και στα περιθώρια των πυροκλαστών ανάπτυξη μικροκρυσταλλικού χαλαζία (Φωτ. 4).

Ασβεστίτης μαζί με αργιλικά ορυκτά είναι το συνηθέστερο ορυκτό εξαλλοίωσης των αναλκιμικών τόφφων στους οποίους εμφανίζεται σαν προϊόν εξαλλοίωσης πλαγιοκλάστων και ηφαιστειακού γυαλιού.

Ο αλβίτης αναπτύσσεται σε πόρους σε μικρούς ιδιόμορφους κρυστάλλους (Φωτ. 5).

Οι ανδεσιτικοί εμφανίζουν συνήθως ασθενή εξαλλοίωση σε σμεκτίτη. Κατά μήκος ρηγμάτων μπορεί να απαντά λωμοντίτης και σκολεσίτης (Σχ. 4).

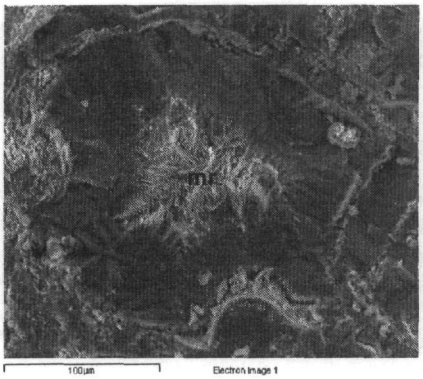
4.3 Κατανομή εξαλλοιώσεων

Όλη σειρά των δακιτικών - ρυοδακιτικών τόφφων είναι έντονα εξαλλοιωμένοι σε αργιλικά ορυκτά ή ζεολίθους. Με βάση τα κύρια ορυκτά εξαλλοίωσης διακρίνουμε δύο τμήματα στους δακιτικούς-ρυοδακιτικούς τόφφους της Ασπρούλας.

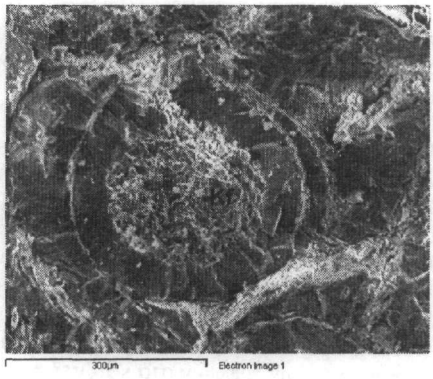
Στο κατώτερο τμήμα τους οι τόφφοι είναι εξαλλοιωμένοι σε αλβίτη ή ανάλκιμο και στο ανώτερο σε καολινίτη ή μορντενίτη.

Ο μορντενίτης στα ανώτερα τμήματα απαντά σε διακριτούς ορίζοντες πάχους μικρότερου των 5 m, σαν προϊόν εξαλλοίωσης γυαλιού πυροκλαστικών ροής (Φωτ. 6).

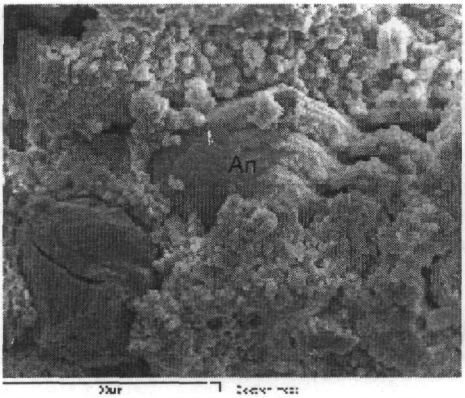
Η διαδοχή των εξαλλοιώσεων των ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων στα ανώτερα τμήματα (μορντενίτη, καολινίτη) υποδηλώνει σημαντική διαφοροποίηση των συνθηκών καθώς ο σχηματισμός μορντενίτη απαιτεί ουδέτερα έως ελαφρά αλκαλικά διαλύματα, ενώ ο σχηματισμός του καολινίτη όξινα. Ο τρόπος ανάπτυξης των εξαλλοιώσεων δείχνει ότι ο σχηματισμός τους ήταν γρήγορος.



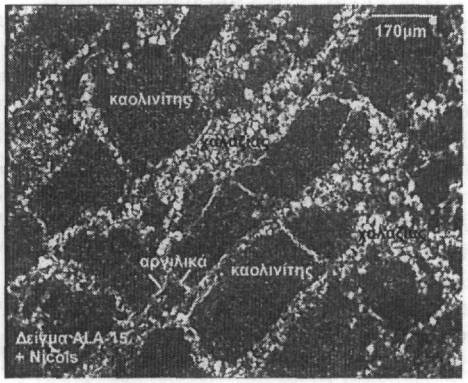
Φωτ. 1: Φωτογραφία SEM, ηφαιστειακό γυαλί εξαλλοιωμένο σε μορντενίτη (mr)



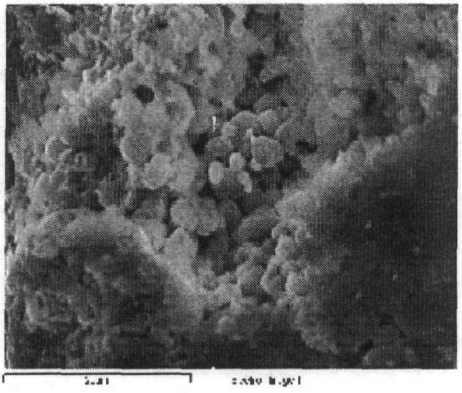
Φωτ. 2: Φωτογραφία SEM, ατμιδική κρυστάλλωση Κ-ούχου αστρίου (Kf), σε πόρους γυαλιού με περλιτική υφή.



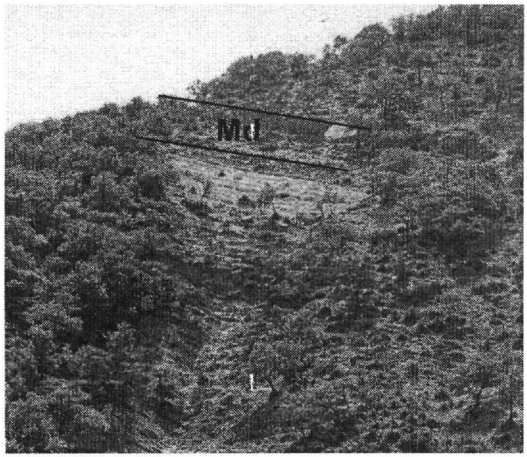
Φωτ. 3: Φωτογραφία SEM, ιδιόμορφοι κρύσταλλοι ανάλκιμου (An), η μικροκρυσταλλική μάζα είναι αργιλικά ορυκτά και χαλαζίας



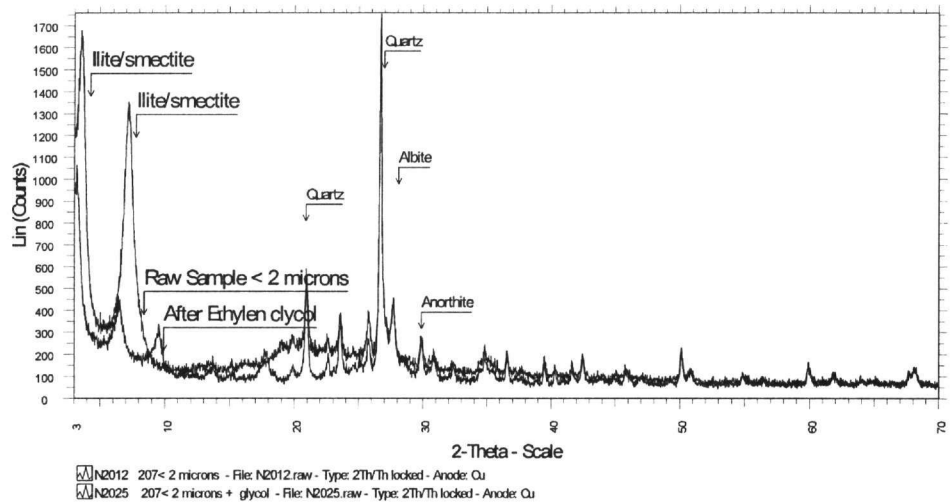
Φωτ. 4: καολινιτιωμένο ηφαιστειοκλαστικό πέτρωμα, (πολωτικό μικροσκόπιο, ⊥ Nicolls)



Φωτ. 5: Φωτογραφία SEM,, σχηματισμός αλβίτη (Ab) σε πόρο ηφαιστειοκλαστικού πετρώματος

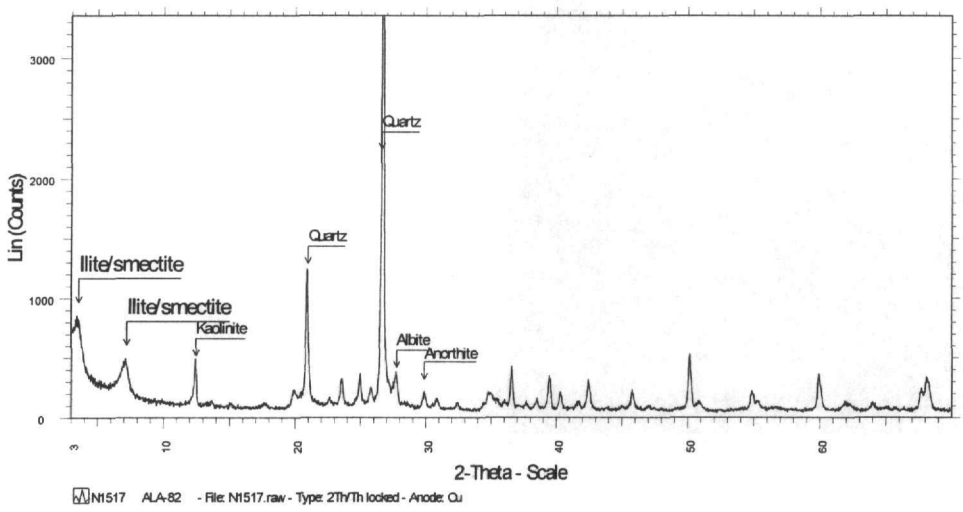


Φωτ 6: Ορίζοντες πυροκλαστικών ροής ε-ξαλλοιωμένων σε μορντενίτη (Md) σε ηφαι-στειοκλαστικά εξαλλοιωμένα σε καολινίτη , Ανώτερα Ασπροούλας



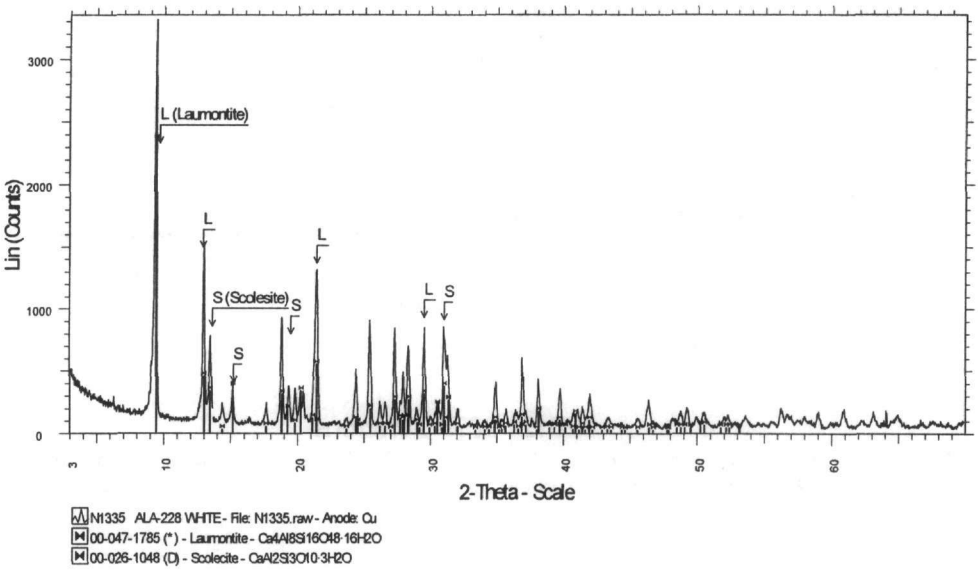
N2012 207< 2 microns

Σχήμα 3: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, κλάσματος <2μ τόφφων εξαλλοιωμένων σε αργιλικά μικτών δομικών μονάδων ιλλίτη-σμεκτίτη. (κλάσμα 2μ φυσικό, μετά από κατεργασία με αιθυλενογλυκόλη).



N1517 ALA-82

Σχήμα 4: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, τόφφων εξαλλοιωμένων σε αργιλικά μικτών δομικών μονάδων Ι-Σ και καολινίτη.



N1335 ALA-228 WHITE

Σχήμα 5: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, σκολεσίτη-λωμοντίτη

5 ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη μικροπανίδα που απαντά στα ιζήματα που εναλλάσσονται με τους τόφφους στην περιοχή της μελέτης συμπεραίνουμε ότι τα ηφαιστειοκλαστικά αποτέθηκαν σε περιβάλλον βαθιάς θάλασσας (>200 m).

Από τον τρόπο που αναπτύσσονται τα δευτερογενή ορυκτά συμπεραίνουμε ότι σχηματίσθηκαν από εξαλλοίωση του ηφαιστειακού γυαλιού.

Όσον αφορά στους καλιούχους αστρίους που απαντούν στα πυροκλαστικά ροής φαίνεται ότι είναι προϊόντα ατμιδικής κρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια της ψύξης τους.

Με βάση την κατανομή των εξαλλοιώσεων φαίνεται ότι ο τρόπος απόθεσης των ηφαιστειοκλαστικών, η θερμοκρασία και η φύση των διαλυμάτων έπαιξαν σημαντικό ρόλο στη δημιουργία των εξαλλοιώσεων στην περιοχή της Ασπρούλας.

Ο σχηματισμός του ανάλκιμου, του καολινίτη και του μορντενίτη απαιτεί διαλύματα διαφορετικής σύστασης τα οποία όπως συμπεραίνουμε από την παρουσία χαλαζία ή χριστοβαλίτη ήταν σε όλες τις περιπτώσεις υπέρκορα ως προς SiO_2 . Ο σχηματισμός του καολινίτη απαιτεί αυξημένη αναλογία ενεργών συγκεντρώσεων Al^{3+}/H^+, ενώ ο σχηματισμός ανάλκιμου και μορντενίτη αυξημένη ενεργή συγκέντρωση Na^+ (Bowers & Burns, 1990)

Ο σχηματισμός του μορντενίτη ελέγχεται κύρια από τις χημικές συνθήκες όπως την ενεργή συγκέντρωση πυριτίου, τον λόγο των αλκαλίων και τη θερμοκρασία, (Seki 1973, Kirov et al 1979).

Η παρουσία οριζόντων πυροκλαστικών ροής εξαλλοιωμένων σε μορντενίτη σε εναλλαγή με καολινιτιωμένα ηφαιστειοκλαστικά, υποδηλώνει γρήγορο σχηματισμό και εναλλαγή στη σύσταση των διαλυμάτων. Η θερμοκρασία έχει παίξει μάλλον σημαντικό ρόλο στην εξαλλοίωση των πυροκλαστικών σε μορντενίτη.

Ο μορντενίτης είναι σταθερός σε ευρύ πλαίσιο θερμοκρασιών (41-84°C σε πεδία διαγένεσης ενταφιασμού, 60-230° C σε γεωθερμικά πεδία, (Iizima & Ogihara 1995, Seki 1973, Kristmannsdottir and Tomasson 1978, Bergar and Keith, 1995) και συνυπάρχει με χριστοβαλίτη επειδή τα διαλύματα από τα οποία δημιουργείται είναι υπέρκορα σε SiO_2, (Hay, 1966).

Η θερμοκρασία θεωρείται σημαντικός παράγοντας ζεολιθοποίησης των πυροκλαστικών ροής στο χώρο της Ροδόπης στη Βουλγαρία, προτείνεται μάλιστα και γενετικό μοντέλο το «γεωαυτόκλειστο» από τους Aleksiev & Djourova (1975) και Aleksiev et al (1997). Η ύπαρξη τέτοιου μοντέλου στη φύση αμφισβητείται έντονα (Hall 2000), ο ρόλος όμως της θερμοκρασίας και κύρια ο ρυθμός ψύξης των ιγκνιμβριτών θεωρείται σημαντική παράμετρος στη ζεολιθοποίηση.

Επειδή σε όλη την ακολουθία, τόσο στα ηφαιστειοκλαστικά όσο και στα ιζήματα απαντούν μικτές άργιλοι Ι-Σ κανονικής ενδοστρωμάτωσης , θεωρούμε ότι κατά την εξαλλοίωση η θερμοκρασία ήταν μεγαλύτερη των 90°, (Velde & Iizima, 1988).

Ο ανάλκιμος μπορεί να αποτελεί προϊόν μετατροπής προϋπάρχοντος μορντενίτη λόγω ενταφιασμού σε μεγαλύτερα βάθη ή ή δημιουργία του να είναι πρωταρχική και να οφείλεται στη φύση των διαλυμάτων. Σε ορισμένα διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, διαπιστώσαμε συνύπαρξη μορντενίτη / ανάλκιμου γεγονός που θα μπορούσε να ενισχύσει την πρώτη άποψη. Όμως σχέσεις μετατροπής δεν έχουμε ακόμη διαπιστώσει στο μικροσκόπιο.

Σε περιβάλλοντα διαγένεσης ενταφιασμού ο ανάλκιμος, είναι σταθερός σε θερμοκρασίες, 84-123° και ο σχηματισμός αλβίτη στα ίδια περιβάλλοντα υποδηλώνει θερμοκρασίες >123°(Iizima, 1995). Οι διάφορες παραγενέσεις θα πρέπει να σχηματίσθηκαν σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 90 στα ανώτερα στρώματα και των 120°C, στα κατώτερα στρώματα.

Στις περισσότερες λεκάνες της Θράκης οι τριτογενείς τόφφοι (Πετρωτά, Πεντάλοφος, Μεταξάδες, Λευκίμη, Φέρες, Σκάλωμα), είναι εξαλλοιωμένοι σε ζεολίθους της ομάδας του ευλανδίτη με κύριο ανταλλάξιμο κατιόν το ασβέστιο, (Κοσιάρης κ.α. 1987, Μάραντος κ.α. 1989, Tsirambides et al 1989, Tsolis-Katagas and Katagas 1990, Kirov et al 1990, Skarpelis et al 1993, Tsirambides et al 1993, Μάραντος & Περδικάτσης 1994, Marantos et al 1997, Stamatakis et al 1997, Kassoli-Fournaraki et al 2000, Μάραντος κ.α. 2000, Perraki and Orfanoudaki 2004, Μάραντος 2004). Μαζί με τον "ευλανδίτη" μπορεί κατά θέσεις να συνυπάρχει μορντενίτης ο οποίος από τον τρόπο ανάπτυξης φαίνεται ότι σχηματίσθηκε μετά τον ευλανδίτη (Μάραντος, 2004). Η εξαλλοίωση του γυαλιού απευθείας σε μορντενίτη σε ορίζοντες πυροκλαστικών της Ασπρούλας, είναι ένα ενδιαφέρον γεγονός το οποίο παρατηρείται και σε ορίζοντες πυροκλαστικών ροής στη λεκάνη των Φερών και αποδίδεται στις υψηλότερες θερμοκρασίες που επικρατούσαν κατά την εξαλλοίωση και στη σύσταση των διαλυμάτων των πόρων, (Μάραντος 2004), τα οποία στη συγκεκριμένη περίπτωση είχαν υψη-

λή αναλογία ενεργών συγκεντρώσεων $Na+/Ca^{2+}+K^{+}$ ευνοώντας το σχηματισμό μορντενίτη και ανάλκιμου (Hawkins 1981, Bowers and Burns, 1990).

Με βάση τα παραπάνω φαίνεται ότι ο τρόπος απόθεσης των ηφαιστειοκλαστικών, η θερμοκρασία και η φύση των διαλυμάτων έπαιξαν σημαντικό ρόλο στη δημιουργία των εξαλλοιώσεων στην περιοχή της Ασπρούλας.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς ευχαριστούν τον ομότιμο καθηγητή του Πανεπιστήμιου των Τιράνων Dr Vangeli Kici για τους προσδιορισμούς της μικροπανίδας. Τα εποικοδομητικά σχόλια δύο ανώνυμων αξιολογητών, συνέβαλλαν στη βελτίωση του κειμένου.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Κοσιάρης Γ., Καραντάση Σ., Γρηγοριάδης Γ. (1987): Εμφανίσεις ζεολίθων στη Δ. Θράκη. Έκθεση ΙΓΜΕ, 37 σελ

Κωνσταντινίδης Δ., Κατιρτζόγλου Κ., Μιχαήλ Κ., Δημητριάδης Α., Αγγελόπουλος Α., Κωνσταντινίδου Ε., 1983: Μεταλλογενετικός χάρτης του νομού Έβρου. Έκθεση Ι.Γ.Μ.Ε..

Μάραντος Ι., 2004: Μελέτη εξαλλοιώσεων τριτογενών ηφαιστιτων λεκάνης Φερών ν. Έβρου, με έμφαση στη γένεση των ζεολίθων και των πιθανών εφαρμογών τους. Διδ. Διατρ., Τμήμα Μ.Ο.Π., Πολυτεχνείο Κρήτης, 264σ

Μάραντος Ι., Κοσιάρης Γ. , Περδικάτσης Β., Καραντάση Σ. , 2000: Κοιτασματολογικη Μελέτη Ζεολιθικών Τόφφων Περιοχής Σκαλώματος Ν. Ροδόπης. ΙΓΜΕ, σε Τελική Έκθεση Έργου ΒΚΠΣ 9831531, "Έρευνα αξιοποίησης ζεολίθων Ν. Ροδόπης".

Μιχαήλ Κ., Παπαδόπουλος Π., 1994: Κοιτασματολογική έρευνα στην ευρύτερη περιοχή Κώνου (Περιοχές Ν. Σάντα, Σκάλωμα, Αγρα, Σκιάδα). Εκθεση ΙΓΜΕ.

Aleksiev B. and E.G. Djurova, 1975: On the origin of zeolite rocks. Compt. rend Acad Bulgar. Sci. 28, 517-520

Aleksiev B., Djourova E., Milakovska-Vergilova Z., 1997: Geology of the Oligocene Zeolitic Rocks in NE Rhodopes, Bulgaria: A Review and New Data. In Natutal Zeolites-Sofia '95, Kirov G., L. Filizova & O Petrov, 249-262.

Bergar K. E. and Keith T. E. C, 1995: Calcium zeolites in rhyolitic drill cores from Yellowstone National Park, Wyoming. In D.W. Ming and F.A. Mumpton (eds): ,Natural zeolites 93, pp 69-86.

Bowers T. S., Burns R. G., 1990: Activity diagrams for clinoptilolite: Succeptibility of this zeolite to futher diagenetic reactions. Amer. Mineral., 75, 601-619.

Hall A., 2000: Large eruption and large zeolite deposits. In: Colella C. & Mumpton F.A., (Eds): Natural Zeolites for the Third Millennium,, 161-175.

Hawkins, D.B. 1981: Kinetics of glass dissolution and zeolite formation under hydrothermal conitions. Clays Clay Miner. 29, 331-340.

Hay R.L. (1966): Zeolite and zeolite reactions in sedimentary rocks. Geol. Soc. Amer. Spec. paper, 85, 130pp.

Iizima A. and Ogihara S., 1995: Temperature-time relationships of zeolite reactions during burial diagenesis in marine sequences. Natural Zeolites '93, D.W.Ming and F.A.Mumpton Eds, 115-123.

Kassoli-Fournaraki A., Stamatakis M., Hall A., Filippidis A., Michailidis K., Tsirambides A., and Koutles Th., 2000: The Ca-rich clinoptilolite deposit of Pentalofos, Thrace, Greece. In Natural zeolite for the third millenium, C. Collela and F.A. Mumpton eds, 193-202.

Kirov G., Fillipides A., Tsirambides A., Tzvetanov R., Kassoli-Fournaraki A. (1990): Zeolite bearing rocks in Petrota area (Eastern Rhodope Massif, Greece). Geologica Rhodopica,(Univ. Thessaloniki) ,Vol. 2, 500-511

Kirov G.N., Pechigargov V. and Landzheva E., 1979: Experimental crystallization of volcanic glasses in a thermal gradient field. Chemical Geology, 26, 17-28.

Kristmannsdottir H., Tomasson J., 1978: zeolites in geothermal areas Iceland. In: Sand L.B., Mumpton F.A. (eds), Natural zeolites. Pergamon, 227-284

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. Natural zeolites- Sofia Zeolite Meeting '95, Kirov G.L.,Filizova & O. Petrov 9eds), p.276-281.

Marantos I, Kosharis G, Perdikatsis V., Karantassi S., Economou G., 2002: Zeolitic alteration tuffs in the skaloma - Darmeni - Nikites - Nea Santa area, Komotini tertiary basin, Thrace, N.E. Greece. Zeolite '02, 6th Int. Conf. Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, P. Misaelilides Ed., p. 220.

Moore, D.M. & Reynolds R.C, 1997: X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2nd edition. Oxford Univ. Press, Oxford, 307 p.

Papanikolaou D., and Panagopoulos, A., 1981: On the structurale style of Southern Rhodope, Greece. Geol. Balc. 11.3, 13 -22.
Perraki Th., Kakali G., and Kontoleon F. 2003: The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement. Microporous Mesoporous materials, 61, 205-212
Seki Y., 1973: Ionic substitution and stability of mordenite, Journal Geol. Soc. Japan, 79, 10, 669-676
Skarpelis N., Marantos I., Christidis G., 1993: Zeolites in Oligocene volcanic rocks, Dadia-Lefkimi area, Thrace, Northern Greece: Mineralogy and cation exchange properties. Bull. Geol. Soc. Greece, 28, 2, 305-315
Stamatakis M., Hall A., Hein J.R., 1997: The zeolite deposits of Greece. Mineralium Deposita 31, 6, 473-481
Tsirambides A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A. (1993): Zeolitic alteration of Eocene volcaniclastic sediments at Metaxades area, Thrace, Greece. Applied Clay Science, 7, 509-526
Tsirambides A., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A., Soldatos K., 1989: Preliminary results on clinoptilolite - containing volcaniclastic sediments from Metaxades area, NE Greece. Bull. Geol. Soc. Greece, 23, 2, 451-460.
Tsolis-Katagas P., Katagas C., 1990: Zeolitic diagenesis of Oligocene pyroclastic rocks of the Metaxades area, Thrace, Greece. Min Mag., 54, 95-103.
Velde B., and Iijima A., 1988: comparison of clay and zeolite mineral occurrences in Neogene age sediments from several deep wells. Clay and Clay Minerals, 36, 4, 337-342.
Zachos, S., and Dimadis E , 1983: The geotectonic position of the Skaloti - Echinos granite and its relation-ship to the metamorphic formation of GreeK Western and Central Rhodope. Geol. Balcan., 13.5, 17-24.

ABSTRACT

PRELIMINARY STUDY OF ALTERED TERTIARY VOLCANICLASTIC ROCKS IN THE AREA OF ASPROULA, NEA SANTA, RODOPI PERFECTURE, THRACE , NE GREECE

Marantos I.[1], Koshiaris G.[1], Karantassi S.[1], Perdikatsis V.[2], and Christidis G.[2]
[1] *I.G.M.E., Messogion Str. 70, 115 27, Athens*
[2] *Technical University of Crete, Dept of Mineral Resources Engineering, 73100, Chania*

The area of Asproula is part of the Tertiary volcanosedimentary basin of Komotini, West Thrace. The geological structure of the area comprises metamorphic rocks of the Rhodope zone and Tertiary volcano-sedimentary rocks. The Tertiary sequence consists of three units: a) the lower unit, in contact with metamorphic rocks comprises sandstones-siltstones b) a unit, which comprises andesitic tuffs and c) a highe:' unit consisting of dacitic-rhyodacitic volcaniclastics alternated with tuffites, siltstones, sandstones and marls forming a sequence about 150m thick.
The acid volcaniclastics have been altered to clay minerals (mixed layer I-S, kaolinite,), analcime, albite, and mordenite. The andesitic tuffs are slightly altered to smectite. Moreover in the andesitic tuffs laumontite and scolecite have formed along faults . According to the distribution of characteristic alteration minerals a zonation of alteration has been distinguished. Hence, the lower part of dacitic-ryodacitic tuffs has been altered to analcime + mixed layer I-S + quartz or albite + I-S + quartz, whereas in the upper part the volcaniclastics have been altered to kaolinite or mordenite. In the upper part of the dacitic-rhyodacitic sequence mordenite occurs in distinct thin pyroclastic flows (<5m thickness). The mode of succession of the mordenitic-kaolinitic alteration in the upper parts of the volcaniclastic sequence suggests rapid change in the chemistry of the mineral forming fluids. It is possible that temperature controlled the formation of mordenite. The presence of R1 ordered mixed layer I-S throughout the stratigraphic sequence suggests that the temperature during alteration exceeded 90° C. Moreover, the appearance of neo-formed albite in the lower part of the succession suggests that the temperature during alteration exceeded 120° C, in the lower parts of the formation.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΥΚΤΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΘΕΣΗΣ (XRD-PSD)

Σ. Παπαζησίμου και Σ. Καλαϊτζίδης
Τομέας Ορυκτών Πρώτων Υλών, Τμήμα Γεωλογίας, Παν/μιο Πατρών, 26500 Ρίο-Πάτρα, S.Papazisimou@upatras.gr, S.Kalaitzidis@upatras.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία αναλύθηκαν ορυκτολογικά 30 ξηρά δείγματα λιγνίτη από λιγνιτοφόρες περιοχές της δυτικής Πελοποννήσου (κοίτασμα Μαγούλας, εμφανίσεις στις Τρύπες, τον Κουμουθέκρα και την Κυπαρισσία). Χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου Enraf-Nonius PSD 120 (Position Sensitive Detector). Το είδος και η γεωμετρία του ανιχνευτή επέτρεψαν τη λήψη ακτινογραφημάτων σε ψηφιακή μορφή και σε πολύ μικρό χρόνο (5 min) χωρίς σχετικά υψηλό 'θόρυβο' από το οργανικό υλικό. Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών έγινε με επεξεργασία των ακτινογραφημάτων στον Η/Υ με χρήση του λογισμικού GUFI5 της εταιρίας Enraf-Nonius και σύγκρισή τους με ακτινογραφήματα καθαρών φάσεων ορυκτών.

Διαπιστώθηκε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό (κ.β. και επί ξηρού) του κρυσταλλικού μέρους των λιγνιτών που μελετήθηκαν συνίσταται κυρίως από κλαστικά ορυκτά (αργιλικά και ειδικότερα ενδοστρωματωμένο ιλλίτη/σμεκτίτη, μοσχοβίτη, χαλαζία, άστριους). Στους λιγνίτες από το κοίτασμα της Μαγούλας τα αργιλικά ορυκτά παρουσιάζουν τιμές 9-30%. Με μικρότερα ποσοστά συμμετέχει ο μοσχοβίτης (4-9%) και ακόμα μικρότερα ο χαλαζίας (έως 2%) και οι Κ-άστριοι (έως 2%). Από τα αυθιγενή ορυκτά διαπιστώθηκε γύψος (έως 8%). Το οργανικό υλικό παρουσιάζει περιεκτικότητες μεταξύ 53% και 89%.

Για τα περισσότερα δείγματα λιγνίτη οι ποσοστιαίες κ.β. τιμές του ανόργανου μέρους, όπως υπολογίστηκαν από το XRD παρουσιάζουν υψηλό συντελεστή συσχέτισης (>0,85) με τις αντίστοιχες ποσοστιαίες κ.β. τιμές τέφρας των 750°C. Δείγματα, τα οποία παρουσιάζουν χαμηλό συντελεστή συσχέτισης (<0,65), πιθανόν να περιέχουν ορυκτά με μικρό μέγεθος κρυστάλλων ή/και περισσότερο υπιδιόμορφη ανάπτυξη.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτινών Χ (XRD) χρησιμοποιείται ως εργαλείο για την αναγνώριση των ορυκτών από πολύ παλιά. Ειδικότερα για τη μελέτη των περιεχόμενων ορυκτών στους γαιάνθρακες η εφαρμογή της στηρίχθηκε για πολλά χρόνια σε δείγματα τέφρας, τα οποία προέρχονταν από χαμηλής θερμοκρασίας οξείδωση και άλλες παρόμοιες τεχνικές (π.χ. Gluskoter 1965, Ward 1974). Παραδοσιακά η περιθλασιμετρία θεωρείται ότι έχει περιορισμένη αξία όσον αφορά στην ποσοτικοποίηση των διαφόρων φάσεων σε ένα δείγμα εξ αιτίας φαινομένων όπως: διαφορές στην κρυσταλλικότητα των ορυκτών, προσανατολισμός κόκκων στο δείγμα κατά την τοποθέτησή του στον υποδοχέα του περιθλασίμετρου, διαφορετική ικανότητα απορρόφησης των ακτινών Χ από κάθε ορυκτό. Παρόλα αυτά αρκετές μέθοδοι έχουν προταθεί για τον ποσοτικό προσδιορισμό ορυκτών φάσεων από ακτινογραφήματα. Αν και οι περισσότερες είναι ημι-ποσοτικές, αρκετές βρίσκουν εφαρμογή και σε δείγματα γαιανθράκων (Rao & Gluskoter 1973, Ward 1977, 1978, 1989, Renton 1986).

Το πλήρες ακτινογράφημα ενός δείγματος παρέχει σαφώς περισσότερες πληροφορίες για την ποσότητα των ορυκτών φάσεων που υπάρχουν σε αυτό σε σύγκριση με τις ποσότητες που προσδιορίζονται με χρήση μόνο κάποιων κύριων κορυφών του ακτινογραφήματος για το κάθε ορυκτό. Ο Rietveld (1969) ανέπτυξε μία μέθοδο, με την οποία μπορεί να προσδιοριστεί η ένταση ανάκλασης σε οποιαδήποτε γωνία 2θ για ένα ορυκτό παρέχοντας ταυτόχρονα πληροφορίες για το πώς μπορεί

να εξομαλυνθεί η κρυσταλλική του δομή και άλλες βασικές παραμέτρους. Αρκετοί ερευνητές (Taylor 1991, Taylor & Matoulis 1991, Bish & Post 1993) χρησιμοποίησαν την παραπάνω μέθοδο για να προσδιορίσουν ποσοτικά τα ορυκτά σε διάφορα μίγματα. Αλλά και στους γαιάνθρακες η χρήση λογισμικών βασισμένων στην παραπάνω μέθοδο επέτρεψε τον ποσοτικό προσδιορισμό των περιεχομένων ορυκτών. Αυτοί οι ποσοτικοί προσδιορισμοί όμως, όπως πραγματοποιούνται στους γαιάνθρακες, απαιτούν την αφαίρεση της επίδρασης του οργανικού υλικού από το ακτινογράφημα του δείγματος. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα τον προσδιορισμό των περιεκτικοτήτων των ορυκτών ενός δείγματος γαιάνθρακα επί του συνόλου των κρυσταλλικών φάσεων που αναγνωρίζονται σε αυτό (Ward et al. 1999, 2001) και όχι επί του συνόλου του δείγματος.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η μεθοδολογία ποσοτικοποίησης των ορυκτών φάσεων σε δείγματα λιγνίτη από λιγνιτοφόρες περιοχές της δυτικής Πελοποννήσου (κοίτασμα Μαγούλας, εμφανίσεις στις Τρύπες, τον Κουμουθέκρα και την Κυπαρισσία).

2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ

Τα περιθώρια των Νεογενών λεκανών Πύργου, Ζαχάρως και Κυπαρισσίας στη δυτική Πελοπόννησο (Σχ. 1), αποτελούνται από πετρώματα των ζωνών Πίνδου, Τρίπολης και Ιόνιας (Aubouin 1959, Aubouin & Dercourt 1962, Richter 1976, Fleury et al. 1981, Jacobshagen 1986, Degnan & Robertson 1998).

Το λιγνιτικό κοίτασμα της Μαγούλας (12,4 Mt) εντοπίζεται στο ανατολικό τμήμα της λεκάνης του Πύργου, 12 km ΒΑ της πόλης του Πύργου (Βάγιας 1994). Οι Νεογενείς σχηματισμοί, οι οποίοι εξαπλώνονται στη λεκάνη ανήκουν στο Ανώτερο Πλειόκαινο έως Πλειστόκαινο και συνίστανται από άμμους, ιλύες, αργίλους, λιγνίτες και ψαμμίτες (Hageman 1977, Frydas 1987, Kamberis et al. 1992, Tsaila-Monopolis et al. 1993). Στη λεκάνη της Ζαχάρως δύο λιγνιτικές εμφανίσεις εντοπίζονται σε δύο μικρά ορυχεία κοντά στα χωριά Τρύπες και Κουμουθέκρας με πάχος 1 m και 2 m, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τους Streif et al. (1982) τα Νεογενή ιζήματα της λεκάνης της Ζαχάρως έχουν αποτεθεί κατά το Άνω Πλειόκαινο και αποτελούνται από εναλλαγές άμμων, αργίλων, αμμούχων αργίλων ή αργιλούχων άμμων. Στη λεκάνη της Κυπαρισσίας μελετήθηκε μία λιγνιτική εμφάνιση πάχους 1 m, 2,5 km ΒΑ της ομώνυμης πόλης. Τα ιζήματα που εξαπλώνονται στη λεκάνη είναι Πλειοκαινικής/Πλειστοκαινικής ηλικίας και αποτελούνται από κροκαλοπαγή, ψαμμίτες, μάργες, άμμους και ερυθρές αργίλους (Μητρόπουλος κ.ά. 1979).

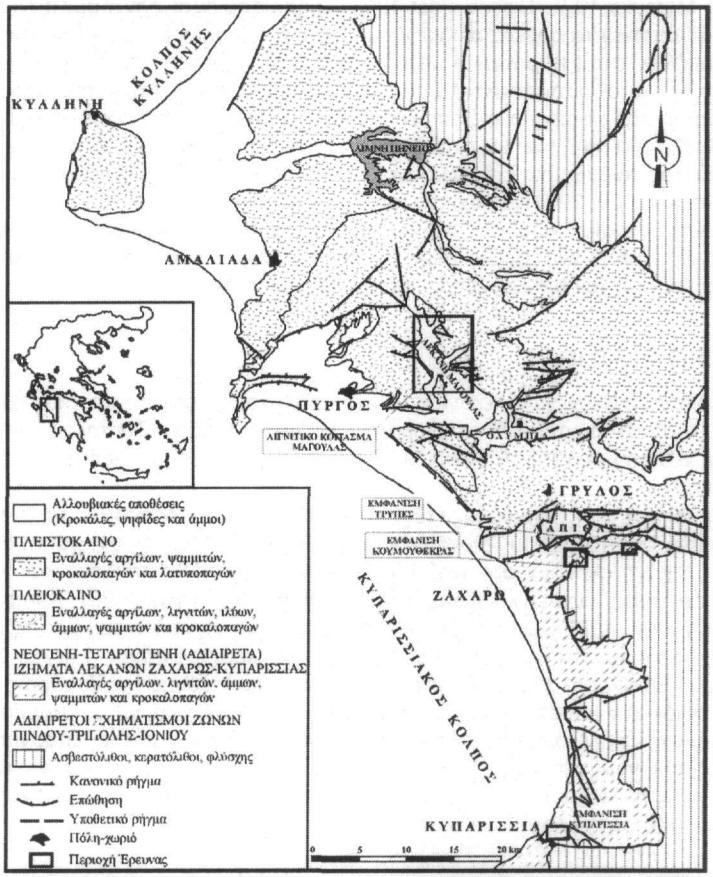
3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Δειγματοληψία

Συνολικά 22 δείγματα λιγνίτη από το κοίτασμα της Μαγούλας επιλέχθηκαν από πυρήνες γεωτρήσεων, που διατέθηκαν από το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (Ι.Γ.Μ.Ε.). Το κάθε δείγμα αντιπροσωπεύει ένα στρώμα λιγνίτη πάχους έως 2,5 m. Οκτώ συνολικά δείγματα λιγνίτη από τις εμφανίσεις στις Τρύπες (2 δείγματα), τον Κουμουθέκρα (3 δείγματα) και την Κυπαρισσία (3 δείγματα) συλλέχθηκαν με τη μέθοδο 'κατ' αύλακα', όπως αυτή περιγράφεται από τον Thomas (1992). Το πάχος του κάθε δείγματος δεν ξεπερνά τα 20 cm. Η περιγραφή των λιθοτύπων των δειγμάτων λιγνίτη έγινε σύμφωνα με την ονοματολογία της I.C.C.P. (1993). Όλα τα δείγματα ανήκουν στην κατηγορία τοι· λιγνίτη matrix λιθότυπου.

3.2 Προσεγγιστική και Άμεση ανάλυση

Τα δείγματα ξηράθηκαν στους 105°C μέχρι σταθερού βάρους. Η περιεκτικότητα σε τέφρα προσδιορίστηκε μετά από καύση ελεύθερου υγρασίας κονιοποιημένου λιγνίτη στους 750±5°C για 4 h σε ηλεκτρικό φούρνο τύπου Raypa HM9, στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτών Πρώτων Υλών του Τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Πατρών. Οι περιεκτικότητες σε C, H, N και S των ξηρών δειγμάτων λιγνίτη προσδιορίστηκαν στο Εργαστήριο Ενόργανης Ανάλυσης της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Πατρών, με χρήση αυτόματου αναλυτή Carlo Erba. Η περιεκτικότητα σε οξυγόνο κάθε δείγματος υπολογίστηκε έμμεσα αφαιρώντας από το εκατό το άθροισμα των περιεκτικοτήτων: C, H, N και S και τέφρας επί ξηρού. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίν. 1.



Σχήμα 1. Συνοπτικός σχηματικός γεωλογικός χάρτης Δ. Πελοποννήσου (από Καμπέρη, 1987, τροποποιημένος)

3.3 Ορυκτολογικοί προσδιορισμοί-Πειραματικό μέρος

Οι ορυκτολογικοί προσδιορισμοί πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Ορυκτολογίας του Μουσείου Φυσικής Ιστορίας του Λονδίνου (Natural History Museum of London) Τα αποξηραμένα δείγματα λιγνίτη (Ø <37 μm) αναλύθηκαν με τη βοήθεια περιθλασίμετρου ακτίνων Χ τύπου Enraf-Nonius PSD 120. Η συσκευή αυτή είναι εξοπλισμένη με σταθερό κατακόρυφο ανιχνευτή χωρικής ευαισθησίας (4096 καναλιών), κυρτωμένο σε τόξο 120° (Position Sensitive Detector). Η δυνατότητα ανίχνευσης γωνίας 2θ φτάνει έως 120° (ανά 0,03°), ενώ χρησιμοποιείται μονοχρωμάτορας ^{111}Ge, ώστε να συλλέγεται ακτινοβολία CuKα$_1$ στα 45 kV και 45 mA. Οριζόντιες και κατακόρυφες σχισμές μεταξύ του μονοχρωμάτορα και του δείγματος περιορίζουν την ακτίνα σε επιφάνεια 0,24 mm×5,0 mm και έτσι η ακτινοβολούμενη περιοχή στον υποδοχέα του δείγματος παραμένει σταθερή (Cressey & Schofield 1995, Batchelder & Cressey 1998).

Το κονιοποιημένο δείγμα αρχικά τοποθετήθηκε σε κυκλικό υποδοχέα διαμέτρου 15 mm και βάθους 1 mm και λήφθηκαν όλα τα μέτρα ώστε να εμποδιστεί ο προσανατολισμός πεπλατυσμένων κόκκων παράλληλα με την επιφάνεια του δείγματος, οι κόκκοι του δείγματος ουσιαστικά διευθετήθηκαν με την οξεία στενή άκρη μιας μικρής ατσάλινης σπάτουλας, μέχρις ότου επιτευχθεί μια επίπεδη και ομοιόμορφη επιφάνεια. Κατόπιν ο υποδοχέας τοποθετήθηκε στο όργανο σε ειδική οριζόντια βάση. Η θέση ακτίνας-δείγματος-ανιχνευτή είναι σταθερή και σε επίπεδο κάθετο στην επιφάνεια του δείγματος, ενώ οι μετρήσεις λήφθηκαν με σταθερή γωνία πρόσπτωσης της ακτίνας 5° και χρόνο ακτινοβολίας 5 min (Batchelder & Cressey, 1998). Το δείγμα περιστρέφονταν κάθετα στην επιφάνειά του

Πίνακας 1. Περιεκτικότητες τέφρας και C, H, N, O, S στα δείγματα που μελετήθηκαν (επί ξηρού).

ΠΕΡΙΟΧΗ	ΔΕΙΓΜΑ	Τέφρα (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
ΜΑΓΟΥΛΑ	S7	17,9	48,1	4,3	2,9	2,8	24,0
	S9	22,5	46,3	4,2	1,3	4,0	21,7
	S11	25,3	41,4	3,5	1,0	3,7	25,1
	S15	18,8	55,2	5,6	9,2	3,0	8,3
	S17	33,0	31,2	2,8	0,9	3,9	28,1
	S19	21,9	38,1	3,2	0,7	5,3	30,8
	S24	21,5	42,0	3,5	1,4	3,9	27,7
	S25	16,7	45,1	3,7	1,1	4,0	29,4
	S34	30,5	34,6	3,9	5,5	2,7	22,9
	S36	25,0	47,7	4,6	7,3	3,1	12,2
	S38	11,2	51,7	4,1	1,6	3,0	28,4
	S42	28,5	33,4	2,8	0,8	3,3	31,2
	S51	34,1	30,4	3,0	1,0	4,0	27,5
	S55	17,7	46,8	4,4	1,9	3,7	25,6
	S56	27,2	38,5	3,6	1,3	4,5	24,9
	S57	33,9	35,1	3,5	2,2	2,9	22,5
	S58	36,0	35,3	4,4	7,7	2,5	14,1
	S61	22,8	41,5	3,6	1,0	3,5	27,6
	S65	24,0	40,7	3,8	2,0	4,0	25,6
	S67	31,1	42,9	4,7	6,5	3,0	11,9
	S71	17,8	50,6	4,7	3,0	3,6	20,3
	S75	28,3	43,1	4,2	3,5	3,5	17,4
ΤΡΥΠΕΣ	S77	25,7	53,2	3,7	1,5	1,0	14,9
	S78	14,5	48,5	4,7	8,3	0,7	23,3
ΚΟΥΜΟΥΘΕΚΡΑΣ	S81	37,8	39,1	3,3	1,5	1,1	17,1
	S82	39,3	44,9	4,6	8,1	0,8	2,5
	S84	37,3	32,3	2,5	1,0	1,9	25,0
ΚΥΠΑΡΙΣΣΙΑ	S90	27,2	47,8	3,1	1,4	2,4	18,2
	S93	11,5	59,1	3,6	1,3	3,1	21,4
	S95	16,0	54,0	3,5	1,5	3,5	21,5

Το είδος και η γεωμετρία του ανιχνευτή επέτρεψαν τη λήψη ακτινογραφημάτων σε ψηφιακή μορφή και σε πολύ μικρό χρόνο (5 min) χωρίς σχετικά υψηλό 'θόρυβο' από το οργανικό υλικό. Παράλληλα από τις συλλογές του Μουσείου Φυσικής Ιστορίας του Λονδίνου, αναλύθηκε και μία σειρά διαφόρων πρότυπων δειγμάτων καθαρών ορυκτών, που συνήθως απαντώνται στους γαιάνθρακες, ώστε τα ακτινογραφήματά τους να συγκριθούν με αυτά των λιγνιτικών δειγμάτων. Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών έγινε με επεξεργασία των ακτινογραφημάτων στον Η/Υ με χρήση του λογισμικού GUFI5 της εταιρίας Enraf-Nonius.

Η μέθοδος, που εφαρμόστηκε στην παρούσα εργασία, βασίστηκε στη μέθοδο των Batchelder & Cressey (1998), η οποία έχει εφαρμοστεί σε δείγματα μόνο με ανόργανες φάσεις και περιλαμβάνει σύγκριση του ακτινογραφήματος του δείγματος με αυτά πρότυπων δειγμάτων ορυκτών.

Όπως έχει αναφερθεί, η προετοιμασία των δειγμάτων για εξέτασή τους με το περιθλασίμετρο σταθερής θέσης ανιχνευτή είναι τέτοια, ώστε να αποφεύγεται σε πάρα πολύ μεγάλο βαθμό ο προσανατολισμός των κόκκων, ο οποίος θα είχε ως αποτέλεσμα την ενίσχυση συγκεκριμένων ανακλάσεων από τα εξεταζόμενα ορυκτά και τον υπολογισμό πλασματικού ποσοστού συμμετοχής στο δείγμα. Επίσης, καθίσταται πιο εύκολη και η αναγνώριση δευτερευόντων ορυκτών, καθώς αποφεύγονται στο μέγιστο δυνατό επικαλύψεις κορυφών.

Χαρακτηριστικό όλων των ακτινογραφημάτων που μελετήθηκαν είναι ο σχετικά 'χαμηλός θόρυβος' από το οργανικό υλικό. Ειδικότερα για το διάστημα 2θ 10-30°, οι τιμές υψηλής έντασης ανάκλασης του οργανικού υλικού (που συνήθως είναι αυξημένες με χρήση άλλων τύπων γωνιομέτρων) είναι χαμηλές. Επιπλέον τα αργιλικά ορυκτά δίνουν υψηλότερες τιμές έντασης ανάκλασης στο διάστημα 2θ 5-8° γεγονός, που επιτρέπει την πιο εύκολη αναγνώρισή τους. Το συγκεκριμένο περιθλασίμετρο ήταν πλαισιωμένο με κατάλληλο λογισμικό (Enraf Nonious-Gufi5), που παρέσχε τη δυνατότητα ποσοτικοποίησης των κυρίων και δευτερευουσών ορυκτών κρυσταλλικών φάσεων, καθώς και

του οργανικού υλικού. Η διαδικασία, που ακολουθήθηκε για την ποσοτικοποίηση, εφαρμόζεται για πρώτη φορά σε δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα οργανικού υλικού, όπως είναι οι λιγνίτες, και περιγράφεται παρακάτω.

Όπως είναι γνωστό, η ένταση περίθλασης από τα επίπεδα *hkl* σε ένα μονοφασικό δείγμα, το οποίο εξετάζεται στο γωνιόμετρο δίνεται από τη σχέση:

$$I_{hkl} = \left(\frac{I_o kmLp}{\mu} \right) F_{hkl}^2 V$$

όπου I_o: ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας, k: πειραματική σταθερά, m: πολλαπλότητα, Lp: συντελεστής πόλωσης Lorentz, μ: συντελεστής γραμμικής απορρόφησης, F_{hkl}: παράγοντας δομής και V: όγκος κρυστάλλων που περιθλασιμετράται. Η ίδια ορυκτολογική φάση σε ένα πολυφασικό μείγμα θα παρουσιάζει ένταση περίθλασης:

$$I_{hkl}^A = \left(\frac{I_o kmLp}{\mu'} \right) F_{hkl}^2 V^A$$

όπου μ': συντελεστής γραμμικής απορρόφησης όλου του δείγματος, και V^A: όγκος κρυστάλλων της φάσης που περιθλασιμετράται ως μέρος του συνολικού όγκου του δείγματος. Για δείγματα, στα οποία τα συστατικά ορυκτά παρουσιάζουν παρόμοιους συντελεστές γραμμικής απορρόφησης, η ένταση περίθλασης ενός ορυκτού θεωρείται ανάλογη του όγκου αυτού του ορυκτού στο δείγμα (Cressey & Schofield, 1995). Στην περίπτωση όμως που οι συντελεστές γραμμικής απορρόφησης των συστατικών ορυκτών του δείγματος δεν είναι παραπλήσιοι, τότε απαιτείται διόρθωση ως προς τον ολικό συντελεστή απορρόφησης του δείγματος. Έτσι κάθε ορυκτολογική φάση, η οποία μπορεί να αναγνωριστεί στο ακτινογράφημα του δείγματος, μπορεί να ποσοτικοποιηθεί συγκρινόμενη με ακτινογράφημα, το οποίο αντιστοιχεί σε 100% καθαρής φάσης ορυκτού.

Σύμφωνα με τους Batchelder & Cressey (1998), χρησιμοποιώντας συντελεστή απορρόφησης μάζας, η κατά βάρος περιεκτικότητα κάθε ορυκτού σε ένα τέτοιο δείγμα μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω εξίσωση:

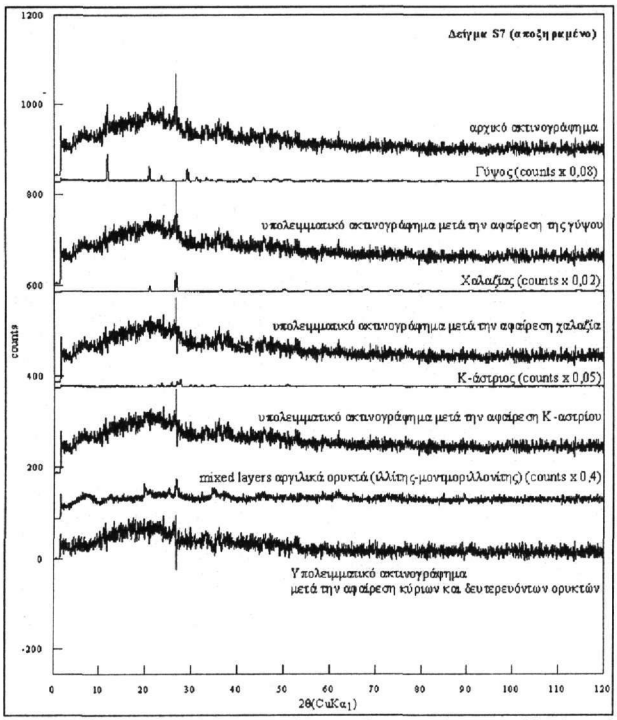
$$w^i = \frac{w_{app}^i \left[(\mu/\rho)'' / (\mu/\rho)^i \right]}{\sum_i w_{app}^i \left[(\mu/\rho)'' / (\mu/\rho)^i \right]} \qquad (1)$$

όπου w^i: πραγματικό βάρος ορυκτής φάσης i στο δείγμα, w_{app}^i: σχετικό βάρος ορυκτής φάσης i στο δείγμα (pattern fit value), $(\mu/\rho)^i$: συντελεστής απορρόφησης μάζας φάσης i, $(\mu/\rho)'' = \sum_i w_{app}^i (\mu/\rho)^i$: φαινομενικός ολικός συντελεστής απορρόφησης υπολογισμένος με τη μέθοδο των Batchelder & Cressey (1998).

Το ακτινογράφημα (pattern) ενός πρότυπου ορυκτού, το οποίο αναγνωρίστηκε να περιέχεται σε κάποιο δείγμα, προσαρμόστηκε (patternfit) με χρήση του λογισμικού, πολλαπλασιαζόμενο με έναν συντελεστή w_{app}^i από 0,02-1 (pattern-fit value), στην ίδια ένταση ανακλάσεων (ίδιο ύψος χαρακτηριστικών κορυφών 2θ), με αυτές τις οποίες παρουσίαζε το ορυκτό στο δείγμα. Η διαδικασία αυτή γίνεται οπτικά, έτσι ώστε να προσαρμοστούν στο ίδιο ύψος ταυτόχρονα όσο το δυνατό περισσότερες χαρακτηριστικές κορυφές (Σχ. 2). Αποφεύγεται κατ' αυτόν τον τρόπο η προσπάθεια να προσαρμοστούν ανακλάσεις, οι οποίες είναι ενισχυμένες λόγω ελαφρού προσανατολισμού κόκκων ή ύπαρξης ενός μεγάλου μεμονωμένου κόκκου σε κατάσταση προσανατολισμού Bragg.

Στη συνέχεια το πρότυπο προσαρμοσμένο ακτινογράφημα αφαιρέθηκε από αυτό του δείγματος με ταυτόχρονη μείωση του ποσοστού παλμών (counts), που αντιστοιχούσαν στην περιεκτικότητα

του συγκεκριμένου ορυκτού στο δείγμα. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε μέχρις ότου από το αρχικό ακτινογράφημα του δείγματος αφαιρέθηκαν όλοι οι παλμοί (counts), που αντιστοιχούσαν στις κρυσταλλικές φάσεις. Το υπολειμματικό ακτινογράφημα εκπροσωπεί το οργανικό υλικό, τις άμορφες κρυσταλλικές φάσεις και τα τυχόν επουσιώδη ορυκτά (Σχ. 2). Η όλη διαδικασία προσαρμογής του πρότυπου ακτινογραφήματος και της αφαίρεσης του ποσοστού παλμών (counts) έχει σφάλμα 1-3% (Batchelder & Cressey, 1998).



Σχήμα 2. Παράδειγμα ποσοτικού προσδιορισμού κρυσταλλικών φάσεων σε αποξηραμένο δείγμα που εξετάστηκε με περιθλασίμετρο ανιχνευτή σταθερής θέσης (PSD).

Είναι δυνατόν όμως στο τελικό υπολειμματικό διάγραμμα να παρατηρούνται μικρές θετικές ή/και αρνητικές ανακλάσεις λόγω: (α) ατελούς 'μεταβιβασιμότητας' της εξίσωσης ευθυγράμμισης μεταξύ των δειγμάτων διαμέσου του πρότυπου χαλαζία που χρησιμοποιείται για αυτόν τον σκοπό (προκαλείται σπάνια λόγω διαφορετικού ύψους του δείγματος στον υποδοχέα), (β) παρουσίας ενισχυμένων ανακλάσεων εξαιτίας προσανατολισμού κόκκων στο δείγμα ή/και στο πρότυπο δείγμα αντίστοιχα, και (γ) φαινομένων απορρόφησης της ακτινοβολίας από το δείγμα (matrix absorption effects). Όλοι οι παραπάνω λόγοι είναι δυνατό να έχουν ως αποτέλεσμα το ατελές ταίριασμα των πρότυπων ακτινογραφημάτων στο δείγμα, αλλά η επίδρασή τους στην ποσοτικοποίηση των ορυκτών είναι αμελητέα (Cressey & Schofield, 1995).

Για τον πλήρη ποσοτικό προσδιορισμό όλων των συστατικών των δειγμάτων που μελετήθηκαν ήταν απαραίτητο και κάτοιο πρότυπο ακτινογράφημα, που να αντιπροσωπεύει το οργανικό υλικό. Το ποσοστό προσαρμογής του στο υπολειμματικό ακτινογράφημα μετά την αφαίρεση των κρυσταλλικών φάσεων θα μηδένιζε πλήρως τους παλμούς σε κάθε δείγμα και θα επέτρεπε την ποσοτικοποίηση όλων των συστατικών κάθε δείγματος. Η έλλειψη ενός τέτοιου ακτινογραφήματος ξεπεράστηκε με την υπόθεση, ότι το υπολειμματικό ακτινογράφημα εκφράζει όντως το οργανικό υλικό και συνεπώς οι υπόλοιποι παλμοί αντιστοιχούν στο ποσοστό του οργανικού υλικού σε κάθε δείγμα.

Οι συντελεστές απορρόφησης μάζας του οργανικού για κάθε δείγμα υπολογίστηκαν από δεδομένα C, H, N, O και S, όπως αυτά παρουσιάζονται στον πίνακα 1.

Στη συνέχεια με την εξίσωση (1), οι ποσότητες των ορυκτών και του οργανικού υλικού διορθώθηκαν κατά βάρος ως προς τον φαινομενικό ολικό συντελεστή απορρόφησης του δείγματος (μ/ρ)΄΄. Οι επιμέρους συντελεστές (μ/ρ)΄, οι οποίοι υπολογίστηκαν από τους χημικούς τύπους κάθε ορυκτού πρότυπου και τα δεδομένα C, H, N, O και S για το οργανικό μέρος που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς παρατίθενται στον πίνακα 2. Οι τελικές περιεκτικότητες σε ορυκτά και οργανικό μέρος για κάθε δείγμα παρουσιάζονται στον ίδιο πίνακα.

Πίνακας 2. Ορυκτολογικός ποσοτικός προσδιορισμός κρυσταλλικών φάσεων (σε % κ.β.) στα αποξηραμένα δείγματα λιγνίτη.

ΔΕΙΓΜΑ	Q	KF	K	ML	M	PY	G	MT	FeO	ORG	(μ/ρ)΄ οργ.
S7	1	1,6		14			2,1			81,3	9,1
S9		2,1		15,9	5,2		5,1			71,7	10,5
S11				20			1,5			78,5	10,8
S15		1		17,3			1,8			79,9	8,2
S17	2,1			26,5	4,2		3,6			63,6	12,2
S19	1,2			13,6	5,1		4,2			75,9	12,8
S24	1,7			15			1,8			81,5	10,9
S25				20,3			1,8			77,9	10,8
S34				28,3			3,5			68,2	9,8
S36				11,3		1				87,7	9,0
S38				10,1			1,1			88,8	9,2
S42				23,5	5,9		6,2			64,4	11,1
S51				30,1	8,6		8,4			52,9	12,3
S55				12,9			5,7			81,4	10,1
S56				22,6			7,5			69,9	11,9
S57				17,7		1	4		<1	77,1	10,3
S58	1,4	1		21,9	9,3		8,1			58,3	9,3
S61	1,1	1		13,2			3,7	<1		80,3	10,5
S65	2,1	2	3,2	23,7			6,3			62,7	11,1
S67	1,3			16,6	3,8		3,7		<1	74,4	9,2
S71	1			9,3			2,3			87,4	9,7
S75	2,1	1,2		18,6			2,8			75,3	10,1
S77	<1			5,4						94	6,7
S78				4,6						95,4	6,8
S81	3,2			15,4						81,4	7,5
S82	2,9			12,5						84,6	5,7
S84	3,6			19,7		<1				76,3	9,5
S90			3,7	4,8						91,5	8,7
S93			3,1	8,7			1,5			86,7	8,8
(μ/ρ)΄	36,4	50,6	30.9	47.0	41.5	191,2	63,3	223.3	216,2		

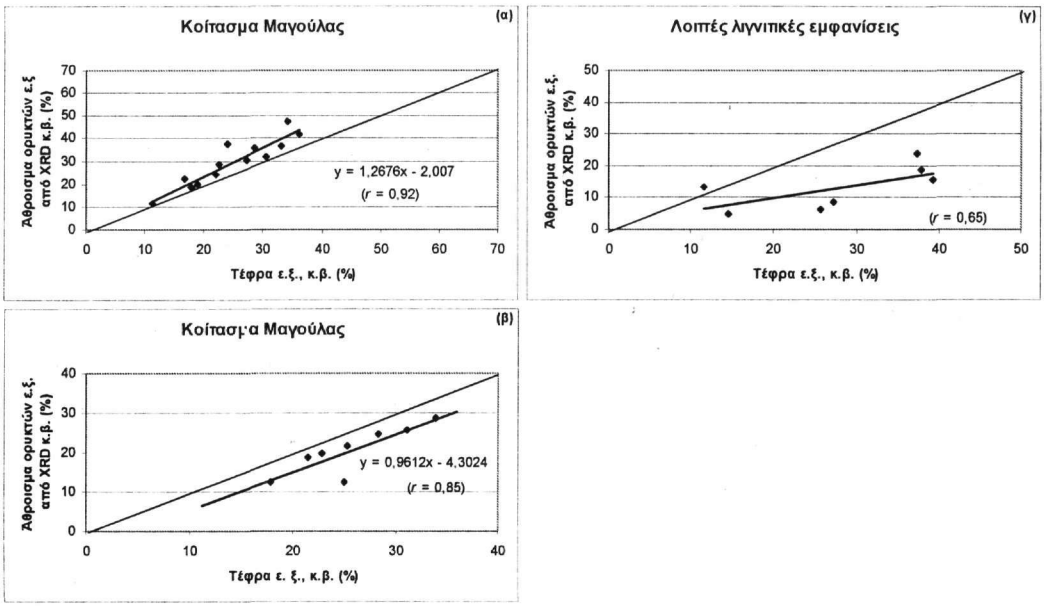
(**Q**: χαλαζίας, **KF**: K-άστριοι, **K**: καολινίτης **ML**: ενδοστρωματωμένος ιλλίτης/σμεκτίτης, **M**: μοσχοβίτης **PY**: σιδηροπυρίτης, **G**: γύψος, **MT**: μαγνητίτης **FeO**: άμορφο οξείδιο σιδήρου **ORG**: οργανικό υλικό, (μ/ρ)΄: συντελεστές απορρόφησης μάζας ορυκτών και οργανικού - οι τελευταίοι υπολογίστηκαν από περιεκτικότητες C, H, N, O, S στο κάθε δείγμα)

Όπως διαπιστώνεται από τον πίνακα 2, το μεγαλύτερο ποσοστό του κρυσταλλικού μέρους των λιγνιτικών δειγμάτων που μελετήθηκαν συνίσταται κυρίως από κλαστικά ορυκτά και ειδικότερα ενδοστρωματωμένο ιλλίτη/σμεκτίτη. Στη Μαγούλα τα ορυκτά αυτά παρουσιάζουν τιμές 9-30%. Με μικρότερα ποσοστά συμμετέχει ο μοσχοβίτης (4-9%) και ακόμα μικρότερα ο χαλαζίας (έως 2%) και οι K-άστριοι (έως 2%). Τα αυθιγενή ορυκτά εκπροσωπούνται από γύψο (έως 8%) σε όλα τα δείγματα πλην ενός (S36). Σιδηροπυρίτης υπολογίστηκε σε δύο δείγματα και δεν ξεπερνά το 1%, ενώ καολινίτης μόνο σε ένα (3%). Το οργανικό υλικό παρουσιάζει περιεκτικότητες μεταξύ 53% και 89%.

Ο ενδοστρωματωμένος ιλλίτης/σμεκτίτης είναι το κυρίαρχο ορυκτό στα λιγνιτικά στρώματα από τις άλλες περιοχές. Στις Τρύπες οι περιεκτικότητες φτάνουν μέχρι 5,4%, στον Κουμουθέκρα κυμαίνονται μεταξύ 12 και 20% και στην Κυπαρισσία 5-9%. Ο χαλαζίας παρουσιάζει αυξημένα ποσοστά στα δείγματα από τον Κουμουθέκρα (έως 4%) σε σχέση με τη Μαγούλα. Ο καολινίτης είναι το μόνο αυθιγενές ορυκτό στον λιγνίτη της Κυπαρισσίας (έως 4%) με αρκετά υψηλά ποσοστά.

4 ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Διακρίθηκαν δύο ομάδες δειγμάτων από το κοίτασμα της Μαγούλας. Τα δείγματα της πρώτης ομάδας (S7, S9, S15, S17, S19, S25, S34, S38, S42, S51, S55, S56, S58, S65) παρουσιάζουν συντελεστή συσχέτισης r = 0,92 (Σχ. 3α). Οι ποσοστιαίες κ.β. τιμές του ανόργανου μέρους, όπως υπολογίστηκαν από το XRD, είναι ελαφρά υψηλότερες από αυτές των αντίστοιχων τιμών τέφρας. Δεδομένου ότι τα δείγματα αυτά χαρακτηρίζονται κυρίως από την παρουσία ενδοστρωματωμένου ιλλίτη/σμεκτίτη και γύψου, είναι δυνατόν η διαφορά στις παραπάνω τιμές να οφείλεται στο κρυσταλλικό νερό της γύψου και στα υδροξύλια των αργιλικών, που χάνονται κατά την καύση των δειγμάτων στους 750°C για τον προσδιορισμό της τέφρας. Η πολύ καλή σύμπτωση των αποτελεσμάτων αυτής της ομάδας οφείλεται βέβαια και στην απουσία ορυκτών, τα οποία διασπώνται κατά την καύση, οπότε μέρος των στοιχείων που τα αποτελούν διαφεύγουν (π.χ. θειούχα ορυκτά).



Σχήμα 3. : Συσχετισμός τέφρας και αθροίσματος ορυκτών προσδιορισμένου από τα ακτινογραφήματα των αποξηραμένων δειγμάτων (ε.ξ.: επί ξηρού, κ.β.: κατά βάρος).

Τα δείγματα της δεύτερης ομάδας (S11, S24, S36, S57, S61, S67, S71, S75) παρουσιάζουν επίσης πολύ καλό συντελεστή συσχέτισης r = 0,85 (Σχ. 3β). Το ανόργανο μέρος αυτών των δειγμάτων υπολογισμένο από το XRD παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές σε σχέση με τις αντίστοιχες της τέφρας. Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία άμορφων φάσεων (π.χ. οξείδια πυριτίου ή/και αργιλίου), οι οποίες δεν ήταν δυνατό να ποσοτικοποιηθούν με τη συγκεκριμένη μέθοδο. Κατά τρόπο όμοιο τα δείγματα των υπόλοιπων λιγνιτικών εμφανίσεων (S77, S78, S81, S82, S84, S90, S93) φαίνεται να χαρακτηρίζονται επίσης από την παρουσία άμορφων φάσεων και μάλιστα σε μεγαλύτερο βαθμό απ' ό,τι της Μαγούλας (Σχ. 3γ).

Φυσικά δεν μπορεί να αποκλειστεί η περίπτωση να οφείλεται η παραπάνω διαφορά στις τιμές τέφρας και ανόργανου μέρους τόσο στη δεύτερη ομάδα δειγμάτων της Μαγούλας, όσο και αυτών από τις άλλες περιοχές, στο μικρό μέγεθος κρυστάλλων ή/και στην περισσότερο υπιδιόμορφη ανάπτυξη των κρυστάλλων, που τυχόν εμφανίζει το μεγαλύτερο ποσοστό των κλαστικών ορυκτών σε αυτά τα δείγματα. Τα τελευταία αποτελούν και το μεγαλύτερο μέρος του ανόργανου τμήματος αυτών των λιγνιτών. Το μικρό μέγεθος των κρυστάλλων επιβεβαιώθηκε και από την προκαταρκτική εξέταση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, ειδικά στα δείγματα λιγνιτών των άλλων περιοχών, στα οποία το ανόργανο μέρος παρουσιάζεται πιο μικροκρυσταλλικό από αυτό στους λιγνίτες της Μαγούλας.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Διαπιστώθηκε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό (κ.β. και επί ξηρού) του κρυσταλλικού μέρους των λιγνιτών που μελετήθηκαν συνίσταται κυρίως από κλαστικά ορυκτά (αργιλικά και ειδικότερα ενδοστρωματωμένο ιλλίτη/σμεκτίτη, μοσχοβίτη, χαλαζία, άστριους). Στους λιγνίτες από το κοίτασμα της Μαγούλας τα αργιλικά ορυκτά παρουσιάζουν τιμές 9-30%. Με μικρότερα ποσοστά συμμετέχει ο μοσχοβίτης (4-9%) και ακόμα μικρότερα ο χαλαζίας (έως 2%) και οι Κ-άστριοι (έως 2%). Από τα αυθιγενή ορυκτά διαπιστώθηκε γύψος (έως 8%). Το οργανικό υλικό παρουσιάζει περιεκτικότητες μεταξύ 53% και 89%.
2. Για τα περισσότερα δείγματα λιγνίτη οι ποσοστιαίες κ.β. τιμές του ανόργανου μέρους, όπως υπολογίστηκαν μέσω του XRD παρουσιάζουν υψηλό συντελεστή συσχέτισης (>0,85) με τις αντίστοιχες ποσοστιαίες κ.β. τιμές τέφρας των 750°C. Δείγματα, τα οποία παρουσιάζουν χαμηλό συντελεστή συσχέτισης (<0,65), πιθανόν να περιέχουν ορυκτά με μικρό μέγεθος ή/και περισσότερο υπιδιόμορφη ανάπτυξη των κρυστάλλων.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν τον γεωλόγο του Ι.Γ.Μ.Ε. κ. Δ. Βάγια για τη διάθεση των δειγμάτων από το κοίτασμα της Μαγούλας, τον κ. Δ. Βαχλιώτη, Εργαστήριο Ενόργανης Ανάλυσης Σχολής Θετικών Επιστημών Πανεπιστημίου Πατρών, για την άμεση ανάλυση των δειγμάτων, τους Dr. Gordon Cressey και Dr. Eva Valsami-Jones, για τη βοήθειά τους κατά την πραγματοποίηση των εργαστηριακών προσδιορισμών στο Μουσείο Φυσικής Ιστορίας του Λονδίνου, τον Δρ. Κ. Χρηστάνη, του Τομέα Ορυκτών Πρώτων Υλών Τμήματος Γεωλογίας Πανεπιστημίου Πατρών, για τα εποικοδομητικά του σχόλια κατά τη διάρκεια των εργαστηριακών προσδιορισμών και της συγγραφής της παρούσας εργασίας και τους δύο ανώνυμους κριτές για τα εποικοδομητικά σχόλιά τους. Η παρούσα μελέτη χρηματοδοτήθηκε από την Ε.Ε. μέσω του προγράμματος TMR (Training and Mobility for Researchers).

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Βάγιας, Δ., 1994. Τεχνική έκθεση για τα αποτελέσματα των ερευνητικών εργασιών του έργου 'Κοιτασματολογική μελέτη λιγνιτών Ν. Ηλείας' 9161926 ΣΠΑ Δυτ. Ελλάδας. Ι.Γ.Μ.Ε., Παράρτημα Τρίπολης, 50 σελ.

Μητρόπουλος, Δ.; Περισσοράτης, Κ.; Αγγελόπουλος, Ι. & Μπορνόβας, Ι., 1979. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, Φύλλο Κυπαρισσία, Κλίμακα 1:50.000, Ι.Γ.Μ.Ε. Αθήνα.

Aubouin, J., 1959. Contribution a l' etude geologique de la Grece septentrional: les confins de l' Epire de la Thessalie. Ann. Geol. Pays Hell., 10, 403p.

Aubuin, J. & Dercourt, J., 1962. Zone pre apuliene, zone Ionienne et zone du Gavrovo en Peloponnese occidentale, BSGF 7/3: 785-794; GRSSGF, 190.

Batchhelder, M. & Cressey, G., 1998. Rapid accurate phase quantification of clay-bearing samples using a position–sensitive X-ray detector. Clays and Clay minerals, 46/2, 183-194.

Bish, D.L. & Post, J.E., 1993. Modern powder diffraction. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, 20, 369 pp.

Cressey, G. & Schofield, P.F., 1995. Rapid whole-pattern profile-stripping method for the quantification of multiphase samples. Powder Diffraction, 11/1, 35-39.

Degnan, P.J. & Robertson, A.H.F., 1998. Mesozoic-early Tertiary passive margin evolution of the Pindos ocean (NW Peloponnese, Greece). Sedimentary Geology, 117, 33-70.

Fleury, J.J., De Wever, P., Izart, A. & Dercourt, J., 1981. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, Φύλλο Γούμερο. Κλίμακα 1:50.000, Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.

Frydas, D., 1987. Kalkiges Nannoplankton aus dem Neogen von NW-Peloponnes. N. Jb. Geol. Paläont.Mh., 5, 274-286.

Gluskoter, H.J., 1965. Electronic low temperature ashing of bituminous coal. Fuel, 44, 285-291.

Hageman, J., 1977. Stratigraphy and sedimentary history of the upper Cenozoic of the Pyrgos area (Western Peloponnesus), Greece. Ann. Geol. Pays Hell., 28, 299-333.

International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1993. International Handbook of Coal Petrography, Supplement, Commision I, 19p.

Jacobshagen, V., 1986. Geologie von Griechenland. Borntraeger, Berlin, 363p.

Kamberis, E., Ioakim, Ch., Tsaila,-Monopoli, St. & Tsapralis, V., 1992. Geodynamic and palaeogeographic evolution of Western Peloponnesus (Greece) during the Neogene. Paleontologia I Evolucio, 24/25: 363-376.

Rao, C.P. & Gluskoter, H.J., 1973. Occurrence and distribution of minerals in Illinois coals. Illinois State Geological Survey Circular 476, 56p.
Renton, J.J., 1986. Semiquantitative determination of coal minerals by X-ray diffractometry. In: Vorres, K.S. eds, Mineral Matter and ash in coal. American Chemical Society Symposium Series, 301, 53-60.
Richter, D., 1976. Das Flysch-Stadium der Helleniden-Ein Überblick. Z. dt geol. Ges., 127, 467-483.
Rietveld, H.M., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J. Applied Crystalllography, 2, 65-71.
Streif, H., Περισσοράτης, Κ., Μητρόπουλος, Δ. & Μπορνόβας, Ι., 1982. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, Φύλλο Ολυμπία. Κλίμακα 1:50.000, Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.
Taylor, J.C., 1991. Computer programs for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile. Powder Diffraction, 6, 2-9.
Taylor, J.C. & Matulis, C.E., 1991 Absorption contrast effects in the quantitative XRD analysis of powders by full multiphase profile refinement. J. of Applied Crystalography, 24, 14-17.
Thomas, L., 1992. Handbook of Practical Coal Ceology. J. Wiley and Sons, Chichester, England, 325p.
Tsaila-Monopolis, S., Ioakim, C. & Kamperis, E., 1993. Biostratigraphical correlation in the Neogene and Quaternary sediments in the Katakolon oil wells (NW Peloponnese). Memorial volume for Prof. Panagos, National Technical University of Athens, 813-828.
Ward, C.R., 1974. Isolation of mineral matter from Australian bituminous coal using hydrogen peroxide. Fuel, 53, 220-221.
Ward, C.R., 1977. Mineral matter in the Harrisburg-Springfield (No. 5) coal member of the Carbondale Formation, Illinois basin. Illinois State Geological Survey, Circular 498, 35p.
Ward, C.R., 1978. Mineral matter in Australian bituminous coal. Australasian Institute of Mining and Metallurgy. Proceedings, 267, 7-25.
Ward, C.R., 1989. Minerals in bituminous coals of the Sydney basin (Australia) and the Illinois basin (USA). Int. J. Coal. Geol. 13, 455-479.
Ward, C.R., Spears, D.A., Booth, C.A., Staton, I. & Gurba, L.W., 1999. Mineral matter and trace elements in coals of the Gunnedah Basin, New South Wales, Australia. Int. J. Coal. Geol., 40, 281-308.
Ward, C.R., Taylor, J.C., Matulis, C.E. & Dale, L.S., 2001. Quantification of mineral matter in the Argonne Premium Coals using interacting Rietveld-based X-ray diffraction. Int. J. Coal. Geol., 46, 67-82.

ABSTRACT

QUANTITATIVE MINERAL MATTER DETERMINATION IN LIGNITES USING X-RAY DIFRACTOMETRY AND POSITION SENSITIVE DETECTOR (XRD-PSD)

Papazisimou S. and Kalaitzidis S.
Section of Earth Materials, Department of Geology, University of Patras, GR-26500 Rio-Patras, Greece, S.Papazisimou@upatras.gr, S.Kalaitzidis@upatras.gr

Thirty lignite samples from western Peloponnese (Greece) were examined in the Department of Mineralogy, Natural History Museum, London, using an X-Ray Diffractometer equipped with a Position Sensitive Detector (Enraf-Nonius PSD 120). Diffraction patterns acquisition time was only 5 min with the minimum interference of the organic matter. Qualitative and quantitative evaluation of the mineral matter present performed using GUFI5 Enraf-Nonius software and involved a pattern-fit stripping technique.

The prevailing minerals in all the studied samples are the mixed layers of illite/smectite, quartz, muscovite and K-feldspars. The weight percentages of the mineral matter as it was calculated from the diffraction patterns display high correlation coefficient (>0.85) with the respective wt.-% of ash in 750°C for most of the samples. The low correlation coefficient (0.65) of some samples may be attributed to the very small size of the mineral crystalline particles and/or the presence of inorganic amorphous phases.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

NEW FIND OF ZUNYITE IN ADVANCED ARGILLIC ALTERATION OF RHYOLITES, KOS ISLAND, SOUTH AEGEAN VOLCANIC ARC, GREECE

Papoulis D., Tsolis-Katagas P. and Katagas C.
Department of Earth Materials Geology, School of Geology, University of Patras, Patra, 265 00, Papoulis@upatras.gr

ABSTRACT

Zunyite [$Al_{13}Si_5O_{20}(OH,F)_{18}Cl$], an extremely rare mineral, was found as an accessory mineral in highly altered rhyolitic rocks at Kefalos, southwestern Kos, and in a completely kaolinized rhyolitic dyke at Asfendiou, northeastern Kos. It is associated with dickite, kaolinite, quartz and minor pyrophyllite. Kos Island contains both Tertiary and Quaternary volcanic rocks.

Zunyite has been identified by XRD and studied by SEM, EDS, Raman spectroscopy and FTIR spectroscopy. The presence of zunyite, in the highly altered samples is significant for the determination of the conditions of the hydrothermal alteration that took place.

Zunyite crystals, are up to 90 μm in diameter but usually are less than 10 μm; the crystals are partly covered by kaolinite layers. EDX analyses on the surface of zunyite revealed Al_2O_3/SiO_2 values raging from 2.6 to 2.7.

The occurrence of zunyite suggests incorporation of hydrothermal fluids rich in F^- and Cl^-, thus indicating contamination by seawater.

1 INTRODUCTION

Zunyite [$Al_{13}Si_5O_{20}(OH,F)_{18}Cl$] is an extremely rare mineral, which is generally found either as an alteration product of feldspars in silicified igneous rocks, as a gangue in metalliferous veins or as an alteration product in advanced argilic alteration.

The mineral zunyite [$Al_{13}Si_5O_{20}(OH,F)_{18}Cl$] was originally described together with guitermanite, a sulfide of lead and arsenic nowadays known as jordanite, from the Zuni mine on Anvil Mountain, Silverton, San Juan Country, Colorado and named for the Zuni mine (Kloprogge & Frost 1999). Zunyite, is an extremely rare mineral, characteristic of certain hypogene hydrothermal assemblages, forming in a narrow range of physical conditions of temperature and pH (Inoue 1995). It possesses not only an unusual combination of an $Al_{13}O_{16}(OH)_{24}$ Keggin structure and a Si_5O_{16} pentamer unit first established by Pauling (1933), but it is also one of the few minerals containing as many as three different volatile components, viz H_2O, F and Cl (Louisnathan & Gibbs 1972). The α Keggin unit of zunyite is fluorine-substituted in the intertrimeric O(4) site, leading to the creation of crystallographically unequivalent sites for fluorine and lowering the symmetry of the central tetrahedral site (Zhou & Sherriff 2003). The issue of Al:Si order has been a topic of controversy for many years. Zagal' skaya & Belov (1964) suggested that Si should be in the center of the Keggin structure. Refinements of Louisnathan & Gibbs (1972) and Baur & Ohta (1982) disproved this arrangement, but showed that excess Al could be accommodated in the center of the pentamer.

The presence, in trace amounts, of alunite, in highly altered rhyolitic rocks at Kefalos, a mineral much more common than zunyite in hydrothermally altered formations, indicates that the hydrothermal fluids were poor in S^{-2}.

The mineral zunyite is so rare in nature that any information regarding a new occurrence seems worthy of record.

2 GEOLOGICAL SETTING AND MATERIALS

The mineral zunyite was found as an accessory mineral in highly altered rhyolitic rocks at Kefalos, southwestern Kos, and in a completely kaolinized rhyolitic dyke at Asfendiou, northeastern Kos (Fig. 1). It is associated with dickite, kaolinite, quartz and minor pyrophyllite. Kos Island contains both Tertiary and Quaternary volcanic rocks. The Quaternary volcanism produced a successive series of rhyolitic-dacitic volcanic rocks and pyroclastic flows (Boven et al. 1987, Dalambakis 1987). The kaolin occurrences of the Kefalos peninsula, SW Kos Island, are associated with rhyolitic rocks of Pliocene age (Boven et al. 1987). These rocks exhibit perlitic texture and are composed of quartz, Na-plagioclase, K-feldspar and volcanic glass. The kaolin occurrences are generally white in colour, but frequently are also stained reddish by iron oxides; they extend over an area of about 0.5 km^2 (Papoulis & Tsolis-Katagas 2001, Papoulis 2003). Kaolin occurrences of Asfendiou area are products of hydrothermal alteration of a rhyolitic dyke. The parent rock is almost completely altered but rare remnants occur.

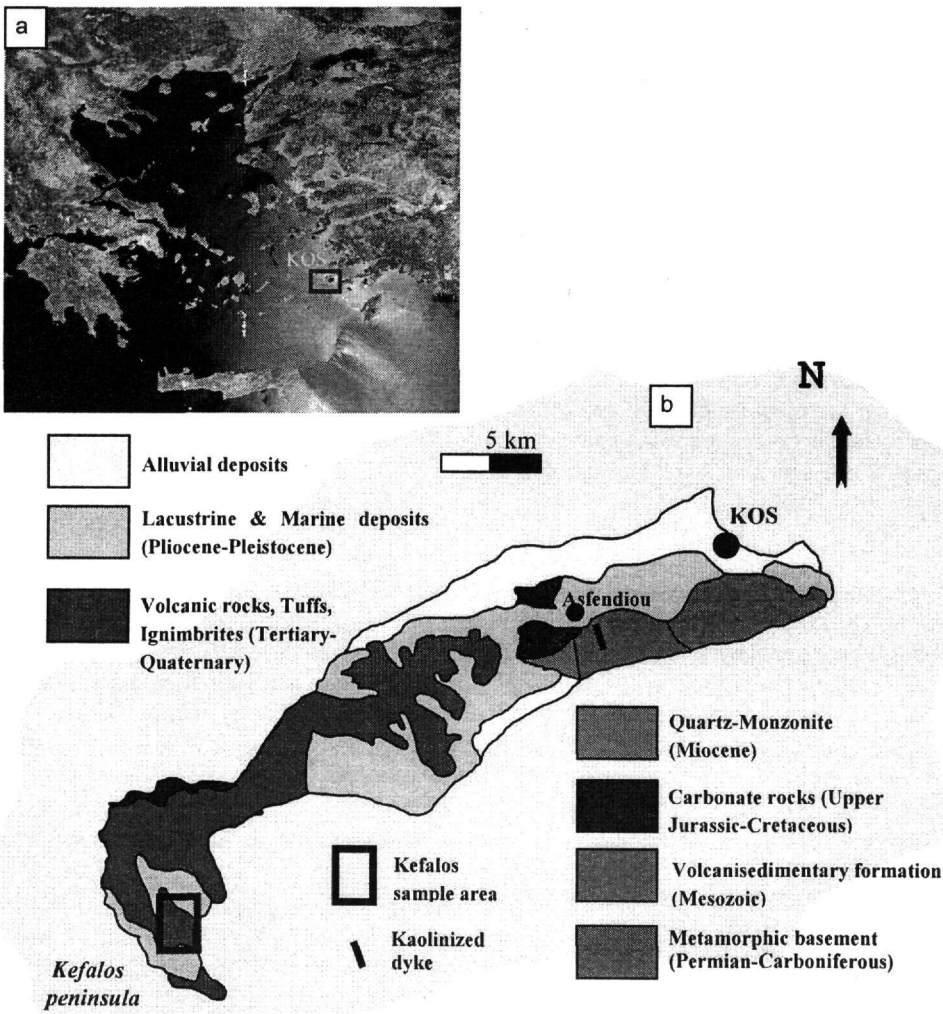


Figure 1. a). Geographic position of Kos Island, in the Southeastern Aegean Sea. b). Geological sketch map of Kos Island (after Triantaphyllis 1994, 1998).

3 METHODS

Mineralogical compositions of bulk rock and of clay fractions (<2 μm) of the samples were determined by X-ray diffraction, using a Philips diffractometer PW1050/25, with Ni-filtered CuKα radiation. Powders from oriented clay-aggregate samples were scanned at $1^{o}2\theta$/min from 3 to $60^{o}2\theta$. Clay minerals were identified from three XRD patterns (air-dried at 25°C, ethylene-glycolated, and heated at 490°C for 2h) of the clay-size fraction (<2 μm) extracted by the standard sedimentation technique in deionized water.

Selected samples were examined under shortwave and longwave ultraviolet light.

Mineral textures, morphology and chemical composition of alteration products were determined at the Laboratory of Electron Microscopy and Microanalysis, University of Patras using a Scanning Electron Microscope (SEM, JEOL 6300) equipped with EDS and WDS spectrometers and a THETA software. The chemical composition of zunyite was determined using EDX analyses.

The FT-Raman spectra were obtained with a power of 3 mW on the specimen for a total integration time of 12 s; a viewing screen connected to the microscope offered good sample positioning, good laser beam focusing, and direct surface inspection. The scattered light was filtered (HNF-514-1.0 from Kaiser Optical Systems), to remove the elastic Rayleigh scattering. The T-64000 (Jobin Yvon) Raman system, equipped with a Spectraview-2D liquid N_2-cooled CCD detector was used, in the single spectograph configuration, to disperse and detect the Raman signal. The spectral resolution for the Raman spectra used for molecular orientation was ~5 cm^{-1}. The spectral window was centered at 3600 cm^{-1} (in the Stokes region). The Raman spectrum has been recorded with the FT-Raman FRA-106-S module of an Equinox 55 FTIR spectrometer of Bruker.

Infrared spectra were measured in the specular reflectance mode on a Bruker vacuum spectrometer (IFS 113v) equipped with a near-normal incidence (11°) reflectance accessory. A KRS-5 wire grid polarizer was positioned before the sample to polarize the infrared radiation perpendicular to the plane of incidence. The polarizer remained fixed and the sample was rotated by 90° to obtain reflectance spectra with different polarization directions. The reflectance spectrum of a high reflectivity aluminum mirror was measured with the polarizer in place and the same instrument settings and used as reference spectrum. All spectra were measured at room temperature and represent the average of 200 scans at 2 cm^{-1} resolution.

4 RESULTS

Zunyite in the studied areas was recognized from its XRD pattern in highly altered rhyolitic rocks (Figs. 2a, b). Dickite, kaolinite, zunyite and quartz coexist in these highly altered samples. Most of the samples containing zunyite examined under shortwave ultraviolet light fluoresce red. The same samples under longwave ultraviolet light fluoresce in various colours (purple, blue flecks). SEM observations show that zunyite crystals are up to 90 μm in diameter (Fig. 3), but usually are less than 10 μm. Zunyite identification is based on its cubic crystal habit and EDX analyses (Fig. 4). EDX analyses and spectra taken from the surface of zunyite revealed Al_2O_3/SiO_2 values raging from 2.6 to 2.7. Its crystals are usually partly covered by kaolinite layers (Figs. 3, 4c, d) and EDX analyses on covered surfaces of zunyite show lower Al_2O_3/SiO_2 ratios (< 2.5) (Figs. 4c, d), due to the presence of kaolinite.

Representative FTIR spectra of highly altered samples from Kefalos, in the region 400-4200 cm^{-1} are shown in Fig 5a. In the highly altered samples the position and the relative intensity of the bands, especially in the OH stretching region, indicate the presence of dickite and minor kaolinite (Fig. 5a). The bands of dickite in the OH stretching region are not well formed showing poorly ordered dickite. This is also attributed to the presence of zunyite bands (3649 cm^{-1}, Turco 1962, 3625 cm^{-1}, Gadsden 1975) in the same area with dickite bands. The other characteristic bands of zunyite 725, ~900, 1000, ~1176 cm^{-1} (Turco 1962, Gadsden 1975, Kloprogge & Frost 1999) overlap with

the bands of dickite and kaolinite. The FTIR spectra of the highly altered samples of Asfendiou (Fig. 5b) are similar to the highly altered samples from Kefalos.

The FT-Raman spectra of the low frequency region of representative completely kaolinized rocks from Kos, shown in Figs. 6a, b confirmed also the presence of zunyite. The band positions (cm^{-1}) of zunyite ~200, 355, 395, 520 and 615 are very close to the positions of zunyite suggested by Kloprogge & Frost (1999).

In the highly altered samples from Kefalos (Fig. 6a) dickite coexists with zunyite; minor kaolinite is also present. The FT-Raman spectra, in the region 100-1200 cm^{-1}, of highly altered samples from Asfendiou show also the coexistence of zunyite, kaolinite and dickite (Fig. 6b).

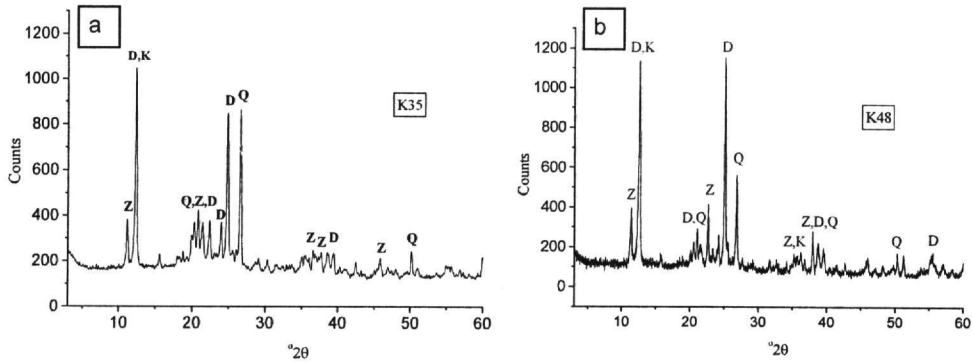


Figure 2. X-Ray powder diffraction patterns of highly altered rhyolitic rocks from Kefalos (a) and Asfendiou (b). Z=Zunyite, D=dickite, K=kaolinite, Q=quartz.

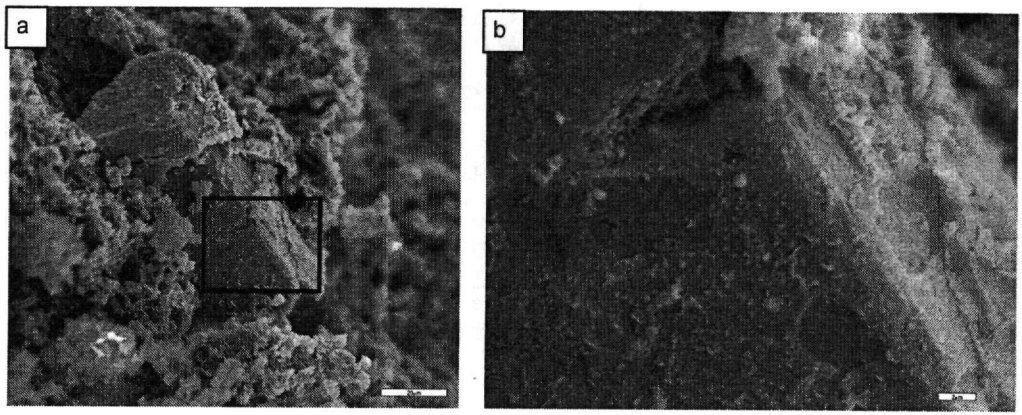


Figure 3. SEM microphotographs of a hydrothermal kaolin sample from Kos. (a) The single crystal in the center is zunyite, (b) Magnification of the box.

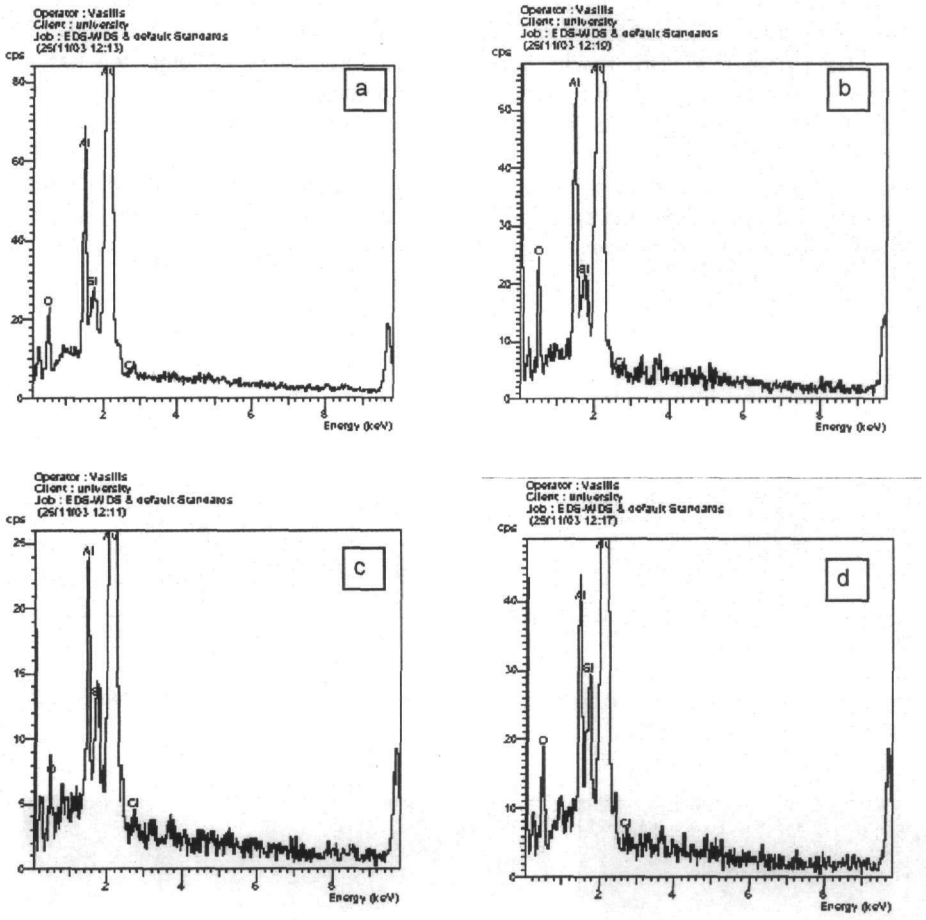


Figure 4. Energy dispersive X-Ray spectra (EDX) of zunyite (a, b) and zunyite crystals partly covered by kaolinite layers (c, d).

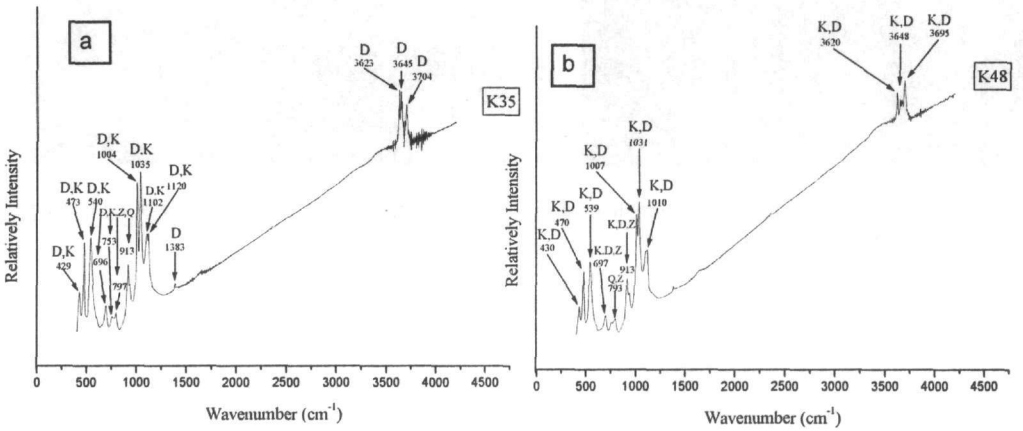


Figure 5. FTIR spectra of highly altered samples K35 (a) and K48 (b). K= kaolinite, Q= quartz, D= dickite, Z= zunyite.

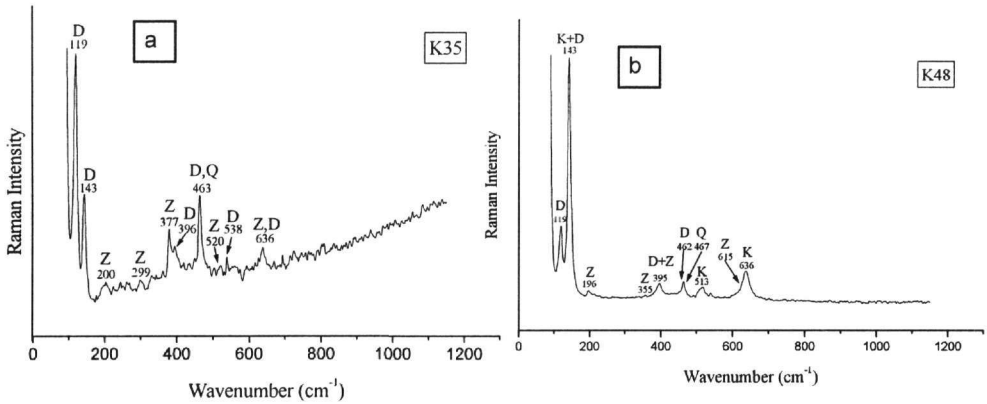


Figure 6. FT-Raman spectrum of the 100-1200 cm-1 region of highly altered rhyolitic rock from Kefalos (a) and Asfendiou (b). Z=Zunyite, D=dickite, K=kaolinite, Q=quartz.

5 DISCUSSION

The coexistence of zunyite, kaolinite, dickite and traces of pyrophyllite, is not feasible in a wide range of conditions. According to Hsu (1985) both F and Cl are indispensable to the formation of zunyite and yet higher F activities destabilize it. This assemblage reflects a late hydrothermal event, which resulted in advanced argilic alteration of rhyolites and a subsequent kaolin formation. According to Inoue (1995), Dill et al. (1997) and Willan & Armstrong (2001) the assemblage Dickite + Zunyite + Quartz + Kaolinite ± Pyrophyllite is stable at a temperature range between 250°C and 290°C, at low pH (<3.5).

The occurrence of zunyite, in the kaolins of Kos island, implies incorporation of hydrothermal fluids rich in F^- and Cl^-, indicating also contamination by seawater. Zunyite typically coexists with dickite in some advanced argilic alteration zones (Dill et al. 1997, Sillitoe et al. 1998). Alunite is a common mineral in advanced argilic alteration zones and forms at similar conditions with zunyite. However, the formation of alunite requires hydrothermal fluids rich in S^{-2}, hence the presence of alunite in trace amounts in Kos assemblages indicates the involvement of S^{-2}-poor hydrothermal fluids. Papoulis & Tsolis-Katagas, (2001) argue that the advanced argilic alteration zone at Kefalos extends over small distances around faults. The alteration is presumably associated with these faults as the hydrothermal fluids were channeled along them.

6 CONCLUSIONS

Zunyite was found as an accessory mineral in highly altered rhyolitic rocks at Kefalos, southwestern Kos, and in a completely kaolinized rhyolitic dyke at Asfendiou, northeastern Kos. It is associated with dickite, kaolinite, quartz and pyrophyllite. Zunyite crystals, are up to 90 μm in diameter but usually are less than 10 μm; the crystals are partly covered by kaolinite layers and their identification under SEM observation is based on their cubic crystal habit and EDX analyses. EDX analyses on the surface of zunyite revealed Al_2O_3/SiO_2 values ranging from 2.6 to 2.7. FT-Raman spectra and XRD studies confirm also the presence of zunyite.The occurrence of zunyite suggests incorporation of hydrothermal fluids rich in F^- and Cl^-, thus indicating contamination by seawater. The presence, in trace amounts, of alunite, a mineral much more common than zunyite in hydrothermally altered formations, indicates that the hydrothermal fluids were poor in S^{-2}.

The frequent occurrence of zunyite in the altered felsic volcanic rocks of Kos reported here is thus indicative of unusual solution behavior during alteration.

7 AGKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank Dr. G. Voyiagis of the Laboratory of molecular spectroscopy, Research Center of High Temperature and Chemical Processes, University of Patras, for his help with FTIR, FT-Raman and Raman spectroscopy and Mr. V. Kotsopoulos, of the Laboratory of Electron Microscopy and Microanalysis, University of Patras, for his help with the SEM photomicrographs. The first author is thankful to the State Scholarship Foundation of Greece for the financial support during his Ph.D. study.

8 REFERENCES

Baur W.H. & Ohta T. 1982. The Si_5O_{16} pentamer in zunyite refined and empirical relations for individual silicon-oxygen bonds. Acta Crystallogr., B38, 390-401.

Boven A., Brousse R., Dalabakis P. & 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.

Dalabakis P. 1987. La volcanisme recent de l ' île de Kos. Thèse de doctorat, Paris. XI. 266p.

Dill H.G., Bosse R., Henning K-H. & Fricke A. 1997. Mineralogical and chemical variations in hypogene and supergene kaolin deposits in a mobil fold belt the Central Andes of northwestern Peru. Miner. Deposita, 32, 149-163.

Gadsden J.A. 1975. Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds. Butterworths, London, 180p.

Hsu L.C. 1985. Stability relations of zunyite under hydrothermal conditions. Geol. Soc. Am., Abstract Programs 17/98. Annual meeting of the Geological Society of America.

Inoue A. 1995. Formation of Clay Minerals in Hydrothermal Environments. In: Velde B., (ed), Origin and Mineralogy of Clays, Clays and the Environment, 268-329p.

Kloprogge J.T. & Frost R.L. 1999. Raman and infrared microscopy study of zunyite, a natural Al_{13} silicate. Spectrochimica Acta Part A, 55, 1505-1513.

Louisnathan S.J. & Gibbs G.V. 1972. Aluminum-silicon distribution in zunyite. Amer. Mineral., 57, 1089-1108.

Papoulis D. 2003. Mineralogical study, kaolinitization processes and properties of kaolins from Leucogia, Drama and Kos Island. Ph. D Thesis, Univ. Patras, 289p.

Papoulis D. & Tsolis-Katagas P. 2001. Kaolinization process in the Rhyolitic rocks of Kefalos, Kos island, Aegean sea, Greece. Bull. Geol. Soc. Greece, 34/3, 867-874.

Pauling L. 1933. The crystal structure of zunyite, $Al_{13}Si_5O_{20}(OH,F)_{18}Cl$. Z. Kristallogr., 84, 442-452.

Sillitoe R.H., Steele B.G., Thompson J.F.H. & Lang J.R. 1998. Advanced argillic lithocaps in the Bolivian tin-silver belt. Miner. Deposita, 33, 539-546.

Triantaphyllis M. 1994. Geological map of Greece, Western Kos (Kefalos) sheet, 1:50000, I.G.M.E., Athens.

Triantaphyllis M. 1998. Geological map of Greece, Eastern Kos sheet, 1:50000, I.G.M.E., Athens.

Turco G. 1962. La zunyite; recherches experimentales physico-chimiques en liaison avec l'etude du nouveau gisement deBeni-Embarek. Bull. Soc. Francaise Mineralogie et Cristallographie, LXXXV, 407-458.

Willan R.C.R. & Armstrong D.C. 2001. Successive geothermal, volcanic-hydrothermal and contact metasomatic events in islands-arc basalts, South Shetland Islands. Durham meeting abstracts, 57-58.

Zagal'skaya Yu. G. & Belov N. 1964. Concerning the crystal structure of zunyite $Al_{13}(OH)_{18}Si_5O_{20}Cl$ = $[Al_{12}(OH)_{18} \cdot SiO_4] \cdot [Al(SO_4)_4]Cl$. Sov. Phys. Crystallogr., 8, 429-432.

Zhou B. & Sherriff B.L. 2003. Nuclear Magnetic Resonance study of Al:Si and F:OH order in zunyite. Can. Mineralogist, 41, 891-903.

Πετρολογία

Petrology

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ – ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ Η ΜΕΤΑΛΛΟΓΕΝΕΣΗ ΤΩΝ ΗΦΑΙΣΤΙΤΩΝ ΤΗΣ ΤΑΦΡΟΥ ΤΩΝ ΠΕΤΡΩΤΩΝ/ΜΑΡΩΝΕΙΑ, Δ. ΘΡΑΚΗ

Αρίκας Κ.[1] , Βουδούρης Π.[2], Kloos R.M.[1], και Tesch Ch. [1]

[1] *Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Hamburg, D-20146 Hamburg, mi9a004@mineralogie.uni-hamburg.de*

[2] *Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 15784 Αθήνα, voudouris@geol.uoa.gr*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Απο τη πετρογραφική, ορυκτολογική και γεωχημική σύγκριση τριτογενών ηφαιστιτών της Τάφρου των Πετρωτών/Μαρώνειας προκύπτουν: α) μια υψηλού καλίου ασβεσταλκαλική ομάδα (ανδεσίτες-δακίτες), β) μια σωσονιτική ομάδα (σωσονιτικοί ανδεσίτες, τραχυτικές λάβες, γ) ρυοδακιτικοί ιγνιμβρίτες και ιγνιμβριτικοί τόφφοι με υψηλού καλίου ασβεσταλκαλική έως σωσονιτική συγγένεια, και δ) ρυόλιθοι. Πηγή τροφοδοσίας των σωσονιτικών ηφαιστιτών και των ρυολίθων αποτέλεσε πιθανόν το γειτονικό πλουτώνιο σύμπλεγμα της Μαρώνειας (μονζονίτες, μικρογρανίτης). Αντίθετα η ασβεσταλκαλική σειρά σχετίζεται γεωχημικά και πετρογραφικά με την ανάπτυξη αντίστοιχων ηφαιστιτών στη γειτονική περιοχή Μέστης-Κασσιτερών. Για την πετρογένεση των ηφαιστιτών της τάφρου προτείνονται διαδικασίες μαγματικής διαφοροποίησης λόγω κλασματικής κρυστάλλωσης και/ή μαγματικής ανάμειξης. Οι επιθερμικές μεταλλοφορίες στη Μαυροκορυφή, το λόφο Περάματος και το Οδοντωτό συνδέονται γενετικά με τον φλοιικής προέλευσης ρυολιθικό μαγματισμό της περιοχής.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η τάφρος των Πετρωτών/Μαρώνεια στο Ν. Ροδόπης περί τα 20 km δυτικά της Αλεξανδρούπολης σχηματίσθηκε κατά την διάρκεια του Ανω Ηώκαινου-Ολιγόκαινου σαν αποτέλεσμα εφελκυστικού τεκτονισμού που ακολούθησε την μετα-ορογενετική κατάρρευση της Ροδοπικής μάζας. Η τάφρος αναπτύχθηκε πάνω στο μεταμορφωμένο υπόβαθρο της ενότητας Μάκρης (Παπαδόπουλος 1982). Ένα σημαντικό τμήμα της καλύπτεται από ηφαιστειακά προϊόντα με χαρακτηριστικά μαγματιτών ηπειρωτικού περιθωρίου. Τα υπόλοιπα 15 km^2 κυριαρχούνται από ένα γαββρικό σύμπλεγμα που έχει περιγραφεί από Biggazi et al. (1987) και Frass et al. (1990). Μεσο-Ηωκαινικά κροκαλοπαγή και νουμμουλιτοφόροι ασβεστόλιθοι εμφανίζονται στα νότια και βόρεια της τάφρου. Στα βορειοανατολικά και μεταξύ Περάματος-Μέστης και Συκοράχης ένα μικρότερης έκτασης τεκτονικό βύθισμα συνδέει την τάφρο με την περιοχή Κασσιτερών/Σαπών.

Στη παρούσα εργασία δίνεται μια ορυκτολογική, πετρογραφική και γεωχημική σύγκριση των τριτογενών ηφαιστιτών της τάφρου των Πετρωτών που προέκυψε στα πλαίσια διατριβών στο Πανεπιστήμιο Αμβούργου (Kloos 1991, Hegewald 1991, Tesch 1991, Voudouris 1993). Επιπλέον γίνεται συσχέτιση των διαφόρων πετρολογικών τύπων με τις επιθερμικές ζώνες εξαλλοίωσης και με τις συνδεόμενες μεταλλοφορίες επιθερμικού χρυσού.

2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Αναλύσεις κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων έγιναν με την μέθοδο φθορισιμετρίας 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.

Ο χαρακτηρισμός των ορυκτολογικών συστατικών και ο χημισμός των πετρογενετικών ορυκτών έγινε με βάση μικροαναλύσεις που έγιναν με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή Cameca SX-100 WDS στο Ινστιτούτο Ορυκτολογίας–Πετρογραφίας του Πανεπιστημίου Αμβούργου.

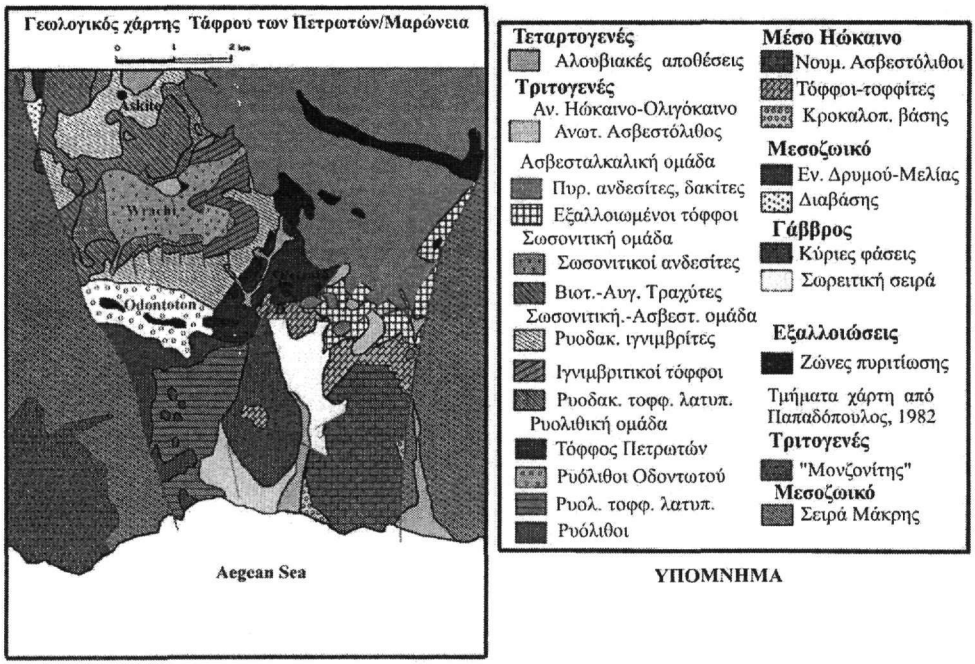
3 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Η πετρογραφική-γεωχημική μελέτη καθώς και οι γεωλογικές παρατηρήσεις οδηγούν στην ταξινόμηση την ηφαιστιτών και πυροκλαστικών σε τέσσερεις κύριες ομάδες πετρωμάτων (Σχ. 1): την υψηλού καλίου ασβεσταλκαλική ομάδα (πυροξενικοί ανδεσίτες, δακίτες) στο βορειοανατολικό τμήμα και στο γειτονικό βύθισμα μεταξύ Περάματος και Κασσιτερών, τη σωσονιτική ομάδα (πυροξενικοί-βιοτιτικοί ανδεσίτες, τραχύτες) και τους ρυοδακίτες με σωσονιτική έως υψηλού καλίου ασβεσταλκαλική συγγένεια στο βορειοδυτικό τμήμα, και τέλος τη ρυολιθική ομάδα που εξαπλώνεται κυρίως στο νοτιοδυτικό και κεντρικό τμήμα της τάφρου των Πετρωτών.

3.1 Ασβεσταλκαλική ομάδα

3.1.1 Πυροξενικοί ανδεσίτες και αυγιτικοί-κεροστιλβικοί δακίτες

Απαντούν τόσο σαν εκχύσεις όσο και υπό μορφή διεισδύσεων. Οι πυροξενικοί ανδεσίτες αποτελούνται απο φαινοκρυστάλλους πλαγιοκλάστων, κλινο- και ορθοπυροξένων σε κυρία μάζα από γυαλί και μικρόλιθους. Σύμφωνα με Lescuyer et al. (2003) χαρακτηρίζουν ροές λάβας και υαλοκλαστίτες που αποτέθηκαν σε ένα υδάτινο περιβάλλον. Οι αυγιτικοί-κεροστιλβικοί δακίτες αντιπροσωπεύουν τα δακιτικά μέλη της σειράς αυτής. Στα μαφικά ορυκτά ανήκουν οι κλινοπυρόξενοι, οι αμφίβολοι και λίγοι βιοτίτες. Η κυρία μάζα είναι υαλώδης και αποτελείται από μικρόλιθους πλαγιοκλάστων.



Σχήμα 1. Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της τάφρου των Πετρωτών (τροποποιημένος από Arikas & Voudouris 1998)

3.2 Σωσονιτική ομάδα

3.2.1 Πυροξενικοί-βιοτιτικοί ανδεσίτες

Οι πυροξενικοί-βιοτιτικοί ανδεσίτες αποτελούν τα προϊόντα πολυάριθμων μαγματικών επεισοδίων που σχημάτισαν ροές λάβας, τόφφους καθώς και ένα υποηφαιστειακό σώμα. Στα ανατολικά, οι πυροξενικοί-βιοτιτικοί ανδεσίτες είναι έκχυτα πετρώματα και φαίνεται να καλύπτουν δακιτικούς τόφφους και λάβες, ενώ στα δυτικά διεισδύουν στους τραχύτες. Οι φαινοκρύσταλλοι είναι πλαγιόκλαστα, βιοτίτης και κλινοπυρόξενοι. Η μικρολιθική κυρία μάζα περιλαμβάνει κυρίως βελόνες Κ-ούχου αστρίου και διάσπαρτα οξείδια του σιδήρου.

3.2.2 Τραχύτες

Διακρίθηκαν δύο τύποι: οι βιοτιτικοί-αυγιτικοί τραχύτες και βιοτιτικοί-αυγιτικοί-κεροστιλβικοί τραχύτες. Πρόκειται για ροές (τοπικά δόμους) λάβας με έντονη κατάτμηση και χρώματος μαύρου σε υγιή κατάσταση. Οι κύριοι φαινοκρύσταλλοι είναι πλαγιόκλαστα και ακολουθούν οι κλινοπυρόξενοι, αμφίβολοι και ο βιοτίτης. Ο χαλαζίας και το σανίδινο παρατηρούνται σπάνια. Χαρακτηριστικό γνώρισμα των περισσοτέρων δειγμάτων αυτής της ενότητας είναι η παρουσία δύο διαφορετικών τύπων γυαλιού στην κύρια μάζα που αντανακλάται πολύ καθαρά στην ρευστική δομή. Οι δύο τύποι γυαλιού φαίνονται καθαρά σε οξειδωμένα δείγματα όπου μακροσκοπικά διακρίνονται κόκκινες και μαύρες στρώσεις. Στο μικροσκόπιο διακρίνεται μια υγιής άχρωμη και μια οξειδωμένη κόκκινη έως καστανή ποικιλία γυαλιού.

3.3 Υψηλού καλίου ασβεσταλκαλική έως σωσονιτική ομάδα

3.3.1 Ρυοδακιτικοί ιγνιμβρίτες και ιγνιμβριτικοί τόφφοι

Οι ρυοδακιτικοί ιγνιμβρίτες βρίσκονται στη βάση της σωσονιτικής ομάδας. Είναι ελαφρά συνεκτικοποιημένα πετρώματα λευκού χρώματος χωρίς καλή στρώση. Στους ανώτερους ορίζοντες περιέχουν βόμβες μεγέθους αρκετών δεκάδων cm. Στους κατώτερους ορίζοντες χαρακτηρίζονται σαν ιγνιμβρίτες πλούσιοι σε φαινοκρυστάλλους (30-40% κ.ο). Περιλαμβάνουν κυρίως σπασμένους και διαβρωμένους άστριους και χαλαζία. Οι ιγνιμβριτικοί τόφφοι συγκρινόμενοι με τους προαναφερθέντες ρυοδακιτικούς τόφφους βάσης, είναι πιο σκουρόχρωμοι και καλύτερα στρωμένοι.

3.4 Ρυολιθική ομάδα

3.4.1 Ρυόλιθοι

Οι ρυόλιθοι αναπτύσσονται κυρίως στο ΝΔ τμήμα της τάφρου. Στο μικροσκόπιο υπολείμματα θραυσμάτων γυαλίου υποδεικνύουν τον αρχικό ιγνιμβριτικό χαρακτήρα των πετρωμάτων αυτών. Οι φαινοκρύσταλλοι κυριαρχούνται από μαγματικά διαβρωμένους φαινοκρυστάλλους χαλαζία, Κ-ούχους αστρίους, πλαγιόκλαστα και βιοτίτες που έχουν υποστεί αργιλική εξαλλοίωση (σερικίτης, καολινίτης).

3.4.2 Ρυολιθικό τοφφικό λατυποπαγές, τόφφος Πετρωτών, σειρές Οδοντωτού

Το ρυολιθικό τοφφικό λατυποπαγές, ο τόφφος των Πετρωτών και οι ρυολιθικές σειρές του Οδοντωτού ταξινομούνται σαν μία ενιαία ομάδα. Το ρυολιθικό τοφφικό λατυποπαγές σχετίζεται με τους γειτονικούς ρυολίθους. Οι φαινοκρύσταλλοι και η κυρία μάζα και στους δύο πετρολογικούς τύπους είναι ίδια. Το τοφφικό λατυποπαγές διαφοροποιείται στο ότι περιλαμβάνει συστατικά από παλαιότερους σχηματισμούς. Ο τόφφος των Πετρωτών καταλαμβάνει τον ομώνυμο λόφο και την έκταση στα δυτικά και ΝΔ των Πετρωτών κυρίως με μορφή πυριτικών καλυμμάτων. Ο τόφφος των Πετρωτών περιέχει φαινοκρυστάλλους μαγματικού χαλαζία και λατύπες κυρίως από το υπόβαθρο. Στο μικροσκόπιο μερικά δείγματα έχουν σαφή ιγνιμβριτικό χαρακτήρα. Η ετερογενούς σύστασης σειρά του Οδοντωτού καταλαμβάνει την έκταση γύρω από την ομώνυμη ράχη. Τη σειρά αυτή διαπερνά στο Οδοντωτό έντονα υδροθερμικά εξαλλοιωμένο (πυριτίωση, αλουνιτίωση) ρυολιθικό dike διεύθυνσης περίπου Α-Δ.

4 ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ

Η γεωχημεία των ηφαιστιτών της τάφρου των Πετρωτών ερευνήθηκε στη βάση 82 χημικών αναλύσεων κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων. Επιλεγμένες χημικές αναλύσεις από υγιείς μαγματίτες της τάφρου των Πετρωτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Το σχήμα 3 παρουσιάζει τη κατανομή επιλεγμένων κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων ως πρός τό SiO_2. Με βάση το διάγραμμα SiO_2 vs Zr/TiO_2 του σχήματος 3 (Winchester & Floyd 1977), οι ηφαιστίτες των Πετρωτών χαρακτηρίζονται σαν ανδεσίτες, τραχυανδεσίτες, ρυοδακίτες έως ρυόλιθοι. Σύμφωνα με την ταξινόμηση των Peccerillo & Taylor (1976) οι πυροξενικοί ανδεσίτες και αυγιτικοί-κεροστιλβικοί δακίτες ταξινομούνται στις ασβεσταλκαλικές έως υψηλού καλίου ασβεσταλκαλικές σειρές, ενώ οι πυροξενικοί-βιοτιτικοί ανδεσίτες και οι τραχυτικές λάβες στη σωσονιτική σειρά (βλέπε σχήμα 3, SiO_2 vs K_20). Οι ρυοδακιτικοί ιγνιμβρίτες παρουσιάζουν υψηλού καλίου ασβεσταλκαλική έως σωσονιτική συγγένεια και συνδέονται γεωχημικά με τους τραχύτες. Τέλος οι ρυόλιθοι και οι ρυολιθικοί τόφφοι αποτελούν ανεξάρτητη ενότητα. Στα διαγράμματα έχουν προβληθεί για λόγους σύγκρισης και οι ασβεσταλκαλικοί μαγματίτες από τη γειτονική μεταλλοφόρο περιοχή Κασσιτερών που αποτελεί τη βορειοανατολική προέκταση της τάφρου των Πετρωτών. Οι πετρογραφικές ομάδες που περιγράφονται στη τάφρο των Πετρωτών (και τη περιοχή Κασσιτερών) διακρίνονται καθαρά στη βάση της κατανομής των ιχνοστοιχείων Ba, Zr, Nb, Th (και Rb, Sr, Pb) ως προς το SiO_2.

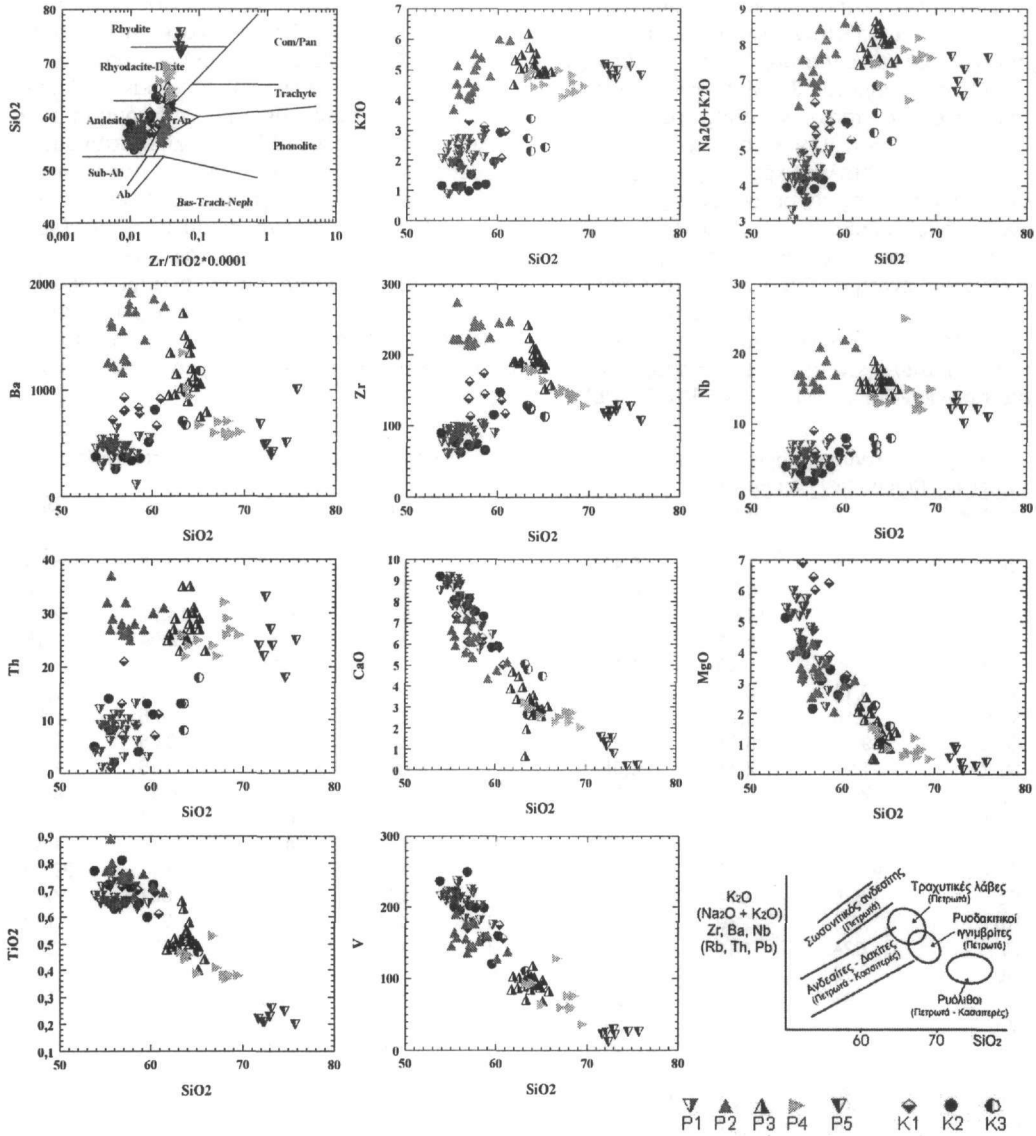
Πίνακας 1. Επιλεγμένες χημικές αναλύσεις κύριων στοιχείων (κ.β%) και ιχνοστοιχείων (ppm) από υγιείς ηφαιστίτες της τάφρου των Πετρωτών.

Sample	A13	SA01	SA13	D03	D09	RD04	RD09	R05
SiO_2	54,35	57,61	55,42	64,09	61,74	63,36	69,49	75,74
TiO_2	0,66	0,76	0,77	0,53	0,48	0,47	0,38	0,2
Al_2O_3	14,05	14,97	15,62	14,87	15,13	14,86	14,72	12,51
Fe_2O_3	2,02	5,31	5,44	4	3,03	2,51	2,94	1,15
FeO	5,60	1,20	1,41	0,39	1,03	0,98		
MnO	0,11	0,10	0,12	0,08	0,08	0,07	0,03	0,03
MgO	5,16	3,21	3,50	1,11	2,07	1,55	0,5	0,4
CaO	9,02	6,31	6,37	3,18	3,91	3,22	2,05	0,22
Na_2O	1,97	2,58	2,58	3,23	2,92	2,71	3,16	2,81
K_2O	2,26	5,15	4,53	5,09	4,51	4,75	4,47	4,81
P_2O_5	0,41	0,61	0,47	0,32	0,25	0,23	0,03	0,05
LOI	3,58	2,12	3,05	2,47	3,88	4,25	1,4	1,32
Total	99,19	99,87	99,28	99,36	99,03	98,96	99,17	99,25
Ba	529	1914	1636	1349	950	1345	601	994
Rb	172	239	185	236	202	226	216	139
Sr	624	644	572	453	432	408	280	232
Nb	6	17	17	16	16	14	15	11
Zr	95	240	222	196	190	182	128	107
Y	19	26	21	22	18	16	15	16
Th	12	25	27	28	25	26	26	25
Cr	136	142	179	100	53	52	11	4
Ni	28	34	42	47	9	13	5	1
V	216	177	165	118	85	94	37	26
Cu	45	32	42	17	1	4	1	
Pb	16	64	36	33	31	49	44	19
Zn	72	61	60	52	48	44	29	19
La	17	41	46	67	49	35	30	51
Ce	29	72	91	53	61	75	45	64
Nd	17	42	39	29	17	41	9	16

A13: Πυροξενικός ανδεσίτης, SA01, 13: Σωσονιτικοί ανδεσίτες, DO3, 09: Τραχυτικές λάβες Ασκητών, RD04, 09: Ρυοδακιτικοί ιγνιμβρίτες, R05: Ρυόλιθος.

Η εξέλιξη των πυροξενικών ανδεσιτών προς δακίτες στην ασβεσταλκαλική ομάδα συνοδεύεται από αύξηση των K_2O, Na_2O+K_2O, Ba, Zr, Nb, Th, και Rb, Pb, και μείωση των Fe_2O_3+FeO, MgO,

CaO, TiO_2, Sr και V με το SiO_2. Πρόκειται για γεωχημικές τάσεις που αποδίδονται σε διαδικασίες μαγματικής διαφοροποίησης λόγω κλασματικής κρυστάλλωσης.



Σωσονιτική ομάδα
P2: σωσονιτικοί ανδεσίτες (Πετρωτά)
P3: τραχυτικές λάβες (Πετρωτά)

Υψηλού Κ ασβεσταλκαλική έως σωσονιτική ομάδα
P4: ρυοδακιτικοί ιγνιμβρίτες, τόφφοι (Πετρωτά)

Ρυολιθική ομάδα: P5: Ρυόλιθοι (Πετρωτά)

Ασβεσταλκαλική ομάδα
P1: πυροξενικοί ανδεσίτες (Πετρωτά)

K1: μονζοδιορίτης (Κασσιτερές),
K2: πυροξενικοί ανδεσίτες (Κασσιτερές),
K3: δακίτες (Κασσιτερές)

Σχήμα 3. Διαγράμματα συσχέτισης κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων με το SiO_2 (για λόγους σύγκρισης προβάλλονται ηφαιστίτες και ο χαλαζιακός μονζοδιορίτης απο τη γειτονική μεταλλοφόρο περιοχή Κασσιτερών)

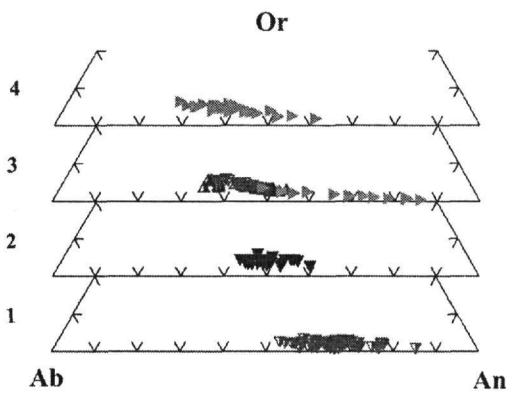
Η γεωχημική συμπεριφορά της σωσονιτικής ομάδας περιγράφεται στα περισσότερα διαγράμματα από δύο τάσεις με αλλαγή περίπου στο 60% SiO_2. Οι τάσεις των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων στους σωσονιτικούς ανδεσίτες είναι αντίστοιχες με αυτές που παρατηρήθηκαν στη ασβεσταλκαλική ανδεσιτική-δακιτική ομάδα υποδεικνύοντας διαδικασίες διαφοροποίησης λόγω κλασματικής κρυστάλλωσης.

Οι τραχύτες και οι ρυοδακιτκοί ιγνιμβρίτες παρουσιάζουν αρνητική συσχέτιση των στοιχείων K_2O, Na_2O+K_2O, Rb, Ba, Zr, Nb, και Th με το SiO_2 δηλαδή αντίστροφο τάση από εκείνη που παρατηρήθηκε στους πυροξενικούς ανδεσίτες και στους σωσονιτικούς ανδεσίτες. Για την εξέλιξη αυτών των πετρωμάτων αυτών δεν υποστηρίζεται η άποψη μαγματικής διαφοροποίησης

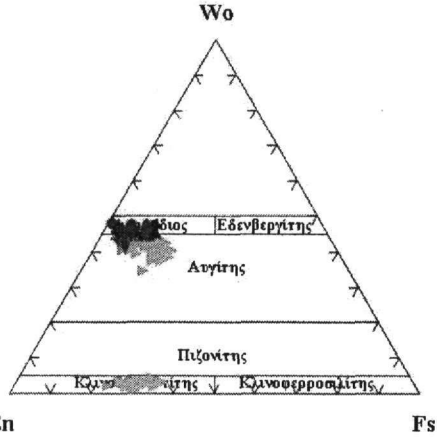
5 ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ

Ορυκτοχημικές μελέτες στους ηφαιστίτες των Πετρωτών έδωσαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

Πλαγιόκλαστα: Τα πλαγιόκλαστα των πυροξενικών ανδεσιτών χαρακτηρίζονται από έντονη ζώνωση και αντίστοιχα μεγάλη διακύμανση του χημισμού τους από An= 94% στο κέντρο έως An= 50% στα περιθώρια των κρυστάλλων (Σχ. 4α). Οι ρυόλιθοι περιέχουν τα οξινότερα πλαγιόκλαστα (An= 27-38%, Ανδεσίνης/Ολιγόκλαστο). Ο χημισμός τους στα υπόλοιπα πετρώματα ποικίλει μεταξύ ανδεσίνη και βυτοβνίτη με κέντρο συχνότητας An γύρω στα 50% (Ανδεσίνης/λαβραδόριο).



Σχήμα 4α. Χημισμός πλαγιοκλάστων στους ηφαιστίτες της τάφρου των Πετρωτών. (1) πυροξενικοί ανδεσίτες ; (2) σωσονιτικοί ανδεσίτες; (3) τραχύτες, (4) ρυοδακιτικοί ιγνιμβρίτες. Στους τραχύτες τα μαγματικά διαβρωμένα πλαγιόκλαστα παρουσιάζουν ενδιάμεσο χημισμό (ανδεσίνης) ενώ τα πλαγιόκλαστα στους ακέραιους φαινοκρυστάλλους καταλαμβάνουν το πεδίο βασικού χημισμού (βυτωβνίτη-λαβραδορίτη)



Σχήμα 4β. Ταξινόμηση πυροξένων στους διάφορους ηφαιστίτες της τάφρου των Πετρωτών και της περιοχής Κασσιτερών. Οι κλινοπυρόξενοι των σωσονιτικών ανδεσιτών, τραχυτικών λαβών και των ανδεσιτών των Κασσιτερών συμπίπτουν στο όριο διοψίδιου-αυγίτη. Οι κλινοπυρόξενοι των ανδεσιτών της τάφρου των Πετρωτών κατατάσσονται στον διοψιδικό αυγίτη και οι ορθοπυρόξενοι των ίδιων ανδεσιτών στον βρονζίτη έως υπερσθενή.

Μια ιδαίτερη ομάδα αποτελούν τα πλαγιόκλαστα στις τραχυτικές λάβες (Σχ. 4α) τα οποία χημικά και μορφολογικά μπορούν να χωρισθούν σε δύο κατηγορίες: α) πλαγιόκλαστα μέσου χημισμού (An 33-53%), με ποικίλες μαγματικές διαβρώσεις και διάτρητους κρυστάλλους απο εγκλείσματα της κύριας μάζας (Σχ. 5) και β) βασικά πλαγιόκλαστα με An 55-86% σε ακέραιους φαινοκρυστάλλους που συχνά συσσωρεύονται με αυτούς του πυροξένου και του μαγνητίτη. Τα πλαγιόκλαστα αυτά ευρίσκονται συχνότερα μέσα στις μικροσκοπικά εμφανιζόμενες καστανοκόκκινες, από ότι στις άχρωμες παραλλαγές γυαλιού της κυρίας μάζας.

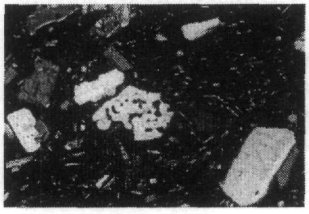
Καλιούχοι άστριοι: Κάλιο και καλιούχοι άστριοι δεσμεύονται στους ανδεσιτικούς ηφαιστίτες στη κυρία μάζα του πετρώματος. Υγιείς φαινοκρυστάλλους σανίδινου περίεχουν από τους μελετηθέντες

ηφαιστίτες μόνο οι ρυοδακιτικοί ιγνιμβρίτες και οι ρυόλιθοι. Οι μικροαναλύσεις υποδεικνύουν χημισμό με μέση σύσταση $Or_{75}Ab_{25}$.

Βιοτίτες: Οι βιοτίτες στους διάφορους μαγματίτες δεν παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις στον χημισμό τους και ταξινομουνται γενικά στο χώρο του μεροξένου. Αισθητή διαφορά χημισμού παρουσιάζουν οι πλούσιοι σε μαγνήσιο βιοτίτες των σωσονιτικών ανδεσιτών.

Κλινοπυρόξενοι: Οι κλινοπυρόξενοι αποτελούν το πιο συνηθισμένο φεμικό ορυκτό στους ηφαιστίτες. Οι μικροαναλύσεις από τους διαφορετικούς πετρολογικούς τύπους οδηγούν τελικά στο συμπέρασμα ότι οι διαφορές χημισμού είναι μικρές έως ασήμαντες (Σχ. 4β). Ο χημισμός όλων των κλινοπυρόξενων καταλαμβάνει το πεδίο μεταξύ αυγίτη και διοψίδιου.

Ορθοπυρόξενοι: Αποτελούν μετά τον κλινοπυρόξενο βασικό φεμικό συστατικό ανδεσιτικών ηφαιστιτών (απουσιάζουν από τους σωσονιτικούς ανδεσίτες). Οι ορθοπυρόξενοι των πυροξενικών ανδεσιτών παρουσιάζουν μέση σύσταση $En_{70}Fs_{30}$ (βρονζίτης/υπερσθενής, Σχ. 4β).



Σχήμα 5. Μικροφωτογραφία τραχυτικής λάβας δείχνει δύο τύπους πλαγιοκλάστων: μαγματικά διαβρωμένα (στο κέντρο) και υγιή (κάτω δεξιά), βιοτίτη και πυρόξενο εντός μικροκρυσταλλικής κύριας μάζας (#nls, μήκος φωτογραφίας 2.2 mm)

Ύαλος της κυρίας μάζας: Από τις μικροαναλύσεις που έγιναν στο γυαλί διαφόρων ηφαιστειακών τύπων, θεωρείται απαραίτητο να αναφερθούν οι υψηλές περιεκτικότητες καλίου του γυαλιού στις τραχυτικές λάβες (K_2O = 6.2 έως 8.0%) και στους ρυοδακιτικούς ιγνιμβρίτες (K_2O = 5.0 έως 7.1%). Αξιοσημείωτη είναι επίσης η σχετικά μεγάλη διακύμανση χημισμού στο γυαλί (74 μικροαναλύσεις) των δύο αυτών ηφαιστειακών τύπων, και ιδιαίτερα των τραχυτικών λαβών (πχ. SiO_2 από 66.9-74.2%).

6 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

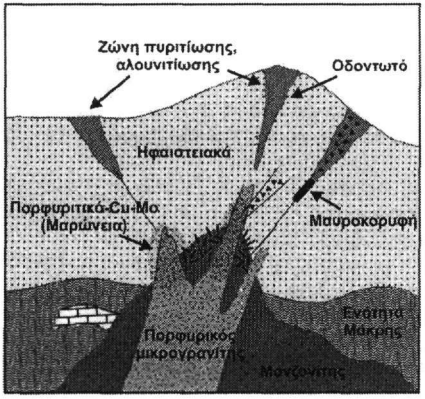
Η έρευνα των ηφαιστιτών της τάφρου των Πετρωτών υπέδειξε την παρουσία ασβεσταλκαλικών και σωσονιτικών μαγματιτών (που πιθανόν εξελίχθηκαν σχεδόν ταυτόχρονα μεταξύ 30.8-29.0 Ma με βάση τους Hague (1993) και Pecskay et al. (2003), καθώς και ρυολίθων που είναι πιθανόν προιόντα ανατηκτικής προέλευσης από τον φλοιό. Αν και ο τριτογενής μαγματισμός της Δ. Θράκης έχει αποδοθεί σε διαδικασίες κατάδυσης κάτω από την Ευρωπαϊκή ηπειρωτική πλάκα, η τοποθέτηση των μαγμάτων έλαβε χώρα λόγω της εφελκυστικής κατάρρευσης που ακολούθησε την αλπική ορογένεση. Πηγή προέλευσης των ενδιάμεσης σύστασης μαγμάτων έχει θεωρηθεί ένας εμπλουτισμένος σε LILE και LREE λιθοσφαιρικός μανδύας (Sideris 1975, Fytikas et al. 1984, Innocenti et al. 1984, Del Moro et al. 1988, Christofides et al. 1998, Pe-Piper et al. 1998, Παπαδοπούλου 2002, Pe-Piper & Piper 2002, Pecskay et al. 2003).

Από τη γεωχημική μελέτη προκύπτουν ανοδικές τάσεις με προοδευτική μαγματική διαφοροποίηση κυρίως για την ασβεσταλκαλική ομάδα των ανδεσιτών-δακιτών (Πετρωτά-Κασσιτερές) και κατά δεύτερο λόγο για τη σειρά των σωσονιτικών ανδεσιτών (Πετρωτά).

Οι αντίστροφες γεωχημικές τάσεις που παρουσιάζουν οι τραχύτες-ρυοδακιτικοί ιγνιμβρίτες υποδεικνύουν υβριδικές διαδικασίες για τη πετρογένεση τους. Οι Brooks (1977), Gamble (1979) και Arikas (1986) περιγράφουν παρόμοιες γεωχημικές τάσεις και τις αποδίδουν σε υδριδικές διαδικασίες μεταξύ διαφοροποιημένων βασικών και όξινων μαγμάτων. Ορισμένες ιδιότητες των τραχυτικών λαβών των Πετρωτών (διάφορα είδη πλαγιοκλάστων, ταινιοειδείς παραλλαγές του χρώματος και διακύμανση χημισμού της υάλου στη κύρια μάζα) ενισχύουν την άποψη της γένεσης τους λόγω μαγματικής ανάμειξης. Διαδικασίες ανάμειξης μαγμάτων προτάθηκαν ήδη και απο τους Pecskay et al. (2003), για την πετρογένεση ηφαιστιτών στον ευρύτερο χώρο της Δ. Θράκης.

Οι ρυόλιθοι (Πετρωτά-Κασσιτερές) αποκλίνουν από την τάση της ασβεσταλκαλικής σειράς, και συνεπώς δεν αποτελούν συνέχεια της μαγματικής διαφοροποίησης των ανδεσιτών. Παρόλο που οι ρυόλιθοι ακολουθούν σε γενικές γραμμές τη τάση της σωσονιτικής ακολουθίας και θα μπορούσαν να αποτελούν προϊόντα διαφοροποίησης της ακολουθίας αυτής, πιστεύεται ότι είναι φλοιικά προιό-

ντα ανατηκτικής προέλευσης. Η άποψη αυτή έχει βασιστεί κυρίως σε ισοτοπικές μελέτες άλλων ρυολιθικών εμφανίσεων των νομών Έβρου και Ροδόπης, όπως της περιοχής Πετρωτών (ΒΑ Έβρος), όπου γεωχημική και ισοτοπική μελέτη ρυολίθων έδειξε ότι πιθανή προέλευση τους ήταν ανάτηξη του κατώτερου έως μέσου φλοιού (Barbieri et al. 2001). Στα ίδια συμπεράσματα καταλήγει και η Παπαδοπούλου (2002) για τους όξινης σύστασης πλουτωνίτες της Μαρώνειας, άποψη που βασίστηκε σε ισοτοπικές μελέτες Sr και O.



Σχήμα 6. Υποθετικό μοντέλο συσχετίζει τον όξινο ρυολιθικό μαγματισμό με τις ζώνες πυριτίωσης και αλουνιτίωσης των ηφαιστιτών στις θέσεις Μαυροκορυφή και Οδοντωτό (που συνδέονται με επιθερμικές μεταλλοφορίες πολυτίμων μετάλλων). Επίσης διακρίνεται η σχέση στο χώρο μεταξύ της πορφυριτικής εμφάνισης στα Κτίσματα/Μαρώνειας και των επιθερμικών μεταλλοφοριών.

Σύγκριση μεταξύ των σωσονιτών και των ρυολίθων της τάφρου αφενός, και του γειτονικού συμπλέγματος της Μαρώνειας (Παπαδοπούλου 2002) αφετέρου, υποδεικνύει ότι το τελευταίο αποτελεί πλουτώνιο ισοδύναμο του σωσονιτικού και του ρυολιθικού μαγματισμού στη τάφρο. Τέλος η σύγκριση της ασβεσταλκαλικής έως υψηλού καλίου ασβεσταλκαλικής ακολουθίας της τάφρου των Πετρωτών με ηφαιστίτες από την περιοχή βορειοανατολικά της τάφρου (Μέστη-Κασσιτερές) δείχνει γεωχημικές και πετρογραφικές ομοιότητες. Ένα μεγάλο τμήμα των ηφαιστιτών της τάφρου χαρακτηρίζεται από έντονη ανάπτυξη μεταλλοφοριών επιθερμικού τύπου, πχ. οι ασβεσταλκαλικοί ανδεσίτες στο λόφο Περάματος (Lescuyer et al. 2003), και τη Μαυροκορυφή (Βουδούρης & Σκαρπέλης 1998; Skarpelis et al. 1999), όπως επίσης και η γειτονική περιοχή Κασσιτερών-Σαπών. Όπως φαίνεται από το σχήμα 1 ζώνες πυριτίωσης και αλουνιτίωσης αναπτύσσονται σε όλες τις πετρογραφικές ομάδες που ερευνήθηκαν στη παρούσα μελέτη. Η έντονη παρουσία αλουνίτη+χαλαζία στο ρυολιθικό dike που διασχίζει το Οδοντωτό, υποδεικνύει ότι ο νεώτερος ρυολιθικός μαγματισμός πρέπει να ήταν υπεύθυνος για την όξινο-θειική εξαλλοίωση (πυριτίωση, αλουνιτίωση) των ηφαιστιτών. Τονίζεται ότι η κύρια ζώνη οπαλιτίωσης στο ΒΑ τμήμα της τάφρου έχει ακριβώς την ίδια διεύθυνση (ΔΒΔ) όπως και εκείνη στο Οδοντωτό. Σε ότι αφορά τις πυριτιώσεις δυτικά και βόρεια των Πετρωτών, ο Hague (1993) δέχεται ότι αυτές, σε συνδυασμό με εκείνη του Οδοντωτού οριοθετούν ένα καλδερικό βύθισμα. Οι ζώνες πυριτίωσης αποτελούν τμήμα του καλδερικού ρήγματος το οποίο έδρασε σαν εστία για τα ανερχόμενα ρυολιθικά μάγματα, και στη συνέχεια για τα αέρια και τα υδροθερμικά διαλύματα. Το σχήμα 6 παριστά ένα υποθετικό μοντέλο για τις μεταλλογενετικές διαδικασίες στη περιοχή, τη σχετική θέση της πορφυριτικής εμφάνισης Cu-Mo στα Κτίσματα της Μαρώνειας, την πιθανή ύπαρξη μιάς άλλης παρόμοιας εμφάνισης κάτω από το Οδοντοτό ή στο βορειοανατολικό τμήμα της Τάφρου κάτω από του πυροξενικούς ανδεσίτες, και την σχέση του ρυολιθικού μαγματισμού με τις ζώνες αλουνιτίωσης και πυριτίωσης στη περιοχή.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Βουδούρης, Π., και Σκαρπέλης, Ν., 1998. Μεταλλοφορίες επιθερμικού χρυσού-αργύρου στις περιοχές Περάματος (Θράκη) και Λήμνου. *Δελτ. Ελλην. Γεωλ. Εταιρ.*, XXXII/3, 125-135.

Παπαδόπουλος, Π., 1982. Γεωλογικός χάρτης Ελλάδος, κλίμακα 1:50000, Φύλλο Μαρώνεια, Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.

Παπαδοπούλου, Λ., 2002. Ισορροπία ορυκτών φάσεων, συνθήκες κρυστάλλωσης και εξέλιξη του πλουτωνίτη της Μαρώνειας, Θράκη. Διδακτοριική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 336σ.

Arikas, K., 1986. Geochemie und Petrologie der permischen Rhyolite in Südwestdeutschland (Saar-Nahe-Pfalz-Gebiet, Odenwald, Schwarzwald) und in den Vogesen. Pollichia Buch Publications, (8), Habil. thesis, 278s.

Barbieri, M., Castorina, U., Masi, U., Garbarino, C., Nicoletti M., Kassoli-Fournaraki, A., Filippidis, A., and Mignardi, S., 2001. Geochemical and isotopic evidence for the origin of rhyolites from Petrota (Thrace, Greece) and geodynamic significance. *Chem. Erde*, 61, 13-29.

Biggazzi, G., Del Moro, A., Innicenti, F., Kyriakopoulos, K., Manetti, P., Papadopoulos, P., Norelli, P., and Magganas, A., 1987. The magmatic intrusive complex of Petrota, West Thrace: age and geodynamic significance. *Geol. Rhodop.*, 1, 290-297.

Brooks, C.K., 1977. Example of magma mixing from the Kialineq district of east Greenland. *Bull. Geol. Soc. Denmark*, 26, 77-83.

Christofides, G., Soldatos, T., Eleftheriadis, G., and Koroneos, A., 1998. Chemical and isotopic evidence for source contamination and crustal assimilation in the Hellenic Rhodope plutonic rocks. *Acta Vulcanologica*, 10, 305-318.

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.

Frass, A., Hegewald, S., Kloos, R.M., Tesch, C., and Arikas, K., 1990. The geology of the graben of Petrota (Thrace, NE Greece), *Geologica Rhodopica*, 2, 50-63.

Fytikas, M., Innocenti, F., Manetti, P., Mazzuoli, R., Peccerillo, A., and Villari, L., 1984. Tertiary to Quaternary evolution of volcanism in the Aegean region, In: J.E. Dixon, and A.H.F. Robertson (eds), *The geological evolution of the eastern Mediterranean*. Oxford, Geol. Soc. Spec. Publ., 17, 687-699.

Gamble, J.A., 1979. Some relationships between coexisting granitic and basaltic magmas and genesis of hybrid rocks in the tertiary central complex of Slieve Gulion, Northeast Ireland. *Jour. Volc. Geoth. Res.*, 5, 297-316.

Hague, P.F., 1993. The structural and volcanic evolution of tertiary basins along the southern margin of the Rhodope Massiv, Northeastern Greece, Ph.D. thesis (unpubl.), University Southampton, 227pp.

Hegewald, S., 1991. Petrographie und Geochemie der Oligozänen Dacite und Rhyodacite im Nordwesten des Grabens von Petrota/Maronia (Thrakien, Nordgriechenland). Dipl. thesis (unpubl.), University Hamburg, 124pp.

Innocenti, F., Kolios, N., Manetti, O., Mazzuoli, R., Peccerilo, G., Rita, F., and Villari, L., 1984. Evolution and geodynamic significance of the tertiary orogenic volcanism in northeastern Greece. *Bull. Volcanol.*, 47, 25-37.

Kloos, R.M., 1991. Geologische und petrographisch-geochemische Untersuchungen an Oligozaenen Vulkaniten im zentralen Teil des Grabens von Petrota/Maronia (Thrakien, Nordgriechenland). Dipl. thesis (unpubl.), University Hamburg, 117pp.

Lescuyer, J.L., Bailly, L., Cassard, D., Lips, A.L.W., Piantone, P., and McAlister, M., 2003. Sediment-hosted gold in south-eastern Europe: the epithermal deposit of Perama, Thrace, Greece. In: Eliopoulos et al. (eds), *Mineral Exploration and Sustainable Development*, Rotterdam, Millpress Publications, 499-502.

Pe-Piper, G., Christofides, G., and Eleftheriadis, G., 1998. Lead and neodymium isotopic composition of tertiary igneous rocks of northeastern Greece and their regional significance. *Acta Vulcanologica*, 10, 255-263.

Pe-Piper, G., and Piper, D.J.W., 2002. *The igneous rocks of Greece: the anatomy of an orogen*, Berlin, Borntträger Publications, 645pp.

Peccerilo, A., and Taylor, S.R., 1976. Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, Northern Turkey, *Contr. Miner. Petrol.*, 58, 63-81.

Pecskay, Z., Eleftheriadis, G., Koroneos, A., Soldatos, T. and Christofides, G., 2003. K/Ar dating, geochemistry and evolution of the Tertiary volcanic rocks (Thrace, northeastern Greece). In: D. Eliopoulos et al. (eds), *Mineral Exploration and Sustainable Development*, Rotterdam, Millpress Publications, 1229-1232.

Sideris, C., 1975. Investigation of specific characteristics of the plutonic and volcanic rocks of eastern Rhodope zone. Relationship between volcanism - plutonism. Habil thesis (unpulb), University Athens, 108pp.

Skarpelis, N., Voudouris, P., and Arikas, K., 1999. Exploration for epithermal gold in SW Thrace, Greece: New target areas. In: C.L. Stanley et al. (eds), *Mineral deposits: Processes to Processing*, Rotterdam, Balkema Publications, 589-592.

Tesch, Ch., 1991. Geologische und petrographisch-geochemische Untersuchungen an tertiären Vulkaniten im nordöstichen Teil des Grabens von Petrota/Maronia (Thrakien, Nordgriechenland). Dipl. thesis (unpubl.), University Hamburg, 123pp.

Voudouris, P., 1993. Mineralogische, Mikrothermometrische und geochemische Untersuchungen an epithermalen Au-Ag-Gangmineralisationen bei Kassiteres/Sape (nordostgriechenland), Ph.D. thesis (unpubl.), University Hamburg, 218pp

Winchester, J.A., and Floyd, P.A., 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements, *Chem. Geol.*, 20, 325-343.

ABSTRACT

PETROLOGY – GEOCHEMISTRY AND METALLOGENESIS OF VOLCANIC ROCKS IN THE PETROTA GRABEN/MARONIA, W. THRACE

Arikas K.[1] , Voudouris P.[2], Kloos R.M.[1], and Tesch Ch. [1]

[1] *Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Hamburg, D-20146 Hamburg, mi9a004@mineralogie.uni-hamburg.de*

[2] *Department of Mineralogy – Petrology, Faculty of Geology, University of Athens, 15784 Athens, voudouris@geol.uoa.gr*

The petrological, mineralogical and geochemical study of tertiary volcanic rocks from Petrota Graben/Maronia, resulted in the distinction of the following petrographic groups: a) a high-K calc-alkaline group (andesites-dacites), b) a shoshonitic group (shoshonitic andesites, trachytic lavas, c) rhyodacitic ignimbrites and ignimbritic tuffs with high-K calc-alkaline to shoshonitic affinity, and d) rhyolites. The shoshonitic volcanic rocks and the rhyolites are probably originated from the neighbouring Maronia plutonic complex. In addition the calc-alkaline group is related to similar volcanics outcroping in the Mesti-Kassiteres area (the northeastern extension of the Graben). The petrogenesis of the volcanic rocks of the Petrota gragen is attibuted to fractional crystallization and/or magma mixing processes. Epithermal style mineralizations in Mavrokoryfi, Perama Hill and Odontoto are believed to be genetically related to the rhyolitic magmatism in the area.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΜΟΛΥΒΔΟΥΧΟΙ "ΑΛΟΥΝΙΤΕΣ" ΣΕ ΖΩΝΕΣ ΕΞΑΛΛΟΙΩΣΗΣ ΕΠΙΘΕΡΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΩΝ ΣΤΗ Δ. ΘΡΑΚΗ

Βουδούρης Π.[1], Αρίκας Κ.[2], και Κατερινόπουλος Α.[1]

[1] *Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Αθηνών 15784 Αθήνα, voudouris@geo.uoa.gr*

[2] *Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Hamburg, D-20146, Hamburg, mi9a004@mineralogie.uni-hamburg.de*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Για πρώτη φορά αναφέρεται η ύπαρξη μολυβδούχων μελών της υπερομάδας αλουνίτη από ζώνες προχωρημένης αργιλικής εξαλλοιώσης πορφυριτικών και επιθερμικών μεταλλοφοριών στη Θράκη. Πρόκειται για Ca-Sr-Ba-Pb-ούχα φωσφορικά-θειικά ορυκτά τα οποία είναι στερεά διαλύματα μεταξύ ακραίων μελών των ομάδων αλουνίτη, γουντχαουζεΐτη και κρανδαλλίτη. Οι μέγιστες περιεκτικότητες σε PbO στους "αλουνίτες" των εμφανίσεων της Μαυροκορυφής και της Μελίταινας είναι 24.7% και 17.4% αντίστοιχα. Τα Pb-ούχα φωσφορικά-θειικά ορυκτά απαντούν στον πυρήνα των κρυστάλλων και περιβάλλονται από συνηθισμένους K-Na-ούχους αλουνίτες (Μαυροκορυφή) και Ba-ούχο γουντχαουζεΐτη (Μελίταινα), ένδειξη ότι σχηματίσθηκαν σε ένα υπογενετικό μαγματικό-υδροθερμικό περιβάλλον λόγω διάλυσης μαγματικού απατίτη και αστρίων από φωσφορικά-θειικά διαλύματα.

Η ορυκτοχημική μελέτη των "αλουνιτών" πιστεύεται ότι μπορεί να δώσει πληροφορίες σε ότι αφορά τις συνθήκες γένεσης ζωνών προχωρημένης αργιλικής εξαλλοίωσης στον Ελλαδικό χώρο και να αποτελέσει οδηγό γιά διάκριση του επιθερμικού από το βαθύτερο πορφυριτικό περιβάλλον γενικότερα.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στα πλαίσια μίας εκτεταμένης ορυκτοχημικής μελέτης "αλουνιτών" στις ζώνες εξαλλοιώσεων πορφυριτικών και επιθερμικών μεταλλοφοριών στη Θράκη, περιγράφονται "αλουνίτες" με ιδιαίτερα υψηλές περιεκτικότητες σε μόλυβδο από τις εμφανίσεις του λόφου Μαυροκορυφής στην τάφρο των Πετρωτών και της Μελίταινας στο Νομό Ροδόπης.

Τα ορυκτά της υπερομάδας του αλουνίτη περιλαμβάνουν τουλάχιστον 40 είδη τα οποία ανήκουν σε διάφορες ομάδες: την ομάδα του αλουνίτη, του γουντχαουζείτη, του κρανδαλλίτη κλπ. Ο γενικός χημικός τύπος των ορυκτών αυτών είναι: $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$ όπου

A: Na, U, K, Ag, NH_4, Pb, Ca, Ba, Sr, REE αναφέρεται σε μεγάλα κατιόντα σε 12-εδρική σύνταξη

B: Al, Fe, Cu, Zn, αναφέρεται σε κατιόντα με οκταεδρική σύνταξη

$(XO_4)^{x-}$: Ανιόντα όπως SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, SiO_4^{4-} καθώς επίσης και ομάδες με επιπλέον πρωτόνια όπως $(PO_3OH)^{2-}$ σε τετραεδρική σύνταξη.

Η υπερομάδα αυτή υποδιαιρείται στις υπερομάδες αλουνίτη (όταν Al>Fe) και γιαροσίτη (όταν Fe>Al). Επίσης ανάλογα με το ποσό των φωσφορικών ιόντων η υπερομάδα αλουνίτη υποδιαιρείται στην ομάδα αλουνίτη (XO_4^{3-} < 0.5 mol) στην ομάδα χινσδαλίτη (Pb-ούχο ακραίο μέλος) - σβανμπεργίτη (Sr-ούχο μέλος) - γουντχαουζεΐτη (Ca-ούχο μέλος) (όταν 0.5 < XO_4^{3-} < 1.5 mol) και τέλος στην ομάδα κρανδαλλίτη (Ba-ούχος γκορσεϊξίτης, Ca-ούχος κρανδαλλίτης, Sr-ούχος γκοϊγιαζίτης, Pb-ούχος πλουμπογκουμμίτης, Ce-ούχος φλορενσίτης, όταν XO_4^{3-} > 1.5 mol).

Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται η ορυκτολογία, ορυκτοχημεία και το περιβάλλον απόθεσης των "αλουνιτών" από τις προαναφερθείσες εμφανίσεις. Τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής πιστεύεται ότι μπορεί να χρησιμοποιηθούν για έρευνες σχετικά με τον εντοπισμό μεταλλοφοριών επιθερμικού και πορφυριτικού τύπου στη Θράκη και γενικότερα στον Ελλαδικό χώρο.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Η περιοχή της νοτιοανατολικής Ροδόπης αποτελεί τμήμα ενός ηπειρωτικού μαγματικού τόξου το οποίο αναπτύχθηκε κατά την περίοδο Ηώκαινο έως Κ. Μειόκαινο. Ο Τριτογενής μαγματισμός της Δ. Θράκης έχει αποδοθεί σε διαδικασίες κατάδυσης κάτω από την Ευρωπαϊκή ηπειρωτική πλάκα, ενώ η τοποθέτηση των μαγμάτων έλαβε χώρα λόγω της εφελκυστικής κατάρρευσης που ακολούθησε την αλπική ορογένεση (Sideris 1975, Innocenti et al. 1984, Del Moro et al. 1988, Christofides et al. 1998, Pe-Piper et al. 1998, Pecskay et al. 2003).

Με το μαγματικό αυτό τόξο συνδέονται γενετικά πολυάριθμες μαγματικές-υδροθερμικές και επιθερμικές μεταλλοφορίες πολυτίμων και βασικών μετάλλων μεταξύ των οποίων και οι δύο εμφανίσεις που αποτελούν αντικείμενο της παρούσας μελέτης: Α) Μελίταινας, περίπου 15 km ΒΔ της Κομοτινής, κοντά στα σύνορα με την Βουλγαρία (Filippidis et al. 1986), Β) Μαυροκορυφής, 2 km, Β των Πετρωτών; (Βουδούρης & Σκαρπέλης 1998, Skarpelis et al. 1999).

Α) ΜΑΥΡΟΚΟΡΥΦΗ: Η εμφάνιση της Μαυροκορυφής βρίσκεται στο κεντρικό τμήμα της τάφρου των Πετρωτών που αποτελεί ένα τεκτονικό βύθισμα του υποβάθρου (μεταμορφωμένα πετρώματα της Περιροδοπικής ζώνης). Η τάφρος των Πετρωτών καλύπτεται κατά κύριο λόγο από ηφαιστειακά και υποηφαιστειακά πετρώματα ενδιάμεσης έως όξινης χημικής σύστασης. Η εμφάνιση της Μαυροκορυφής βρίσκεται εντός ηφαιστειακών λατυποπαγών ανδεσιτικής σύστασης που αποτέθηκαν σε ένα υδάτινο περιβάλλον (Lescuyer et al. 2003). Τα ηφαιστειακά λατυποπαγή διαπερνώνται από συμπαγείς ανδεσιτικούς δόμους λάβας ίδιας ορυκτολογικής σύστασης. Χημικές αναλύσεις υγιών και εξαλλοιωμένων μαγματιτών από την περιοχή Περάματος- Μαυροκορυφής παρουσιάζονται στον πίνακα 1.

Β) ΜΕΛΙΤΑΙΝΑ: Το πέτρωμα ξενιστής της μεταλλοφορίας της Μελίταινας είναι ένας Τριτογενής υποηφαιστειακός δακίτης (Πιν. 1) ο οποίος έχει διεισδύσει εντός των μεταμορφωμένων πετρωμάτων της Ροδοπικής μάζας. Χαρακτηρίζεται απο μεγάλους φαινοκρυστάλλους Κ-ούχου αστρίου, πλαγιοκλάστων, βιοτίτη και αμφιβόλων. Τα ανωτέρω ορυκτά, συμπεριλαμβανομένου και του χαλαζία αποτελούν τη μικροκρυσταλλική κυρία μάζα του πετρώματος.

3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Ο χαρακτηρισμός των ορυκτολογικών συστατικών των ζωνών εξαλλοίωσης και ο χημισμός των αλουνιτών έγινε με βάση μικροαναλύσεις που έγιναν με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή Cameca SX-100 WDS στο Ινστιτούτο Ορυκτολογίας–Πετρογραφίας του Πανεπιστημίου Αμβούργου. Αναλύσεις κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων ολικού πετρώματος έγιναν με την μέθοδο φθορισιμετρίας 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.

4 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ – ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ

4.1 Μαυροκορυφή

Η εμφάνιση αυτή έχει ιδιαίτερη σημασία καθώς παρουσιάζει παρόμοιες παραγενέσεις θειούχων ορυκτών και θειοαλάτων που απαντώνται τόσο σε βαθύτερους ορίζοντες του γειτονικού κοιτάσματος του λόφου Περάματος (Lescuyer et al. 2003) όσο και στον Άγιο Δημήτριο και Οχιά Σαππών (Μιχαήλ 1993, Shaw & Constantinides 2001). Η μεταλλοφορία που εντοπίσθηκε στην θέση αυτή (Βουδούρης & Σκαρπέλης 1998) συνδέεται με φλέβες συμπαγούς πυριτίωσης που βρίσκονται σε βαθύτερα στρωματογραφικά επίπεδα κάτω από μιά ζώνη οπαλιτίωσης σφηνοειδούς μορφής. Πλευρικά από την πυριτική εξαλλοίωση αναπτύσσεται μία ζώνη αλουνίτη (προχωρημένη αργιλική εξαλλοίωση σύμφωνα με την ταξινόμηση των Hayba et al. 1985) που χαρακτηρίζεται από αφθονία αλουνίτη, χαλαζία και λίγο καολινίτη. Η ζώνη αλουνίτη χαρακτηρίζεται από αισθητά χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε SiO_2 σε σχέση με την πυριτική ζώνη (≈ 50% κ.β.) και αυξημένες περιεκτικότητες σε Al_2O_3, K_2O και SO_3 λόγω της αφθονίας του αλουνίτη (Πιν. 1). Ενδιαφέρον παρουσιάζει η περιεκτικότητα σε μόλυβδο της ανάλυσης του ολικού δείγματος (PbO=1.5%, δείγμα 1516) η οποία προέρχεται αποκλειστικά από τον αλουνίτη. Στην ζώνη αλουνίτη ο "αλουνίτης" σχηματίζει μαζί με χαλα-

ζία ψευδομορφώσεις φαινοκρυστάλλων πλαγιοκλάστων και φεμικών ορυκτών ή είναι διάσπαρτος στην κύρια μάζα όπου υπάρχει σε σύμφυση με μικρούς κρυστάλλους χαλαζία. Ο "αλουνίτης" συνοδεύεται από σιδηροπυρίτη.

Πίνακας 1. Επιλεγμένες χημικές αναλύσεις κύριων στοιχείων (κ.β%) και ιχνοστοιχείων (ppm) από υγιείς και εξαλλοιωμένους μαγματίτες Μελίταινας και Μαυροκορυφής-Περάματος.

Sample	1649	1648	1653	V47	V55	V67	1516
SiO_2	65,09	69,20	67,04	55,93	52,96	49,19	51,89
TiO_2	0,55	0,62	0,58	0,63	0,51	0,50	1,00
Al_2O_3	17,15	15,45	16,03	17,21	16,48	15,74	14,79
Fe_2O_3	3,94	3,41	5,09	8,14	3,69	3,98	1,87
MnO	0,05	0,01	0,00	0,16	0,01	0,03	0,00
MgO	1,90	0,61	0,40	3,94	0,07	0,05	0,00
CaO	0,64	0,24	0,24	8,23	0,06	0,08	0,18
Na_2O	3,16	0,00	0,01	2,41	0,31	0,31	0,61
K_2O	3,01	3,63	3,86	1,14	2,89	4,19	2,26
P_2O_5	0,26	0,32	0,27	0,11	0,15	0,12	0,56
H2O+	Δ.Α.	Δ.Α.	Δ.Α.	0,99	8,26	10,66	10,95
H2O-	Δ.Α.	Δ.Α.	Δ.Α.	0,25	1,48	0,18	0,57
SO_3	0,52	2,32	3,72	0,00	11,66	15,17	11,61
LOI	3,50	5,63	5,57	1,24	21,40	26,01	23,13
Ba	1056	1120	799	258	402	488	1654
Ce	74	80	68	5	70	69	164
Cu	9	20	58	18	28	<O.A	22
La	57	67	31	17	16	12	28
Nd	Δ.Α.	Δ.Α.	Δ.Α.	10	18	<O.A	53
Pb	49	542	243	16	1396	706	14606
Rb	126	118	134	49	<O.A	<O.A	0
Sr	353	180	237	349	518	410	1837
Zn	59	52	15	72	3821	108	12
Zr	214	208	194	62	48	47	162

ΜΕΛΙΤΑΙΝΑ: 1649 (προπυλιτιωμένος δακίτης), 1648,1653 (ζώνη σερικίτη, πυροφυλλίτη, διάσπορου, "αλουνίτη", σιδηροπυρίτη). ΜΑΥΡΟΚΟΡΥΦΗ-ΠΕΡΑΜΑ: V47 (υγιής ανδεσίτης), V55,V67,1516 (ζώνη αλουνίτη). Δ.Α.: Δεν αναλύθηκε, <O.A.: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας. LOI=H_2O+SO_3

Εντός της ζώνης φλεβικής πυριτίωσης αναπτύσσονται υδροθερμικά λατυποπαγή που αποτελούνται από τεμάχια συμπαγούς πυριτίωσης εντός συνδετικού υλικού πλούσιου σε μεταλλικά ορυκτά, χαλαζία, αλουνίτη και καολινίτη. Η μεταλλοφορία αποτελείται από σιδηροπυρίτη, μαρκασίτη, φαματινίτη, τετραεδρίτη και γκολντφιελντίτη. Νέες ορυκτοχημικές μελέτες από τα παραπάνω ορυκτά υποδεικνύουν αρχική απόθεση τετραεδρίτη πλούσιου σε Ag (έως 15.5%) και σε Hg (έως 3.1%) και στη συνέχεια φαματινίτη, μη στοιχειομετρικού γκολντφιελδίτη (έως 29.3% Te) και χαλκοπυρίτη. Χαρακτηριστική είναι η απουσία γαληνίτη ή οποιουδήποτε άλλου μεταλλικού ορυκτού του μολύβδου. Αξίζει να αναφερθεί ότι η περιεκτικότητα σε τελλουρίο είναι η υψηλότερη που έχει παρατηρηθεί σε γκολντφιελδίτες από τον Βορειοελλαδικό χώρο: μικροαναλύσεις γκολντφιελδιτών από την επιθερμική μεταλλοφορία των Πεύκων έδωσαν περιεκτικότητες σε Te μεταξύ 14,81-20,51% κ.β. (Δήμου κ.α. 1994), ενώ από την περιοχή Αγίου Δημητρίου/Σαπών 15,95% κβ. (Voudouris 1993). Ο αλουνίτης που συνοδεύει τη φλεβική μεταλλοφορία της Μαυροκορυφής χαρακτηρίζεται από μικρούς ρομβοεδρικούς κρυστάλλους συχνά με ψευδοκυβική όψη.

4.2 Μελίταινα

Πρόκειται για μια εμφάνιση πορφυριτικού Cu-Mo που έχει επικαλυφθεί από ένα υδροθερμικό σύστημα υψηλής θείωσης (Arikas et al. 1990, Μέλφος κ.α. 2001). Μια πυριτική ζώνη εξαλλοίωσης πλούσια σε K-Na-ούχο αλουνίτη αναπτύσσεται στα ανώτερα τμήματα της εμφάνισης. Στα βαθύτερα τοπογραφικά επίπεδα όπου και η παρουσία των χαλαζιακών φλεβιδίων με μολυβδαινίτη ο πρωτόλιθος έχει υποστεί έντονη σερικιτίωση και αργιλική εξαλλοίωση. Παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα υδροθερμικά ορυκτά σε διάφορες αναλογίες: χαλαζίας, σερικίτης και πυροφυλλίτης, φωσφορικά-θειικά ορυκτά του αργιλίου πλούσια σε Ca, Sr, Pb και Ba, καολινίτης, διάσπορο, σιδηροπυρίτης και τέλος σε ίχνη βαρίτης. Χημικές αναλύσεις από σερικιτιωμένο υποηφαιστείτη της Μελίταινας δίνονται στον πίνακα 1.

5 ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ "ΑΛΟΥΝΙΤΩΝ"

Ο χημισμός των "αλουνιτών" εξετάστηκε στη βάση 60 συνολικά μικροαναλύσεων. Τα αποτελέσματα των μικροαναλύσεων δίνονται στον πίνακα 2 (11 ενδεικτικές αναλύσεις). Για την ταξινόμηση και ονοματολογία των "αλουνιτών" που μελετήθηκαν χρησιμοποιήθηκε η ταξινόμηση που προτάθηκε από Scott (1987).

Πίνακας 2. Ενδεικτικές μικροαναλύσεις Pb-Ca-Sr-Ba-ούχων φωσφορικών-θειικών και K-ούχων αλουνιτών

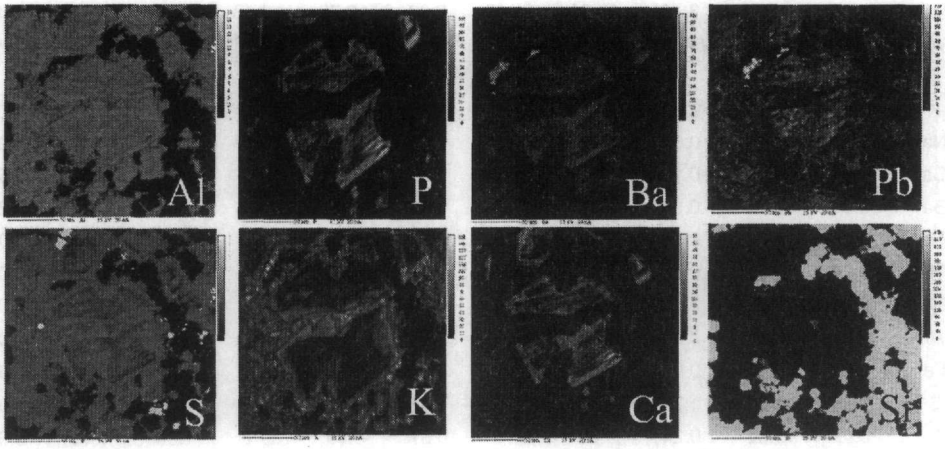
	ΜΑΥΡΟΚΟΡΥΦΗ							ΜΕΛΙΤΑΙΝΑ			
wt %	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
K_2O	5,49	7,60	5,69	0,99	1,42	2,47	1,11	0,02	0,18	0,01	0,20
Na_2O	1,51	0,45	0,29	0,27	0,42	0,62	0,36	0,02	0,25	0,01	0,30
Fe_2O_3	0,23	0,05	0,01	0,00	0,00	0,15	0,14	0,17	0,01	0,00	0,08
Ce_2O_3	0,00	0,00	0,31	0,76	0,17	0,56	0,46	0,38	0,20	0,42	0,54
CaO	0,11	0,09	1,23	2,87	3,81	0,96	1,20	2,31	11,23	4,65	7,60
BaO	0,46	0,37	1,30	6,24	2,21	2,87	1,41	4,96	1,45	1,35	8,62
SrO	0,27	0,00	2,10	5,40	6,53	1,86	0,89	4,58	0,67	12,85	0,25
PbO	0,74	2,47	3,10	6,94	2,04	12,80	24,73	17,37	0,81	0,63	2,59
Al_2O_3	3,96	35,17	34,67	31,72	33,79	31,42	27,84	29,11	35,43	33,14	33,53
SO_3	3,62	36,26	32,17	18,91	24,17	24,20	18,79	13,14	18,91	11,38	18,26
P_2O_5	0,33	0,25	3,79	13,31	11,17	8,30	10,73	16,10	16,66	22,08	14,96
Total	85,72	82,71	84,66	87,41	85,73	86,21	87,76	88,16	85,80	86,52	86,93
	Αριθμός ιόντων στη βάση 11 οξυγόνων										
K	0.48	0.71	0.53	0.10	0.13	0.25	0.12	0.00	0.02	0.00	0.02
Na	0.20	0.06	0.04	0.04	0.06	0.09	0.06	0.00	0.04	0.00	0.04
Ca	0.01	0.01	0.10	0.24	0.30	0.12	0.11	0.21	0.85	0.38	0.61
Ba	0.01	0.01	0.04	0.19	0.06	0.09	0.05	0.17	0.04	0.04	0.26
Sr	0.01	0.00	0.09	0.25	0.28	0.09	0.05	0.23	0.03	0.57	0.01
Pb	0.01	0.05	0.06	0.15	0.04	0.28	0.59	0.40	0.02	0.01	0.05
Ce	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01	0.02
Al	3.06	3.03	3.00	2.96	2.95	2.98	2.89	2.97	2.96	2.98	2.98
Fe	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
S	1.98	1.99	1.77	1.13	1.43	1.46	1.24	0.85	1.01	0.65	1.03
P	0.02	0.02	0.24	0.89	0.70	0.57	0.80	1.18	1.00	1.42	0.95

ΜΑΥΡΟΚΟΡΥΦΗ: 1. K-Na-ούχος φλεβικός αλουνίτης, 2-3. K-ούχοι αλουνίτες από περιφέρεια φωσφορικών-θειικών, 4-7. φωσφορικά-θειικά υπο μορφή πυρήνων. ΜΕΛΙΤΑΙΝΑ: 1-4. φωσφορικά-θειικά ορυκτά από θέση μεταλλοφορίας μολυβδαινίτη.

5.1 Μαυροκορυφή

Οι μικροαναλύσεις έδωσαν σαφή διαφοροποίηση του χημισμού των ψευδοκυβικών φλεβικών αλουνιτών που συνοδεύουν τη μεταλλοφορία από τους "αλουνίτες" της πλευρικής εξαλλοίωσης του πετρώματος. Σε ότι αφορά τους ψευδοκυβικούς αλουνίτες, αυτοί είναι Na-ούχοι αλουνίτες πλούσιοι σε K (4.9-7.4% κβ), ενώ οι περιεκτικότητες στα υπόλοιπα στοιχεία έχουν ως ακολούθως: Na_2O (0.1-1.5%), CaO (<0.4%) BaO (0.4-0.9%), SrO (<0.7%), PbO (0.3-3.2%), και P_2O_5 (0.02-1.4%). Ο μέσος χημικός τύπος των αλουνιτών αυτών είναι: $K_{0.51}Na_{0.10}Ca_{0.01}Ba_{0.01}Sr_{0.01}Pb_{0.01}(Al_{3.05}Fe_{0.01})(SO_4)_{2.02}(PO_4)_{0.02}$. Αντίθετα οι "αλουνίτες" από τη ζώνη πλευρικής εξαλλοίωσης διαφοροποιούνται σε δύο ομάδες: (α) σε πυρήνες κρυστάλλων που χαρακτηρίζονται από χημική ανομοιογένεια και περιλαμβάνουν Pb-ούχους αλουνίτες $[K_{0.35}Pb_{0.10}Sr_{0.09}Ca_{0.07}Na_{0.06}Ba_{0.02}Ce_{0.01}Nd_{0.01}(Al_{2.95}Fe_{0.01})(SO_4)_{1.86}(PO_4)_{0.19}]$, K-ούχους χινσδαλίτες $[Pb_{0.59}K_{0.12}Ca_{0.11}Na_{0.06}Sr_{0.05}Ba_{0.05}Ce_{0.02}(Al_{2.89}Fe_{0.01})(SO_4)_{1.24}(PO_4)_{0.80}]$, Ba-ούχους σβανμπεργίτες-γουντχαουζείτες $[Sr_{0.25}Ca_{0.24}Ba_{0.19}Pb_{0.15}K_{0.10}Na_{0.04}Ce_{0.02}(Al_{2.96})(SO_4)_{1.13}(PO_4)_{0.89}]$ και K-ούχους γουντχαουζείτες-σβανμπεργίτες $[Ca_{0.30}Sr_{0.28}K_{0.13}Ba_{0.06}Na_{0.06}Pb_{0.04}Ce_{0.01}(Al_{2.95})(SO_4)_{1.43}(PO_4)_{0.70}]$ και (β) σε περιφερειακές ζώνες όπου απαντούν K-ούχοι αλουνίτες πλούσιοι σε Ca-Pb με μέσο χημικό τύπο $K_{0.48}Ca_{0.09}Pb_{0.09}Sr_{0.08}Ba_{0.04}Na_{0.04}(Al_3)(SO_4)_{1.79}(PO_4)_{0.23}$.

Η κατανομή των στοιχείων Al, P, Ba, Pb, S, K, Ca, Si καθώς και η προαναφερθείσα ζώνωση σε "αλουνίτες" από την εξαλλοίωση του πλευρικού πετρώματος της Μαυροκορυφής είναι εμφανής στις μικροφωτογραφίες σάρωσης (SEM) του σχήματος 1. Στις φωτογραφίες σάρωσης οι φωτεινές περιοχές παρουσιάζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις χημικών στοιχείων από τις σκοτεινότερες περιοχές. Στο σχήμα 1 απεικονίζονται δύο σχετικά μεγαλύτεροι κρύσταλλοι "αλουνίτη", οι οποίοι περιστοιχίζονται από πλήθος μικρών κόκκων αλουνίτη και χαλαζία. Η επιφάνεια που καλύπτεται από αλουνίτη φαίνεται πιο έντονα στην κατανομή του S (οι μαύρες περιοχές της εικόνας χαρακτηρίζουν *επιφάνειες που καλύπτονται από μικροκρυσταλλικό χαλαζία και είναι εμφανείς στην κατανομή του* Si). Οι κατανομές τού P, καθώς επίσης και οι κατανομές του Ca και Ba δείχνουν ότι οι φωσφορικές-ασβεστούχες-βαριούχες παραλλαγές (Ba-ούχοι γουντχαουζεΐτες – σβανμπεργίτες) χαρακτηρίζουν κυρίως το εσωτερικό μέρος των σχετικά μεγαλύτερων κρυστάλλων του "αλουνίτη" ενώ απουσιάζουν στο μεγαλύτερο μέρος της περιφερειακής επιφάνειας που καλύπτεται από τους σχετικά μικρούς κρυστάλλους αλουνίτη. Η κατανομή του K υποδεικνύει τη συμμετοχή του καλιούχου-θειικού αλουνίτη στην εξωτερική ζώνη των σχετικά μεγαλύτερων κρυστάλλων και στην περιφερειακή επιφάνεια που καλύπτεται από μικροκρυσταλλικό αλουνίτη. Τέλος ο μόλυβδος δείχνει ακανόνιστη συμμετοχή στις διάφορες παραλλαγές και σε όλη την επιφάνεια που καλύπτεται από αλουνίτη, εντούτοις είναι εμπλουτισμένος στους πυρήνες των μεγαλύτερων κρυστάλλων (χινσδαλίτες).



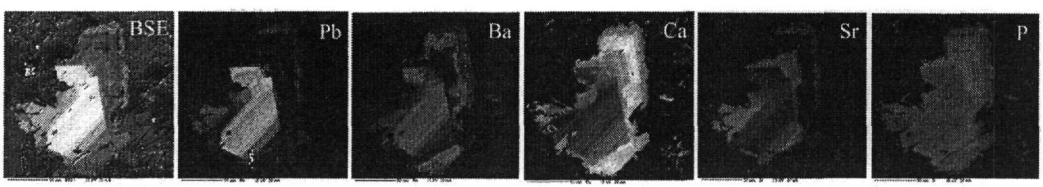
Σχήμα 1. Μικροφωτογραφίες σάρωσης (SEM) με κατανομή των στοιχείων Al, S, P, K, Ba, Ca, Pb και Si σε κρύσταλλους "αλουνίτη" της Μαυροκορυφής. Πλάτος φωτογραφίας = 200μm.

5.2 Μελίταινα

Στην εμφάνιση της Μελίταινας εντοπίστηκαν τριών ειδών "αλουνίτες": (α) K-Na-ούχοι αλουνίτες οι οποίοι συναντώνται σε μεγάλες περιεκτικότητες στα ανώτερα τοπογραφικά επίπεδα, (β) Ca-ούχοι νατροαλουνίτες σε ενδιάμεσα τοπογραφικά επίπεδα και (γ) σε σχετικά μικρότερες περιεκτικότητες φωσφορικά-θειικά ορυκτά στα κατώτερα τοπογραφικά επίπεδα όπου και η μεταλλοφορία μολυβδαινίτη. Οι K-Na-ούχοι αλουνίτες χαρακτηρίζονται από υψηλές περιεκτικότητες σε K_2O (5.5-8.2%), Na_2O (1-2.8%), ενώ οι συγκεντρώσεις σε BaO, CaO, SrO, P_2O_5 είναι σχετικά χαμηλές. Ο μέσος χημικός τύπος είναι $K_{0.66}Na_{0.22}Ba_{0.05}Ca_{0.01}Sr_{0.01}(Al_{2.98})(SO_4)_{1.97}(PO_4)_{0.04}$. Αξιοσημείωτη είναι η απουσία Pb από τους K-Na-ούχους αλουνίτες της Μελίταινας. Οι Ca-ούχοι νατροαλουνίτες παρουσιάζουν αύξηση των συγκεντρώσεων σε CaO (1.4-2.7%), BaO (0.9-3.5%), SrO (0.7-1.3%) και P_2O_5 (1.9-6.7%). Και εδώ η συγκέντρωση σε PbO είναι αμελητέα. Ο μέσος χημικός τύπος είναι $Na_{0.59}K_{0.13}Ca_{0.12}Ba_{0.05}Sr_{0.04}Ce_{0.01}(Al_{3.01}Fe_{0.02})(SO_4)_{1.76}(PO_4)_{0.24}$.

Στα χαμηλότερα τοπογραφικά σημεία (όπου και η μεταλλοφορία μολυβδαινίτη) ο "αλουνίτης" έχει ασυνήθιστη σύσταση, που κυμαίνεται μεταξύ του Pb-ούχου Χινσδαλίτη, του Ca-ούχου Γουντχαουζεΐτη και του Sr-ούχου Σβανμπεργίτη. Οι αντίστοιχες ανώτερες τιμές που μετρήθηκαν είναι PbO=17.4%, CaO=11.2% και SrO=12.8% (Πίν. 2). Ο μόλυβδος συμμετέχει και στα ακραία μέλη του γουντχαουζεΐτη και σβανμπεργίτη (Πίν. 2, αναλύσεις 2 & 3 αντίστοιχα) και με υψηλότερες περιεκτικότητες στους ενδιάμεσους τύπους, όπως π.χ. του Ca-Ba-ούχου "αλουνίτη" (Πίν. 2, ανάλυση 4, PbO=2.6%). Αναλυτικότερα, η πλειονότητα των "αλουνιτών" της Μελίταινας ανήκει στην κατηγορία του γουντχαουζεΐτη: χαρακτηρίζονται από κυριαρχία CaO (10.7-11.2%), PbO (<1.4%), SrO (<1%), BaO (<2.4%), και υψηλές συγκεντρώσεις σε P_2O_5 (~17%). Ο μέσος χημικός τύπος είναι $Ca_{0.83}Ba_{0.05}Na_{0.04}Sr_{0.03}Pb_{0.02}K_{0.01}Ce_{0.01}(Al_{2.95})(SO_4)_{1.02}(PO_4)_{1.00}$. Η υποκατάσταση του Ca απο Ba στους γουντχαουζεΐτες οδηγεί Ba-ούχους γουντχαουζεΐτες με CaO (6-9.9%), BaO (4.3-12.01%), SrO (0.2-1.3%), PbO (1.3-2.6%) και P_2O_5 (14.2-15%) με μέσο χημικό τύπο $Ca_{0.59}Ba_{0.27}Na_{0.06}Pb_{0.04}K_{0.02}Ce_{0.02}Sr_{0.01}(Al_{2.96})(SO_4)_{1.05}(PO_4)_{0.94}$. Στερεά διαλύματα κρανδαλλίτη-φλορενσίτη-γκοϊγιαζίτη χαρακτηρίζονται από σημαντική αύξηση στο Ce_2O_3 (4.9-7.9%), μείωση των τιμών του CaO (4.8-6.3%), SrO (2-2.3%), PbO (1.1-1.4%) και τις υψηλότερες τιμές P_2O_5 (20.6-23.0%) με μέσο χημικό τύπο $Ca_{0.48}Ce_{0.19}Sr_{0.10}Pb_{0.03}Ba_{0.02}K_{0.01}Na_{0.01}(Al_{2.96})(SO_4)_{0.61}(PO_4)_{1.49}$. Από τις μικροαναλύσεις διαπιστώθηκαν επίσης στερεά διαλύματα μεταξύ χινσδαλίτη – σβανμπεργίτη – γουντχαουζεΐτη πλούσια σε Ba, που αποτελούν και τα πιο ενδιαφέροντα μέλη της ορυκτολογικής παραγένεσης της Μελίταινας. Ενδεικτικά αναφέρονται οι περιεκτικότητες σε CaO (2.3-2.4%), BaO (3.5-5%), SrO (4.6-7.1%) PbO (14.7-17.4%) και P_2O_5 (15.3-16%) και ο μέσος χημικός τύπος $Pb_{0.37}Sr_{0.27}Ca_{0.21}Ba_{0.15}Ce_{0.01}(Al_{2.96})(SO_4)_{0.88}(PO_4)_{1.15}$. Τέλος στη Μελίταινα εντοπίστηκαν και στερεά διαλύματα σβανμπεργίτη – γουντχαουζεΐτη (με SrO 12.85%) και χημικό τύπο $Sr_{0.57}Ca_{0.38}Ba_{0.04}Pb_{0.01}Ce_{0.01}(Al_{2.98})(SO_4)_{0.65}(PO_4)_{1.42}$ καθώς και γουντχαουζεΐτη – σβανμπεργίτη, (με 2.34% PbO) και χημικό τύπο $Ca_{0.57}Sr_{0.23}Na_{0.09}Pb_{0.05}Ba_{0.04}Ce_{0.02}K_{0.01}(Al_{2.96})(SO_4)_{1.08}(PO_4)_{0.94}$.

Σε αντιστοιχία με τους "αλουνίτες" της Μαυροκορυφής, τα φωσφορικά/θειικά ορυκτά της Μελίταινας παρουσιάζουν εντυπωσιακή ζώνωση στα στοιχεία Al, P, S, Ca, Ba, Sr, Pb όπως φαίνεται στο σχήμα 2.

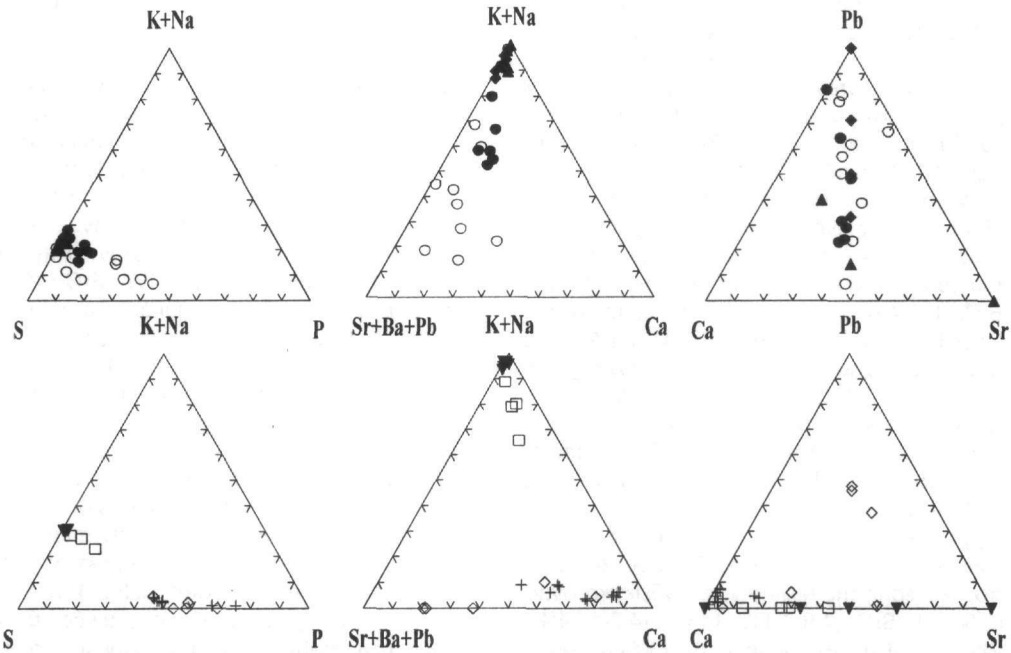


Σχήμα 2. Εικόνα οπισθοανακλώμενων ηλεκτρονίων (BSE) και κατανομή των στοιχείων Pb, Ba, Ca, Sr, P, σε φωσφορικά-θειικά ορυκτά της Μελίταινας (SEM). Πλάτος φωτογραφίας = 200μm.

Από τις φωτογραφίες σάρωσης φαίνεται καθαρά ότι τα Pb-ούχα μέλη απαντούν στον πυρήνα των κρυστάλλων ενώ τα περιθώρια των κρυστάλλων σε γενικές γραμμές παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές σε Pb. Μετά από μια αρχική απόθεση σβανμπεργίτη, αποτίθεται χινσδαλίτης, στη συνέχεια σβανμπεργίτης-γουντχαουζεΐτης και τέλος Ba-ούχος γουντχαουζεΐτης.

Από τα τριαδικά διανράμματα του σχήματος 3 καταλήγουμε στα ακόλουθα, σε ότι αφορά τις υποκαταστάσεις στοιχείων στους "αλουνίτες" που ερευνήθηκαν: Η υποκατάσταση των μονοσθενών

ιόντων K+Na από τα δισθενή Ca, Ba, Sr, Pb, λαμβάνει χώρα με ταυτόχρονη υποκατάσταση $SO4^{2-}$ από $PO4^{3-}$. Οι αλουνίτες της Μαυροκορυφής χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη αναλογία K-ούχων μελών σε σχέση με τη Μελίταινα. Ενώ στη Μελίταινα υπάρχει πλήρης ισόμορφη σειρά μεταξύ γουντχαουζεΐτη-σβανμπεργίτη, στη Μαυροκορυφή απαντούν στερεά διαλύματα μεταξύ των ομάδων του αλουνίτη και γουντχαουζεΐτη. Μόνο τρία δείγματα στη Μελίταινα είναι στερεά διαλύματα χινσδαλίτη-γουντχαουζεΐτη-σβανμπεργίτη σε αντίθεση με τη Μαυροκορυφή που υπάρχει μεγάλη διακύμανση τιμών του Pb με συνέπεια οι "αλουνίτες" να ποικίλουν μεταξύ Pb-ούχου αλουνίτη, K-ούχου χινσδαλίτη, με σταθερή αναλόγια Ca/Sr.



Σχήμα 3. Τριαδικά διαγράμματα, παρουσιάζουν υποκαστάσεις στοιχείων στους "αλουνίτες" της Μαυροκορυφής και Μελίταινας. 1. Μαυροκορυφή (επάνω σειρά): φωσφορικά-θειικά (ανοιχτοί κύκλοι), K-ούχοι αλουνίτες με Ca-Pb (κλειστοί κύκλοι), φλεβικοί K-Na-ούχοι αλουνίτες με μεταλλοφορία (ρόμβοι και τρίγωνα). 2. Μελίταινα (κάτω σειρά): γουντχαουζεΐτες και Ba-ούχοι γουντχαουζεΐτες (σταυροί), στερεά διαλύματα χινσδαλίτη – γουντχαουζεΐτη – σβανμπεργίτη – φλορενσίτη (ανοιχτοί ρόμβοι), K-Na-ούχοι αλουνίτες (ανάποδα τρίγωνα), Ca-ούχοι νατροαλουνίτες (ανοιχτά τετράγωνα).

6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι δύο εμφανίσεις των ορυκτών της υπερομάδας του αλουνίτη που εξετάστηκαν στα πλαίσια της παρούσης εργασίας παρουσιάζουν, παρά τις διαφορές σε ότι αφορά το πέτρωμα ξενιστή και τις υδροθερμικές ορυκτολογικές παραγενέσεις, εξαιρετικά υψηλές τιμές σε μολυβδο στους πυρήνες των κρυστάλλων που εσευνήθηκαν. Συγκριτικά αναφέρονται τιμές μολύβδου σε πυρήνες "αλουνιτών" από άλλες εμφανίσεις έως 10% κ.β. (Li et al. 1992). Οι αυξημένες τιμές σε Pb από την Μαυροκορυφή επιβεβαιώνονται από τις αντίστοιχες τιμές όπως προκύπτουν από χημική ανάλυση ολικού πετρώματος.

Σύμφωνα με Dill (2001) τα φωσφορικά-θειικά ορυκτά της υπερομάδας του αλουνίτη σχηματίζονται κάτω από ένα μεγάλο εύρος γεωλογικών περιβαλλόντων (μεταμορφικό, μαγματικό, ιζηματογενές). Αποτίθενται μέσω υπογενετικών όσο και υπεργενετικών διαδικασιών και σχηματίζουν πολύπλοκες σειρές στερεών διαλυμάτων. Σε πορφυριτικού και επιθερμικού τύπου κοιτάσματα τα φωσφορικά-θειικά ορυκτά της υπερομάδας του αλουνίτη μπορούν να σχηματισθούν σε ένα υπογενετικό μαγματικό-υδροθερμικό περιβάλλον και έχουν περιγραφεί από κοιτάσματα όπως το Ro-

dalquilar/Ισπανία (Aribas et al. 1995), Lepanto/Φιλιππίνες (Hedenquist et al. 1998), Baquio district/Φιλιππίνες (Aoki et al. 1993), El Salvador/Χιλή (Watanabe & Hedenquist 2001), Summitville/Colorado, La Granja/Περού, La Escondida/Χιλή (Stoffregen & Alpers 1987). Στην περιοχή της Καρπαθο-Βαλκανικής ορυκτά της υπερομάδας του αλουνίτη έχουν μέχρι τώρα περιγραφεί από τα όρη Valence της Ουγγαρίας και το κοίτασμα χρυσού Podpolom της Σλοβακίας (Bajnoczi et al. 2001, 2003) και από το Chelopech, Assarel, Breznik, Sarnitsa, Boukovo, Peletovo της Βουλγαρίας (Lerouge et al. 2003). Τα ορυκτά αυτά από τις προαναφερθείσες εμφανίσεις είναι στερεά διαλύματα Ca, Sr, Ba, K, Na, REE μεταξύ ακραίων μελών των ομάδων αλουνίτη, γουντχαουζεΐτη, κρανδαλλίτη. Μάλιστα τα ορυκτά αυτά απαντούν υπό μορφή πυρήνων που είναι εμπλουτισμένοι σε PO_4^{3-} και σε δισθενή κατιόντα οι οποίοι περιβάλλονται από αλουνίτες της σειράς αλουνίτη-νατροαλαουνίτη, όπως και στις δύο εμφανίσεις που περιγράφονται στην παρούσα μελέτη.

Τα αποτελέσματα των ερευνών από τις εμφανίσεις Μαυροκορυφής και Μελίταινας δείχνουν ένα μεγάλο εύρος χημισμού για τους "αλουνίτες" που μελετήθηκαν. Τα φωσφορικά-θειικά ορυκτά που περιγράφονται είναι στερεά διαλύματα εντός της ομάδας του γουντχαουζεΐτη και περιορισμένα στερεά διαλύματα μεταξύ των ορυκτών της ομάδας αλουνίτη και γουντχαουζεΐτη καθώς και γουντχαουζεΐτη και κρανδαλλίτη. Οι ζωνώσεις οφείλονται σε διαφοροποιήσεις στον χημισμό των υδροθερμικών διαλυμάτων που περιβάλλουν τους κρυστάλλους του αλουνίτη: μια ζώνωση θα μπορούσε να ήταν αποτέλεσμα δραστικών μεταβολών στη σύσταση του ρευστού είτε λόγω διακυμάνσεων στη σύσταση του εισερχόμενου ρευστού είτε λόγω απότομης απόθεσης κάποιας ορυκτής φάσης.

Στη Μελίταινα η αρχική εμφάνιση πορφυριτικής μεταλλοφορίας μολυβδαινίτη επικαλύφθηκε από όξινα διαλύματα μαγματικής–υδροθερμικής προέλευσης όπως υποδεικνύει η παραγένεση χαλαζία+σερικίτη+πυροφυλλίτη+διάσπορου+φωσφορικών-θειικών ορυκτών. Η παραγένεση αυτή σχηματίσθηκε σε θερμοκρασίες 285° - 320°C από όξινα διαλύματα που προήλθαν έπειτα από συμπύκνωση μαγματικών αερίων πλούσιων σε HCl και σε SO_2 που απελευθερώθηκαν από την υποηφαιστειακή διείσδυση. Τα φωσφορικά-θειικά ορυκτά αποτέθηκαν σε ένα αρχικό στάδιο λόγω διάλυσης πρωτογενούς απατίτη και άλλων συστατικών πλούσιων σε αλκάλια και αλκαλικές γαίες από τα όξινα μαγματικά-υδροθερμικά διαλύματα (Stoffregen & Alpers 1987). Η απόθεση Na-ούχων αλουνιτών σε υψηλότερα τοπογραφικά επίπεδα έλαβε χώρα πιθανόν σε θερμοκρασίες γύρω στους 250°C από όξινα–θειικά διαλύματα που προέκυψαν λόγω της διάσπασης HCl και H_2SO_4 κάτω από τους 300°C (σύμφωνα με δεδομένα απο Watanabe & Hedenquist 2001).

Στη Μαυροκορυφή η παρουσία φωσφορικών-θειικών ορυκτών της υπερομάδας του αλουνίτη υπό μορφή πυρήνων σε συνηθισμένους αλουνίτες υποδεικνύει επίσης μαγματική–υδροθερμική προέλευση. Η απουσία από τη παραγένεση πυροφυλλίτη και διάσπορου περιορίζει την αρχική απόθεση φωσφορικών-θειικών ορυκτών σε θερμοκρασίες περί τους 250°C (σύμφωνα με Watanabe & Hedenquist 2001). Οι εξωτερικές ζώνες συνηθισμένου κανονικού αλουνίτη σχηματίσθηκαν σε ένα μεταγενέστερο στάδιο από έντονα διαβρωτικά, οξειδωτικά και όξινα–θειικά διαλύματα σε αντιστοιχία με την περίπτωση της Μελίταινας, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (περί τους 200°C).

Σε ότι αφορά τους ψευδοκυβικούς αλουνίτες που συνοδεύουν τη μεταλλοφορία της Μαυροκορυφής πιστεύεται ότι αποτέθηκαν σε ένα υπογενετικό περιβάλλον αφού συμφύονται με μεταλλικά ορυκτά. Αντίστοιχοι ψευδοκυβικοί αλουνίτες από τη Βουλγαρία είναι μαγματικής-υδροθερμικής προέλευσης με βάση ισοτοπικά δεδομένα (Lerouge et al. 2003).

Οι μολυβδούχοι αλουνίτες και τα στερεά διαλύματα χινσδαλίτη-γουντχαουζείτη θα μπορούσαν να έχουν σχηματισθεί λόγω εμπλουτισμού των υδροθερμικών διαλυμάτων καθώς αυτά διαπέρασαν μεταλλοφορία πλούσια σε Pb. Βέβαια τόσο στη Μαυροκορυφή όσο και στη Μελίταινα χαρακτηριστική είναι η απουσία γαληνίτη, εντούτοις χωρίς δεδομένα από γεωτρήσεις δεν είναι δυνατόν να πιστοποιηθεί η ύπαρξη ή μη του παραπάνω ορυκτού.

Είναι γνωστό ότι οι αλουνίτες αποτελούν κύρια προϊόντα των υδροθερμικών εξαλλοιώσεων των Τριτογενών ηφαιστειτών στη Θράκη (Michael et al. 1995, Βουδούρης & Αρίκας 1998). Για πρώτη φορά γίνεται όμως γνωστή η ύπαρξη μολυβδούχων μελών της πολύπλοκης ομάδας του αλουνίτη υδροθερμικής γένεσης, όχι μόνο για την Θράκη αλλά και για όλη την Καρπαθο-Βαλκανική. Παρόμοιοι Pb-ούχοι αλουνίτες αναμένονται στις ζώνες έντονης αργιλικής εξαλλοίωσης που συνοδεύουν μεταλλοφορίες υψηλής θείωσης τόσο σε επιθερμικά όσο και πορφυρικά περιβάλλοντα στη Θράκη. Η ορυκτοχημική μελέτη των "αλουνιτών" και σε άλλες εμφανίσεις της Θράκης και του Ελλαδικού χώρου πιστεύεται ότι μπορεί να δώσει πληροφορίες σε ότι αφορά τις υψηλές περιεκτικότητες των

"αλουνιτών" σε μόλυβδο, και γενικά τις συνθήκες γένεσης επιθερμικών και πορφυριτικού τύπου μεταλλοφοριών στον Ελλαδικό χώρο.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Βουδούρης, Π., και Αρίκας, Κ., 1998. Προχωρημένη αργιλλική εξαλλοίωση μαγματιτών περιοχής Κασσιτερών (Θράκη): Ορυκτολογία και περιβάλλον απόθεσης. *Δελτ. Ελλην. Γεωλ. Εταιρ.*, XXXII/3, 69-78.

Βουδούρης, Π., και Σκαρπέλης, Ν., 1998. Μεταλλοφορίες επιθερμικού χρυσού - αργύρου στις περιοχές Περάματος (Θράκη) και Λήμνου. *Δελτ. Ελλην. Γεωλ. Εταιρ.*, XXXII/3, 125-135.

Δήμου, Ε., Μιχαήλ, Κ., και Serment, R., 1994. Ορυκτολογική σύσταση της επιθερμικής-πολυμεταλλικής μεταλλοφορίας των Πεύκων Ροδόπης. *Δελτίο Ελλ. Γεωλ. Εταιρ.*, XXX/1, 533-550.

Μέλφος, Β., Βουδούρης, Π., Αρίκας, Κ., και Βαβελίδης, Μ., 2001. Υψηλές περιεκτικότητες ρηνίου (Re) σε μολυβδαινίτες από μεταλλοφορίες πορφυριτικού Mo-Cu στη Θράκη (ΒΑ-Ελλάδα), *Δελτίο Ελλ. Γεωλ. Εταιρ.*, XXXIV/3, 1015-1022.

Μιχαήλ, Κ., 1993. Γεωλογία και γεωχημεία του επιθερμικού κοιτάσματος χρυσού περιοχής Κώνου. Αδημοσίευτη εσωτερική έκθεση, Ι.Γ.Μ.Ε., 75σ.

Aoki, M., Comsti, E.C., Lazo, F.B., and Matsuhisa, Y., 1993. Advanced argillic alteration and geochemistry of alunite in an evolving hydrothermal system at Baguio, Northern Luzon, Philippines. *Recousce Geology*, 43(3), 155-164.

Aribas, A. Jr., Cunningham, C.G., Rytuba, J.J., Rye, R.O., Kelly, W.C., Podwysocki, M.H., McKee, E.H., and Tosdal, R.M., 1995. Geology, geochronology, fluid inclusions, and stable isotope geochemistry of the Rodalquilar gold alunite deposit, Spain. *Econ. Geol.*, 90, 795-822.

Arikas, K., Michael, K., and Voudouris, P., 1990. Hydrothermale Mineralparagenesen in den tertiaeren Magmatiten am suedlichen Rhodopen-Massiv (Thrazien, Nordgriechenland). *Beih. Eur. J. Miner.*, 1, 6.

Bajnoczi, B., Molnar, F., Maeda, K., and Vennemann, T., 2001. Comparative mineralogical and genetic studies on primary alunite from epithermal systems of Hungary. In: Piestrzynski et al. (eds), *Mineral Deposits at the beginning of the 21st century*, Swets and Zeitlinger Publications, 367-370.

Bajnoczi, B., Nagy, G., and Seres-Hartai, E., 2003. Woodhouseite in the advanced argillic alteration zones of some high-sulphidation epithermal deposits from the Carpatho-Pannonian region. In: D. Eliopoulos et al. (eds), *Mineral Exploration and Sustainable Development*, Rotterdam, Millpress Publications, 499-502.

Christofides, G., Soldatos, T., Eleftheriadis, G., and Koroneos, A., 1998. Chemical and isotopic evidence for source contamination and crustal assimilation in the Hellenic Rhodope plutonic rocks. *Acta Vulcanologica*, 10, 305-318.

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.

Dill, H.G., 2001. The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals: a review. Earth Sc. Rev., 53(1-2), 35-93.

Filippidis, A., Vavelidis, M., Michailidis, K. and Evangelou, E., 1986. Re-rich and Re-poor molybdenite in the Melitena porphyritic intrusion, Rhodope massive (Greece). *Fortsch. Miner.*, 64(1), 47.

Hayba, D.O., Bethke, P.M., Heald, P., and Foley, N.K., 1985. Geologic, mineralogic and geochemical characteristics of volcanic-hosted epithermal precious metal deposits, In: B.R. Berger, and P.M. Bethke (eds), Geology and Geochemistry of Epithermal systems. *Rev. Econ. Geology*, 2, 129-167.

Hedenquist, J.W., Arribas, A. Jr., and Reynolds, T.J., 1998. Evolution of intrusion-centered hydrothermal systems: Far Southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines. *Econ. Geology*, 93, 373-404.

Innocenti, F., Kolios, N., Manetti, O., Mazzuoli, R., Peccerilo, G., Rita, F., and Villari, L., 1984. Evolution and geodynamic significance of the Tertiary orogenic volcanism in northeastern Greece. *Bull. Volcanol.*, 47, 25-37.

Lerouge, C., Bailly, L., Flehoc, C., Petrunov, R., Kunov, A., Georgieva, S., Velinov, I., and Hikov, A., 2003. Preliminary results of a mineralogical and stable isotope study of alunite in Bulgaria-Constraints on its origin, In: D. Eliopoulos et al. (eds), *Mineral Exploration and Sustainable Development*, Rotterdam, Millpress Publications, 495-498.

Lescuyer, J.L., Bailly, L., Cassard, D., Lips, A.L.W., Piantone, P., and McAlister, M., 2003. Sediment-hosted gold in south-eastern Europe: the epithermal deposit of Perama, Thrace, Greece. In: D. Eliopoulos et al. (eds), *Mineral Exploration and Sustainable Development*, Rotterdam, Millpress Publications, 499-502.

Li G., Peacor D.R., Essene E.J., Brosnhan D.R. and Beane R.E. 1992. Walthierite and huangite, two new minerals of the alunite group from the Coquimbo region, Chile. Amer. Mineral., 77, 1275-1284.

Michael, C., Perdikatsis, V., Dimou, E., and Marantos, I., 1995. Hydrothermal alteration and ore deposition of precious metal deposit of Agios Demitrios, Konos area, Northern Greece. *Geol. Soc. Greece, Sp. Publ.*, 4, 778-782.

Pe-Piper, G., Christofides, G., and Eleftheriadis, G., 1998. Lead and neodymium isotopic composition of Tertiary igneous rocks of northeastern Greece and their regional significance. *Acta Vulcanologica*, 10, 255-263.

Pecskay, Z., Eleftheriadis, G., Koroneos, A., Soldatos, T., and Christofides, G., 2003. K/Ar dating, geochemistry and evolution of the Tertiary volcanic rocks (Thrace, northeastern Greece). In: D. Eliopoulos et al. (eds), *Mineral Exploration and Sustainable Development*, Rotterdam, Millpress Publications, 1229-1232.

Scott, K.M., 1987. Solid solution in, and classification of, gossan-derived members of the alunite-jarosite family, northwest Queensland, Australia. *Amer. Mineralogist*, 72, 178-187.

Sideris, C., 1975. Investigation of specific characteristics of the plutonic and volcanic rocks of eastern Rhodope zone. Relationship between volcanism - plutonism. Habil Thesis (unpubl.), University Athens, 108pp.

Skarpelis, N., Voudouris, P., and Arikas, K., 1999. Exploration for epithermal gold in SW Thrace, Greece: New target areas. In: C.L. Stanley et al. (eds), *Mineral deposits: Processes to Processing*, Rotterdam, Balkema Publications, 589-592.

Stoffregen, R.E., and Alpers, C.N., 1987. Woodhouseite and svanbergite in hydrothermal ore deposits: products of apatite destruction during advanced argillic alteration. *Can. Mineral.*, 25, 201-211.

Shawh, A.J., and Constantinides, D.C., 2001. The Sapes gold project. *Bull. Geol. Soc. Greece*, XXXIV/3, 1073-1080.

Voudouris, P., 1993. Mineralogische, Mikrothermometrische und geochemische Untersuchungen an epithermalen Au-Ag-Gangmineralisationen bei Kassiteres/Sape (Nordostgriechenland), Ph.D. thesis (unpubl.), University Hamburg, 218pp.

Watanabe, Y., and Hedenquist, J.W., 2001. Mineralogical and stable isotope zonation at the surface over the El Salvador porphyry copper deposit, Chile. *Econ. Geology*, 96, 1775-1797

ABSTRACT

PLUMBIAN "ALUNITES" IN HYDROTHERMAL ALTERATION ZONES OF EPITHERMAL AND PORPHYRY TYPE MINERALIZATIONS IN W. THRACE

Voudouris P.[1], Arikas K.[2], and Katerinopoulos A. [1]

[1] *Department of Mineralogy – Petrology, Faculty of Geology, University of Athens, 15784 Athens, voudouris@geo.uoa.gr*

[2] *Mineralogisch – Petrographisches Institut, Universitat Hamburg, D-20146, Hamburg, mi9a004@mineralogie.uni-hamburg.de*

In this study a new occurrence of Pb-rich members of the alunite supergroup minerals is described. The "alunites" were traced in advanced argilic alteration zones of epithermal and porphyry type mineralizations in W. Thrace/(Greece). These "alunites" are Ca-Sr-Ba-Pb-rich phosphates-sulfates and represent solid solutions between members of the alunite, woodhouseite and crandallite group minerals. The highest concentrations of PbO in the Mavrokoryfi and Melitaina alunites are 24.7% and 17.4% respectively. The plumbian phosphates-sulfates occur in the cores of the crystals and are surrounded by common K-Na-rich alunites in Mavrokoryfi and Ba-rich woodhouseite in Melitena, an indication that they were formed in a magmatic-hydrothermal environment after dissolution of apatite and feldspars by phosphate-sulphate rich solutions. The mineral-chemistry of these "alunites" can provide information regarding the genesis of the advanced argilic alteration zones in Greece, and help us in the distinction of the epithermal from deep porphyry style environments.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI. 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΓΕΩΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΜΙΓΜΑΤΙΤΙΩΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΪΖΗΜΑΤΩΝ ΠΗΓΗΣ ΚΑΙ ΚΑΡΑΘΟΔΩΡΟΥ, ΣΥΜΠΛΕΓΜΑ ΓΕΥΓΕΛΗΣ, ΜΑΚΕΔΟΝΙΑ, ΕΛΛΑΔΑ

Ζαχαριάδου Σ., Σολδάτος Τ. και Δημητριάδης Σ.
Τομέας Ορυκτολογίας – Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 546 21 Θεσσαλονίκη, sissyz@geo.auth.gr, soldatos@geo.auth.gr, sarantis@geo.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Εξετάζεται η γεωχημεία των μιγματιτιωμένων μεταϊζημάτων των ενοτήτων Πηγής και Καραθόδωρου τα οποία αποτελούν αποκομμένα τμήματα ηπειρωτικού φλοιού που παρεμβάλλονται μεταξύ μελών του οφειολιθικού συμπλέγματος της Γευγελής.

Από τη γεωχημική μελέτη προκύπτει ότι οι κύριες αντιδράσεις τήξης και αποσυμπίεσης που περιγράφουν την χαμηλής πίεσης – υψηλής θερμοκρασίας μεταμόρφωση των μεταϊζημάτων και η κλασμάτωση των επουσιωδών ορυκτών μεταξύ ρεστιτών και λευκοσωμάτων κατά τη διαδικασία της μερικής τήξης ρυθμίζουν την κατανομή κυρίων στοιχείων και ιχνοστοιχείων μεταξύ ρεστιτών, μεσοσωμάτων και λευκοσωμάτων.

Επιπλέον, η συμπληρωματική γεωχημική σύγκλιση ρεστιτών και λευκοσωμάτων ως προς τα μεσοσώματα και η προβολή των λευκοσωμάτων κοντά στα ελάχιστα των χαμηλών και μεσαίων πιέσεων τόσο στο απλογρανιτικό όσο και στο υπεραργιλικό σύστημα Ab – Qz – Or, με εξαίρεση το γρανίτη της Πλατανιάς ο οποίος παρουσιάζει ισχυρή απόκλιση από το θερμικό ελάχιστο, ενισχύει το μηχανισμό της μερικής τήξης ως αίτιο δημιουργίας των μιγματιτών Πηγής και Καραθόδωρου.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

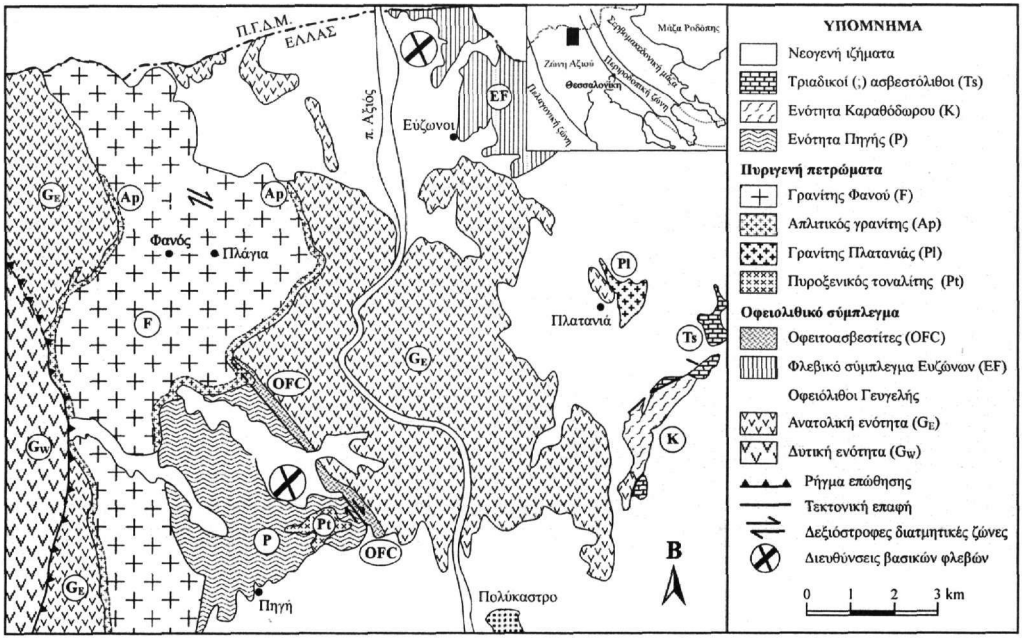
Οι ενότητες Πηγής και Καραθόδωρου (Σχ. 1) αποτελούν τη βορειότερη εμφάνιση της ζώνης Stip-Αξιού στον ελληνικό χώρο (όπως αυτή ορίσθηκε από τον Kockel 1986). Πρόκειται για δύο αποκομμένα τμήματα ηπειρωτικού φλοιού που παρεμβάλλονται μεταξύ μελών του ανατολικού τμήματος του οφειολιθικού συμπλέγματος της Γευγελής (Bebien 1982).

Τα δύο ηπειρωτικά τεμάχη διατηρούν ενδείξεις μερικής τήξης και αποσυμπίεσης που συνδέονται με θέρμανση, έκταση και λέπτυνση του ηπειρωτικού φλοιού. Η επίδραση εκτατικών τάσεων σε ηπειρωτικό φλοιό υπερκείμενο μιας ζώνης υποβύθισης, η άνοδος της ασθενόσφαιρας στον οπισθοτόξειο χώρο και η προσθήκη βασαλτικών μαγμάτων στη βάση της λιθόσφαιρας αποτέλεσαν τα βασικά αίτια λέπτυνσης και θέρμανσης του ηπειρωτικού φλοιού. Το θερμικό-εκτατικό γεγονός οδήγησε τελικά στη διαμπερή ρήξη του ηπειρωτικού φλοιού, στη διείσδυση και έκχυση βασαλτικών μαγμάτων και στη δημιουργία της περιθωριακής θάλασσας της Γευγελής (Zachariadou & Dimitriadis 1994).

Η παρεμβολή μικρού πάχους ραδιολαριούχων πυριτικών και αργιλικών ιζημάτων οξφόρδιας ηλικίας (Danelian et al. 1996) στις μαξιλαροειδείς εκχύσεις των Ευζώνων φανερώνει ότι η περιθωριακή θάλασσα της Γευγελής είχε δημιουργηθεί και τροφοδοτούνταν κατά το Άνω Ιουρασικό με ιζήματα τόσο από τη γειτονική ηπειρωτική κατωφέρεια, όσο και από ένα ηφαιστειακό τόξο (Πάϊκο, Danelian et al. 1996), ενώ ο Robertson (2002) δέχεται τη γένεση των άνω ιουρασικών οφειολίθων της ΙΜΗΟΒ σε μια περιθωριακή λεκάνη τύπου Άνδεων πάνω από μία προς βορά ζώνη υποβύθισης κάτω από το νότιο περιθώριο της Ευρασίας.

Γρανιτικά σώματα που δημιουργήθηκαν από τη μερική τήξη των πιο γόνιμων λιθολογιών και από τη διαφοροποίηση βασαλτικών μαγμάτων που διείσδυσαν σε μικρότερα βάθη της ηπειρωτικής λιθόσφαιρας τοποθετήθηκαν σε εκτατικά ανοίγματα κατά μήκος δεξιόστροφων ρηγμάτων οριζόντιας μετατόπισης. Επαναδραστηριοποίηση αυτών των ρηγμάτων κατά την αντίθετη φορά οδήγησε στον

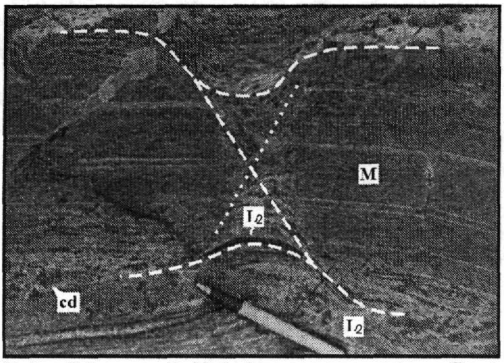
περιορισμό και τελικά στην προσάρτηση της ωκεάνιας λεκάνης της Γευγελής στο περιθώριο της Ευρασίας (Zachariadou & Dimitriadis 1995).

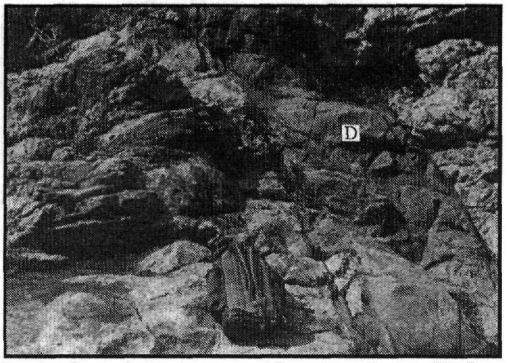


Σχήμα 1. Γεωλογικός χάρτης (βασισμένος σε Mercier 1968, Bebien 1982, ΙΓΜΕ 1982, 1993 και σε δικά μας δεδομένα) του βορειότερου τμήματος της ζώνης Stip-Αξιού στον ελληνικό χώρο. Στο χάρτη σημειώνονται οι ενότητες Πηγής (P) και Καραθόδωρου (K).

2 ΚΥΡΙΕΣ ΛΙΘΟΛΟΓΙΕΣ ΚΑΙ ΙΣΤΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Μια ποικιλία λιθολογικών τύπων εμφανίζεται στις δύο ενότητες και ιδιαίτερα στην ενότητα Πηγής. Πρόκειται για πορφυροειδείς μεταγρανίτες, μιγματιτιωμένα μεταϊζήματα, αμφιβολίτες, πυροξενικούς γρανουλίτες, τοναλίτες, γρανίτες και μικρογρανίτες καθώς και μια φλεβόμορφη υποηφαιστειακή ακολουθία που περιλαμβάνει βασάλτες, βασαλτικούς ανδεσίτες, τραχειανδεσίτες, τραχειδακίτες και ρυολίθους.





Σχήμα 2 (αριστερά). Υφές έκτασης στην ενότητα Πηγής. Η επίπεδη υφή στα στρωματώδη μεσοσώματα (M) διακόπτεται από δομές πλαστικής παραμόρφωσης. Κρύσταλλοι κορδιερίτη (cd) υπάρχουν διάσπαρτοι στα μεσοσώματα και στα λευκοσώματα (L2). Τα κορδιεριτικά λευκοσώματα πληρώνουν τα εκτατικά ανοίγματα (στικτές γραμμές) φανερώνοντας την πλαστικότερή τους κατάσταση έναντι των μεσοσωμάτων.
Σχήμα 3 (δεξιά). Βασαλτικές φλέβες (D) διεισδύουν στα μιγματιτωμένα μεταϊζήματα της ενότητας Πηγής.

Εκτατικές υφές που αποτελούν το κυρίαρχο ιστολογικό χαρακτηριστικό (Σχ. 2) επηρέασαν το σύνολο των λιθολογικών τύπων στις δύο ενότητες με εξαίρεση τα νεώτερα μέλη της υποηφαιστειακής ακολουθίας.

Η καθετότητα των βασαλτικών διεισδύσεων ως προς τις εκτατικές υφές που χαρακτηριστικά παρατηρείται στην ενότητα Πηγής (Σχ. 3) αποτελεί ισχυρή ένδειξη της σύνδεσης θερμικού και εκτατικού γεγονότος.

3 ΜΕΤΑΜΟΡΦΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΪΖΗΜΑΤΩΝ

Τα μιγματιτιωμένα μεταϊζήματα αποτελούν τον κυρίαρχο λιθολογικό τύπο στις δύο ενότητες. Στην παραγένεσή τους απαντάται: βιοτίτης + σιλλιμανίτης + κορδιερίτης + πλαγιόκλαστα ± χαλαζίας ± γρανάτης ± καλιούχος άστριος και ως επουσιώδη: ερκυνίτης, μοναζίτης, απατίτης, ζιρκόνιο, μαγνητίτης, ιλμενίτης, και σπανιότερα επίδοτο, ρουτίλιο και αλλανίτης.

Η μεταμόρφωση χαμηλής πίεσης – υψηλής θερμοκρασίας (LP-HT) περιγράφεται από δύο κύριες αντιδράσεις:

i) την αντίδραση αποσυμπίεσης σύμφωνα με την εξίσωση:

Gt + Sil = Cd ± Kfs (1) (Σχ. 4)

ii) την κύρια αντίδραση τήξης σύμφωνα με την εξίσωση:

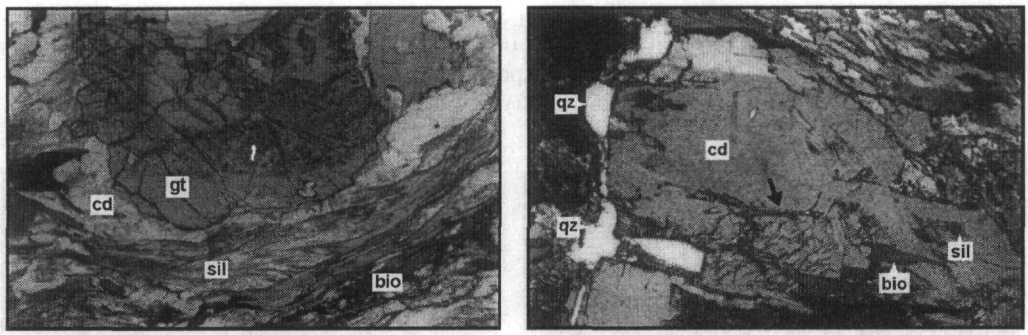
Bio + Sil + Qz = Cd ± Kfs ± L (2) (Σχ. 5)

ενώ ο σχηματισμός του ερκυνίτη (Her) στις ρεστιτικές παραγενέσεις αποδίδεται σε μία δευτερεύουσα αντίδραση τήξης, η οποία έλαβε χώρα στις θέσεις συνύπαρξης μαγνητίτη-ιλμενίτη, σύμφωνα με την εξίσωση:

Bio + Sil + Qz + Mt = Cd + Sp (Her) + Kfs + Ilm + L (3)

Οι Harley & Hensen (1990) αναφέρουν για την αντίδραση (3) ότι λαμβάνει χώρα σε πιέσεις περίπου 4-5 Kb και θερμοκρασία περίπου 750°C.

Οι πιέσεις και οι θερμοκρασίες που υπολογίσθηκαν τόσο από τα πετρογενετικά δίκτυα με βάση τις παραπάνω αντιδράσεις όσο και από τα γεωθερμόμετρα γρανάτη – κορδιερίτη, γρανάτη - βιοτίτη, και με το πρόγραμμα TWQ (Σ. Ζαχαριάδου, διδ. διατριβή, υπό εκτύπωση) βρίσκονται σε καλή συμφωνία μεταξύ τους. Για την ενότητα Πηγής υπολογίσθηκαν πιέσεις 3.5-4.5 Kb και θερμοκρασίες 750-820°C, ενώ λίγο χαμηλότερες πιέσεις (~ 2 Kb) υπολογίσθηκαν για την ενότητα Καραθόδωρου.



Σχήμα 4 (αριστερά). Κορώνα κορδιερίτη (cd) γύρω από γρανάτη (gt) στα μεσοσώματα των μεταϊζημάτων. Η επίπεδη υφή που ορίζεται από ινώδη σιλλιμανίτη (sil) και βιοτίτη (bio) κάμπτεται γύρω από τον κρύσταλλο του γρανάτη. Παράλληλα Nicols. Η μεγάλη πλευρά της φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 2.30 mm.

Σχήμα 5 (δεξιά). Σχηματισμός υπιδιόμορφων κρυστάλλων κορδιερίτη (cd) στους μεταπηλιτικούς μιγματίτες του Καραθόδωρου. Ο κορδιερίτης συνυπάρχει με χαλαζία (qz), βιοτίτη (bio) και ινώδη σιλλιμανίτη (sil). Στην κάτω πλευρά του κρυστάλλου υπάρχουν πινιτιωμένες "πτεροειδείς διακλάσεις" (βέλος). Διασταυρωμένα Nicols. Η μεγάλη πλευρά της φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 0.83 mm.

Πίνακας 1. Χημικές αναλύσεις κυριών στοιχείων, ιχνοστοιχείων και σπανίων γαιών και δυνητικές συστάσεις επιλεγμένων δειγμάτων από τις ενότητες Πηγής και Καραθόδωρου.

Δείγμα	Z113	ZN375*	Z99	Z165	Z153	Z159	Z94	Z12	Z96	ZM123	Z250	Z280
Πετρ. τύπος	mes	dia	mes (dia)	mes (dia)	mes (dia)	mes (dia)	res	res	leu	leu	leu	gr
Ενότητα	Καραθ.	Καραθ.	Πηγή	Πηγή	Πηγή	Πηγή	Πηγή	Πηγή	Πηγή	Πηγή	Πηγή	Καραθ.
SiO_2 (%κ.β.)	66.75	76.77	51.26	51.99	56.44	47.60	45.47	40.62	73.60	76.60	72.93	80.40
TiO_2	0.93	0.66	1.15	1.20	1.06	1.49	1.47	1.58	0.03	0.04	0.18	0.19
Al_2O_3	16.35	11.01	23.91	23.54	20.20	24.20	31.16	27.99	14.50	13.10	14.61	10.20
Fe_2O_3	1.29	0.78	1.90	1.91	1.51	2.50	2.06	2.50	0.13	0.08	0.31	0.27
FeO	4.64	2.81	6.85	6.86	5.45	9.00	7.42	9.01	0.48	0.30	1.12	0.98
MnO	0.05	0.04	0.51	0.29	0.20	0.50	0.44	0.19	0.33	0.03	0.03	0.03
MgO	2.46	1.46	2.51	2.63	2.17	3.25	2.68	3.72	0.04	0.15	0.50	0.32
CaO	0.50	0.41	0.50	0.46	0.95	0.81	1.17	0.74	0.95	1.51	0.77	0.44
Na_2O	0.83	0.97	1.20	1.40	2.55	0.86	1.90	0.90	3.39	3.64	3.09	2.17
K_2O	3.35	2.81	4.96	4.49	6.23	4.51	3.37	6.18	5.83	4.01	4.92	4.41
P_2O_5	0.11	0.07	0.18	0.19	0.18	0.22	0.12	0.03	0.22	0.18	0.13	0.10
LOI	1.97	1.61	3.98	3.63	2.02	4.30	2.62	4.42	0.55	0.50	0.85	0.40
Σύνολο	99.22	99.40	98.91	98.59	98.97	99.24	99.88	97.89	100.06	100.14	99.44	99.92
Sr (ppm)	146	84	73	68	194	63	193	199	123	182	128	113
Rb	124	86	213	163	289	228	183	309	177	120	128	129
Ba	879	619	888	1070	1370	696	855	3002	481	707	474	729
Th	17	10	23	23	20	24	23	31	0	0	7	0
Nb	19	13	27	31	23	30	30	28	0	0	6	5
La	40	24	41	36	33	δ.α.	45	67	δ.α.	δ.α.	6	δ.α.
Ce	77	57	87	83	68	δ.α.	96	124	δ.α.	δ.α.	19	δ.α.
Nd	36	24	34	31	29	δ.α.	39	51	δ.α.	δ.α.	7	δ.α.
Zr	332	282	178	212	168	185	211	245	30	51	51	80
Y	31	25	43	26	28	37	40	38	0	28	10	11
Sc	20	11	28	13	25	δ.α.	28	38	δ.α.	δ.α.	0	δ.α.
Cr	96	44	130	117	122	182	163	196	5	7	δ.α.	18
V	110	59	157	158	152	238	207	199	0	7	12	18
Ni	39	20	66	63	48	82	78	94	0	0	2	8
Pb	19	15	12	8	33	11	13	16	38	28	41	21
Zn	81	59	129	148	159	194	118	140	17	5	19	13
Cu	51	15	26	22	29	4	24	72	0	0	0	0
Mg#	34.67	34.16	26.83	27.71	28.48	26.53	26.53	29.22	7.69	33.70	30.81	24.71
A/CNK=	2.77	2.05	2.90	2.94	1.59	3.11	3.50	2.94	1.06	1.00	1.24	1.12
Q	44.40	58.69	18.17	19.81	11.15	15.54	12.00	0.00	34.54	30.22	37.77	49.95
Or	20.33	16.95	30.85	27.92	37.94	27.73	20.46	39.05	29.45	34.61	27.57	26.16
Ab	7.21	8.38	10.69	12.47	22.23	8.03	16.51	8.14	26.49	28.81	23.65	18.43
An	1.81	1.61	1.37	1.10	3.64	1.71	5.16	3.72	3.01	3.29	2.41	1.54
C	11.00	5.92	16.94	16.83	8.21	18.80	23.16	19.83	3.15	1.42	4.13	1.30
Hy	9.55	3.81	15.21	14.90	10.50	20.20	15.14	20.50	1.26	0.11	1.90	0.80
Mt	3.62	3.20	4.04	4.11	3.82	4.56	4.42	4.77	0.00	0.98	0.00	0.00
Ilm	1.81	1.28	2.30	2.40	2.07	2.96	2.87	3.21	0.07	0.06	0.32	0.06
Hem	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.58	0.00	1.82	1.37
Ap	0.26	0.17	0.44	0.46	0.43	0.49	0.29	0.07	0.31	0.51	0.31	0.23
Ru	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.13	0.16
An%	20.07	16.12	11.36	8.11	14.07	17.56	23.81	31.37	10.20	10.25	9.25	7.71
Qz:Ab:Or	62:10:28	70:10:20	30:18:52	33:21:46	16:31:53	30:16:54	25:34:42	0:17:83	38:29:33	32:31:37	42:27:31	53:19:28
La	47.60							140.84	3.53	11.26		12.23
Ce	94.20							269.69	6.19	22.35		23.17
Nd	43.80							118.38	2.26	10.28		10.33
Sm	7.66							21.15	0.46	2.23		1.80
Eu	1.43							1.50	0.33	1.14		0.41
Gd	4.63							5.15	0.21	1.52		1.08
Dy	3.34							10.20	0.32	1.64		0.89
Ho	0.52							1.82	0.07	0.34		0.15
Er	0.74							3.89	0.18	0.90		0.33
Yb	0.59							4.23	0.28	1.01		0.31
Lu	0.07							0.62	0.05	0.14		0.04
ΣREE	204.57							577.45	13.88	52.81		50.74
Eu/Eu*	0.68							0.32	2.78	1.79		0.84
$(La/Lu)_N$	68.98							23.47	7.90	8.40		30.14
$(La/Sm)_N$	3.82							4.10	4.68	3.10		4.19

*παρουσία λευκοσώματος L1 τύπου
mes: μεσόσωμα, dia: διατηξίτης, res: ρεστίτης, leu: λευκόσωμα, gr: γρανίτης Πλατανιάς
δ.α.: δεν αναλύθηκε

4 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Για τη γεωχημική μελέτη μεσοσωμάτων, ρεστιτών και λευκοσωμάτων πραγματοποιήθηκαν 12 χημικές αναλύσεις κυρίων στοιχείων και ιχνοστοιχείων και 5 αναλύσεις για σπάνιες γαίες σε αντιπροσωπευτικά δείγματα κλίμακας παρατήρησης cm-m (Πίν. 1).

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιελάμβανε κονιοποίηση των δειγμάτων σε αχάτινο γουδί για την αποφυγή μολύνσεων, κατασκευή υαλωδών δισκίων και δισκίων συμπιεσμένης σκόνης για τη μέτρηση των ιχνοστοιχείων και των κυρίων στοιχείων αντίστοιχα.

Οι μετρήσεις κυρίων στοιχείων και ιχνοστοιχείων έγιναν με τη μέθοδο XRF στο Ινστιτούτο Γεωλογίας του Εδιμβούργου, ενώ οι σπάνιες γαίες μετρήθηκαν με τη μέθοδο ICP-AES σύμφωνα με την αναλυτική διαδικασία που χρησιμοποιείται στο Ινστιτούτο Ορυκτολογίας-Πετρογραφίας του Πανεπιστημίου της Κολωνίας.

5 ΓΕΩΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΜΙΓΜΑΤΙΤΙΩΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΪΖΗΜΑΤΩΝ

Χαρακτηριστικά των ρεστιτών αποτελούν οι υψηλές τιμές απώλειας πύρωσης (έως 4.4%κ.β.) λόγω των πολλών φυλλόμορφων που περιέχουν, οι χαμηλές περιεκτικότητες σε SiO_2 (~41-45%κ.β.) και κατ' επέκταση τα μηδαμινά ποσοστά δυνητικού χαλαζία (Q=0-12%) (Πίν. 1). Σε αντίθεση τα γρανιτικά ως προς τη σύσταση λευκοσώματα παρουσιάζουν υψηλές περιεκτικότητες σε SiO_2 (~73-77%) και αυξημένα ποσοστά δυνητικού χαλαζία παρόμοια με αυτά του ελαχίστου απλογρανιτικού τήγματος (Qz35Ab36Or29, Tuttle & Bowen 1958) και του ελαχίστου υπεραργιλικού τήγματος (Qz38Ab34Or28, Holtz et al. 1992), ενώ εμφανίζουν αυξημένη συμμετοχή δυνητικού κορουνδίου (C=1.4-4.1%).

Σε μια σειρά διαγραμμάτων Harker (Σχ. 6) προβλήθηκαν οι περιεκτικότητες κυρίων στοιχείων και ιχνοστοιχείων των μεσοσωμάτων (διατηξιτών), λευκοσωμάτων και ρεστιτών, καθώς και ενός δείγματος από το γρανίτη της Πλατανιάς ο οποίος θεωρήθηκε αντιπροσωπευτικός των λευκοσωμάτων της ενότητας Καραθόδωρου.

Από τα διαγράμματα Harker προκύπτει ότι τα στοιχεία Fe, Mg, Al και Ti που συμμετέχουν στα ορυκτά κορδιερίτη και βιοτίτη παρουσιάζουν ισχυρή τάση εμπλουτισμού στους ρεστίτες έναντι των λευκοσωμάτων. Η συμπεριφορά του Al, που μαζί με το Si αποτελούν ουσιώδη στοιχεία στη χημική σύσταση του σιλλιμανίτη, συμφωνεί με το ρυθμιστικό ρόλο του ορυκτού στην προώθηση της αντίδρασης μερικής τήξης και δεν αποτελεί σταθερή φάση, αφού τα δύο στοιχεία διαφορίζονται αντίθετα μεταξύ ρεστιτών και λευκοσωμάτων.

Η μικρή τάση εμπλουτισμού που παρουσιάζει το Na στα λευκοσώματα οφείλεται στην παρουσία ολιγοκλαστικού πλαγιοκλάστου σε αυτά, ενώ η ασαφής τάση διαφορισμού του Sr μεταξύ ρεστιτών και λευκοσωμάτων συνδέεται με τον υψηλό συντελεστή κατανομής (K_D) που παρουσιάζει το στοιχείο αυτό τόσο για το πλαγιόκλαστο όσο και για τον καλιούχο άστριο (Green 1994, Icenhower & London 1996, Berger & Rosenberg 2002).

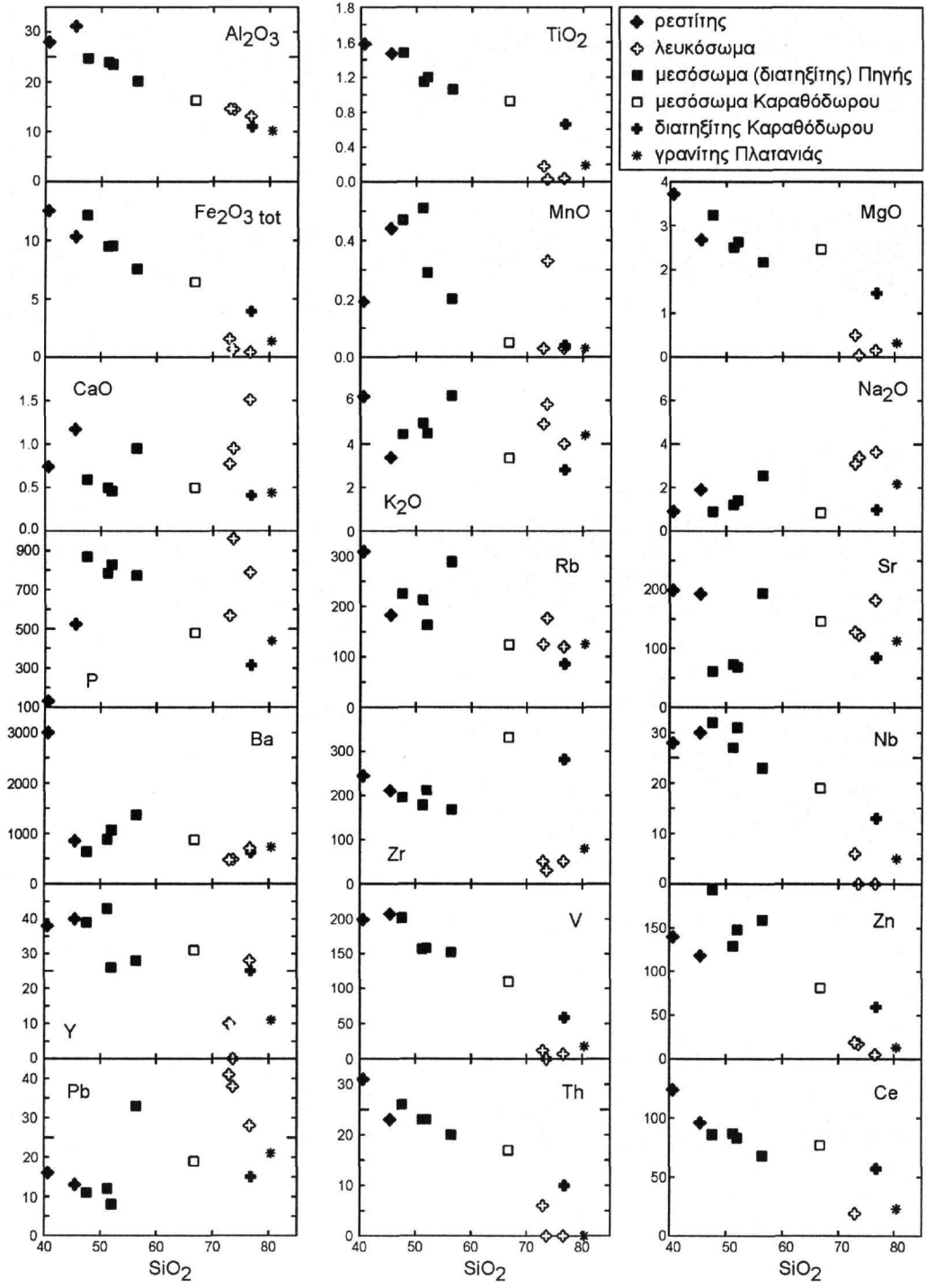
Εξαίρεση από τη γραμμική κατανομή παρατηρείται για τα K και λιγότερο για το Rb, στοιχεία που συμμετέχουν στον καλιούχο άστριο και το βιοτίτη. Επειδή το Ti που συμμετέχει επίσης στο βιοτίτη παρουσιάζει σαφή τάση διαφορισμού μεταξύ ρεστιτών και λευκοσωμάτων, η μεγάλη διασπορά στην κατανομή του K οφείλεται στον καλιούχο άστριο και όχι στο βιοτίτη. Χαρακτηριστικά η διασπορά κατανομής του K ακολουθείται από αυτή του Sr.

Ο μη σαφής διαφορισμός του Ca μεταξύ ρεστιτών και λευκοσωμάτων οφείλεται αφενός στη μικρή περιεκτικότητα των ορυκτών σε αυτό το στοιχείο (οι γρανάτες περιέχουν 0-5% γροσσουλάριο και τα πλαγιόκλαστα εμφανίζουν περιεκτικότητες σε An ~26%) αφετέρου δε στη μη παρουσία ασβεστιούχων ορυκτών στα μεσοσώματα. Η μικρή τάση εμπλουτισμού σε Ca που εμφανίζουν ορισμένα λευκοσώματα συνδέεται με την αυξημένη παρουσία απατίτη σε αυτά.

Ο εμπλουτισμός των ρεστιτών σε Ce, La, Nd και Th αποδίδεται στην παρουσία μοναζίτη, επουσιώδους ορυκτού που είναι δύστηκτο και φιλοξενεί μεγάλο μέρος ιδιαίτερα των LREE.

Σε ανάλογη με το μοναζίτη συμπεριφορά του ζιρκονίου οφείλεται ο εμπλουτισμός των ρεστιτών στο στοιχείο Zr.

Ο P που συμμετέχει τόσο στη σύσταση του μοναζίτη όσο και του απατίτη, παρουσιάζει παρόμοιες κατά μέσο όρο τιμές σε μεσοσώματα και λευκοσώματα, ενώ χαμηλότερες τιμές



Σχήμα 6. Προβολή κυρίων στοιχείων και ιχνοστοιχείων ως προς SiO_2 επιλεγμένων δειγμάτων από τις ενότητες Πηγής και Καραθόδωρου.

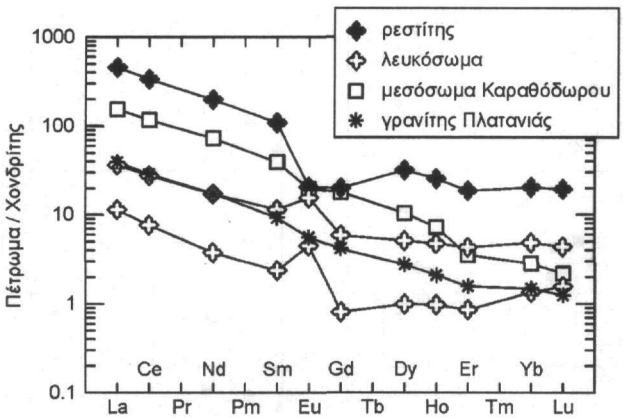
παρουσιάζει στους ρεστίτες. Η κύμανση που παρατηρείται για το στοιχείο αυτό στα λευκοσώματα που εδώ αναλύθηκαν αποδίδεται στη σχετική συμμετοχή απατίτη σε αυτά.

Τα στοιχεία Y, Sc, Zn και Cr που φιλοξενούνται στο γρανάτη, στον ερκυνίτη, στο μαγνητίτη και στο βιοτίτη, συνήθη ορυκτά των ρεστιτικών παραγενέσεων, εμφανίζουν υψηλότερες περιεκτικότητες στους ρεστίτες έναντι των λευκοσωμάτων.

Από το σύνολο των διαγραμμάτων Harker (Σχ. 6) προκύπτει σαφής συμπληρωματική σύγκλιση των συστάσεων ρεστιτών και λευκοσωμάτων ως προς τη σύσταση των μεσοσωμάτων, απαραίτητη προϋπόθεση για να θεωρηθεί ότι έδρασαν στο σύστημα μηχανισμοί μερικής τήξης. Επιπλέον, η γραμμική τάση κατανομής των προβολών ενισχύει την άποψη ότι ο μηχανισμός της μερικής τήξης προσεγγίζει αυτόν του κλειστού συστήματος.

Συμπληρωματική σύγκλιση ρεστιτών και λευκοσωμάτων ως προς τα μεσοσώματα παρατηρείται και στα πολυστοιχειακά διαγράμματα των σπανίων γαιών (Σχ. 7).

Οι ρεστίτες παρουσιάζουν υψηλές περιεκτικότητες σε σπάνιες γαίες (ΣREE=577 ppm) έναντι των λευκοσωμάτων που έχουν χαμηλές περιεκτικότητες (ΣREE=14-53 ppm) (Πίν. 1).



Σχήμα 7. Κανονικοποιημένο διάγραμμα σπανιών γαιών ως προς χονδρίτη (Nakamura 1974) επιλεγμένων δειγμάτων από τις ενότητες Πηγής και Καραθόδωρου.

Στο κανονικοποιημένο διάγραμμα των σπανίων γαιών (Σχ. 7) τα λευκοσώματα παρουσιάζουν θετική ανωμαλία Eu σε αντίθεση με τους ρεστίτες που παρουσιάζουν αρνητική, γεγονός που οφείλεται στην αυξημένη παρουσία πλαγιοκλάστου στα λευκοσώματα έναντι των ρεστιτών. Χαρακτηριστικό είναι ότι η περιεκτικότητα σε Eu σε ένα δείγμα λευκοσώματος συμπίπτει κατά την τιμή μ' αυτή του μεσοσώματος και του ρεστίτη.

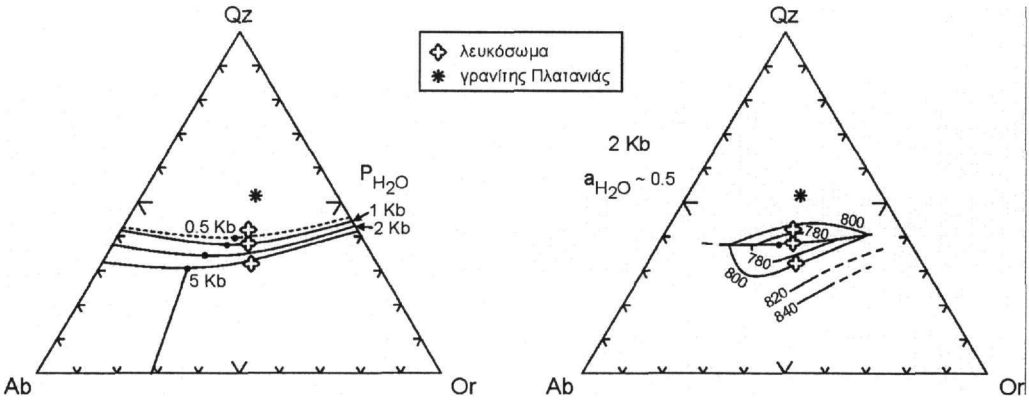
Προβολή δειγμάτων κορδιεριτικών λευκοσωμάτων και κορδιεριτικών καλιοαστριούχων απλιτοειδών (Z250) στο απλογρανιτικό σύστημα Qz-Ab-Or (Σχ. 8) τοποθετεί ορισμένα από αυτά ιδιαίτερα στις χαμηλές πιέσεις, μέχρι 2 Kb, κοντά στη σύσταση του ελάχιστου τήγματος όπως προσδιορίσθηκε από τους Tuttle & Bowen (1958). Τα άλλα δύο δείγματα, στο ίδιο διάγραμμα στο οποίο τοποθετήθηκαν και οι συντηκτικές γραμμές για πιέσεις μέχρι 5 Kb (Luth et al. 1964), προβάλλονται κοντά στη συντηκτική γραμμή των 5 Kb. Η απομάκρυνση των λευκοσωμάτων που προβάλλονται κοντά στις συντηκτικές των υψηλότερων πιέσεων από τα πειραματικά ελάχιστα και η μετατόπιση τους σε συστάσεις πλουσιότερες σε καλιούχο άστριο συνδέονται από τους Johannes & Holtz (1996) με ακόρεστα τήγματα και με μικρή ενεργότητα H_2O (a_{H2O}<1).

Προβολή των λευκοσωμάτων στο υπεραργιλικό σύστημα Qz-Ab-Or (Σχ. 9) τα τοποθετεί κοντά στο θερμικό ελάχιστο όπως αυτό προσδιορίσθηκε από τους Holtz et al. (1992) και για εύρος θερμοκρασιών που συμπίπτει με αυτές που προσδιορίσθηκαν για τις ενότητες Πηγής και Καραθόδωρου από εφαρμογή γνωστών γεωθερμομέτρων.

Προβολή δείγματος από τον κορδιεριτικό-ανδαλουσιτικό γρανίτη της Πλατανιάς στο ίδιο σύστημα (Σχ. 9), με δεδομένη τη χαμηλή περιεκτικότητα του σε ανορθίτη (Ab/An=12) τον τοποθετεί μακριά από τη συντηκτική γραμμή χαλαζία-αστρίου στο πεδίο σταθερότητας του χαλαζία. Το υψηλό ποσοστό δυνητικού χαλαζία στο γρανίτη της Πλατανιάς μπορεί να συνδέεται με ένα από τα ακόλουθα: α) με χαμηλές πιέσεις κατά την κρυστάλλωσή του (σε συμφωνία με τα γεωθερμοβαρομετρικά αποτελέσματα, Σ. Ζαχαριάδου, διδ. διατριβή, υπό εκτύπωση), β) με την υψηλή διαλυτότητα του

SiO_2 σε μερικά χαλαζιοαστριούχα τήγματα λόγω της προσθήκης άλλων συστατικών (π.χ. Fe, Mg, Al), με δεδομένο ότι ο κορδιερίτης αποτελεί σταθερή φάση της κύριας παραγένεσής του, γ) με την ενσωμάτωση στο τήγμα ρεστιτικού χαλαζία (φανερώνοντας ότι αυτός προέκυψε από πρωτόλιθο πλούσιο σε κρυστάλλους χαλαζία) και δ) σε συνδυασμό των παραπάνω.

Επιπλέον, η προβολή ενός δείγματος λευκοσώματος επί της συντηκτικής γραμμής χαλαζία-ορθοκλάστου φανερώνει την υψηλή συμμετοχή καλιούχου αστρίου στα λευκοσώματα, κάτι που μπορεί να αποδοθεί στην χαμηλή περιεκτικότητα των τηγμάτων αυτών σε H_2O και που καθιστά αργίλους υψηλής περιεκτικότητας σε Κ πιθανούς πρωτόλιθους των μιγματιτών.



Σχήμα 8 (αριστερά). Προβολή των λευκοσωμάτων στο σύστημα Qz-Ab-Or (κατά Tuttle & Bowen 1958 και Luth et al. 1964).

Σχήμα 9 (δεξιά). Προβολή των λευκοσωμάτων στο σύστημα Qz-Ab-Or (κατά Holtz et al. 1992).

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Bebien J. 1982. L' association ignee de Guevgueli (Macedoine Grecque). Expression d'un magmatisme ophiolitique dans une dechirure continentale. These, Nancy I, 467p.

Berger A. & Rosenberg C.L. 2002. Preservation of chemical residue-melt equilibria in natural anatexite: the effects of deformation and rapid cooling. Contrib. Mineral. Petrol., 144, 4, 416-427.

Danelian T., Robertson A.F. & Dimitriadis S. 1996. Age and significance of radiolarian sediments within basic extrusives of the marginal basin Guevgueli Ophiolite (northern Greece). Geol. Mag.133 (2), 127-136.

Green T.H. 1994. Experimental studies of trace-element partitioning applicable to igneous petrogenesis - Sedona 16 years later. Chem. Geol., 117(1-4), 1-36.

Harley S.L. & Hensen B.J. 1990. Archaean and Proterozoic high-grade terranes of East Antarctica (40-80°E): a case study of diversity in granulite facies metamorphism. In: High-temperature Metamorphism and Crustal Anatexis,. Ashworth, J.R. & Brown, M. eds, London, 407p.

Holtz F., Johannes W. & Pichavant M. 1992. Effect of excess aluminium on phase relations in the system Qz-Ab-Or: experimental investigation at 2 kbar and reduced H_2O activity. Eur. J. Mineral., 4, 137-152.

Icenhower J. and London D. 1996. Experimental partitioning of Rb, Cs, Sr and Ba between alkali-feldspar and peraluminous melt. Amer. Mineral., 81, 719-734.

Johannes W. & Holtz F. 1996. Petrogenesis and experimental petrology of granitic rocks. Springer, Berlin, 335p.

Kockel F. 1986. Die Vardar – (Axios) Zone. In: Geologie von Griechenland , V. Jacobshagen (ed.). Gebrueder Barntraeger, Berlin, Stuttgart, 150-168.

Luth W.C., Johns R.H. & Tuttle O.F. 1964.The granite system at pressures of 4 to 40 kilobars. J. Geophys. Res., 69, 759-773.

Nakamura 1974. Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta, 38, 757-775.

Robertson A.H.F. 2002.Overview of the genesis and emplacement of Mesozoic ophiolites in the Eastern Mediterranean Tethyan region. Lithos, 65, 1-67.

Tuttle O.F. & Bowen N.L. 1958. Origin of granite in the light of experimental studies in the system $NaAlSi_3O_8$-$KAlSi_3O_8$-SiO_2-H_2O. Geol. Soc. Am. Mem., 74, 153p.

Zachariadou S. & Dimitriadis S. 1994. Crustal extension and partial melting possibly related to the opening of a marginal basin. The pelitic migmatites of Piyi and Karathodoro, Guevgueli complex, Macedonia, Greece. Bull. Geol. Soc. Greece, 29, 271-284.

Zachariadou S. & Dimitriadis S. 1995. Aspects of the tectono-magmatic evolution of the late Jurassic Guevgueli complex, Macedonia, Greece. Special Publications of the geological Society of Greece 4/1, 143-7.

Ζαχαριάδου, Σ. (υπό εκτύπωση). Φαινόμενα μερικής τήξης στη ζώνη Stip-Αξιού και στην ομάδα Βερτίσκου. Οι ενότητες Πηγής και Καραθόδωρου. Διδ. Διατριβή, σελ. 390+Παράρτημα, Α.Π.Θ.

ABSTRACT

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF PIGI AND KARATHODORO MIGMATIZED METASEDIMENTS, GUEVGUELI COMPLEX, MACEDONIA, GREECE

Zachariadou S., Soldatos T. and Dimitriadis S.

Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 546 21, Thessaloniki, sissyz@geo.auth.gr, soldatos@geo.auth.gr, sarantis@geo.auth.gr

Two continental slivers, those of Pigi and Karathodoro (parts of the Stip-Axios unit) are intercalated among members of the Guevgueli ophiolitic complex. These two slivers are closely related with the Late Jurassic basic and acid (expressed mainly by Fanos granite) magmatism of that area. A subduction-related volcanic suite intrudes the two continental slivers. Migmatized metasediments constitute the main lithological type of Pigi and Karathodoro. The geochemistry shows that minerals participating in the main decompressional-melting reactions, such as biotite, sillimanite, cordierite, plagioclase and orthoclase, control the differentation of the major elements between mesosomes - diatexites, leucosomes and restites. The refractory behavior of accessory minerals, such as monazite, allanite, zircon, hercynite and ilmenite, control the differentiation of the trace elements. Harker and rare earth element diagrams establish a complementary relationship between restites, leucosomes and mesosomes. In the peraluminous system Ab-Qz-Or leucosomes are projected close to the thermal minimum between 760-800 °C. A main exception is the Platania granite projected within the quartz stability field, probably due to the participation of restitic quartz in its mineralogy. The geochemical results are in good agreement with the petrographic observations and show that the partial melting was responsible for the formation of Pigi and Karathodoro migmatites.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΗΛΟΛΙΘΙΚΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ ΝΟΜΩΝ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ

Καστρινάκη Α., Τσιραμπίδης Α., Μιχαηλίδης Κ. και Τρώντσιος Γ.
Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 546 21 Θεσσαλονίκη, katkas@geo.auth.gr, ananias@geo.auth.gr, trontzos@geo.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι πηλολιθικοί σχηματισμοί που εξετάζονται χαρακτηρίζονται από την παρουσία άφθονων και εύθρυπτων συσσωματωμάτων. Λιθολογικά ανήκουν στα αμμοπηλώδη έως πηλοαμμώδη εδάφη. Με μείωση του μεγέθους των κόκκων τους, το ποσοστό των αργιλικών ορυκτών αυξάνει σημαντικά. Μεταξύ των αργιλικών ορυκτών επικρατεί ο ιλλίτης και ακολουθούν ο σμεκτίτης, ο βερμικουλίτης, ο χλωρίτης, ο καολινίτης και οι ενδοστρωματωμένες φάσεις τους. Η παρουσία των αμφίβολων και πυρόξενων, καθώς και η υψηλή συμμετοχή των αργιλικών ορυκτών και των αστρίων σ' αυτά τα ιζήματα, επιβεβαιώνει την ορυκτολογική ανωριμότητά τους και την επικράτηση ήπιων κλιματικών συνθηκών και επομένως ήπιων αποσαθρωτικών διεργασιών. Ο βαθμός συνεκτικότητας και αποσκλήρυνσης των πηλολιθικών σχηματισμών που εξετάζονται είναι μέτριος, εξαιτίας της παρουσίας κόκκων ποικίλης κοκκομετρικής και ορυκτολογικής σύστασης. Ο βαθμός διόγκωσης ή συρρίκνωσής τους θεωρείται σχετικά υψηλός, εξαιτίας της μεγάλης συμμετοχής του σμεκτίτη και των ενδοστρωματωμένων φάσεών του.

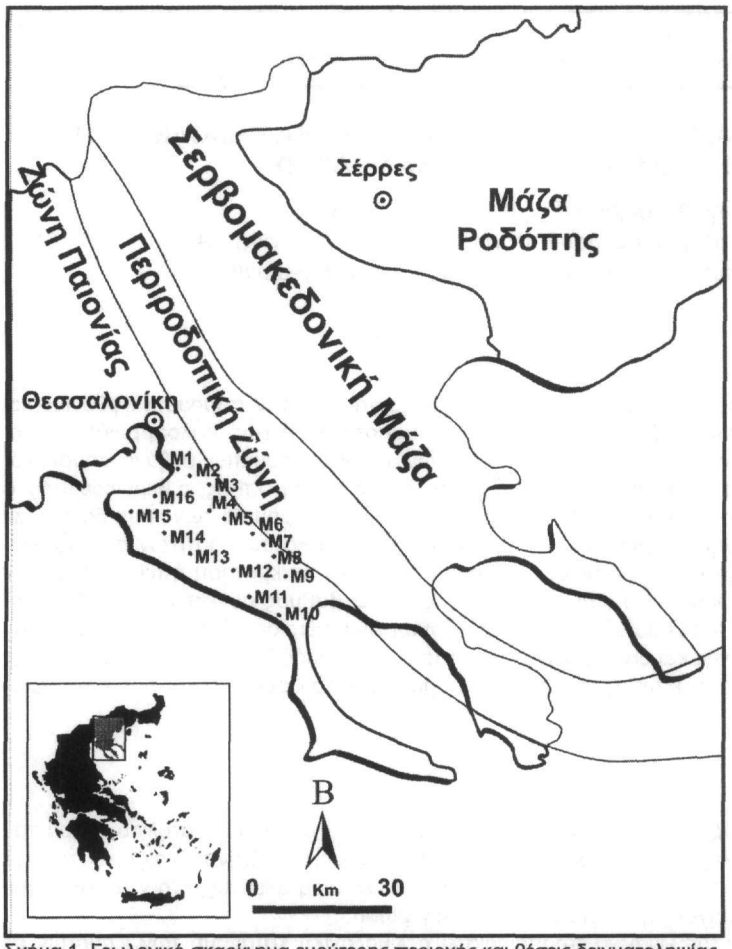
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην εργασία αυτή εξετάζονται τα Νεογενή πηλολιθικά ιζήματα στο νοτιοανατολικό τμήμα του Νομού Θεσσαλονίκης και στο βορειοδυτικό τμήμα του Νομού Χαλκιδικής. Στην περιοχή μελέτης, ως περιαστική ζώνη της πόλης της Θεσσαλονίκης, παρατηρείται ιδιαίτερα ανεπτυγμένη γεωργική δραστηριότητα και αξιόλογη βιομηχανική και βιοτεχνική συγκέντρωση.

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι να προσδιοριστεί η λιθολογική κατανομή των ιζημάτων σε κλάσματα άμμου, ιλύος και αργίλου, η ορυκτολογική σύσταση και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των εξεταζόμενων ιζημάτων. Στο εργαστηριακό μέρος της έρευνας περιλαμβάνονται η κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων, καθώς και οι ακτινογραφικές αναλύσεις ορισμένων κλασμάτων. Η προετοιμασία των δειγμάτων για κοκκομετρική ανάλυση περιλαμβάνει διάφορες κατεργασίες με χημικά μέσα, ήπιας δράσης. Με τον τρόπο αυτό πετυχαίνεται εκλεκτική καταστροφή των ανεπιθύμητων υλικών και διευκολύνεται η μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης των εξεταζόμενων ιζημάτων.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Η περιοχή μελέτης βρίσκεται περίπου 25 km νοτιοανατολικά της πόλης της Θεσσαλονίκης. Οι σχηματισμοί που εξετάζονται στην εργασία αυτή καλύπτουν τοπικά το Αλπικό υπόβαθρο της μάζας της Παιονίας, που συγκροτείται κυρίως από φυλλίτες, αργιλικούς σχιστόλιθους, ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους και κροκαλοπαγή, καθώς και τμήμα της μαγματικής σειράς του Χορτιάτη (Περιροδοπική ζώνη) που περιλαμβάνει κυρίως δουνίτες, περιδοτίτες, γάββρους και πυροξενίτες. Τα ιζήματα που πλήρωσαν την περιοχή μελέτης αποτελούνται από αποθέσεις του Νεογενούς, του Πλειστόκαινου και του Ολόκαινου (Συρίδης 1990). Το όριο μεταξύ Περιροδοπικής και Παιονίας παραμένει αδιευκρίνιστο. Η λειτουργία της περιοχής ως αποδέκτη ιζημάτων βρίσκεται σε άμεση και στενή σχέση με τη δομή και γεωτεκτονική εξέλιξη του υποβάθρου (Σχ. 1).



Σχήμα 1. Γεωλογικό σκαρίφημα ευρύτερης περιοχής και θέσεις δειγματοληψίας.

Τα τεκτονικά επεισόδια στην περιοχή μελέτης έλαβαν χώρα στο τέλος του Νεογενούς και στις αρχές του Τεταρτογενούς και είχαν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ρηγμάτων με διεύθυνση ΑΝΑ-ΔΒΔ. Το νεαρό της ηλικίας των συγκεκριμένων ρηγμάτων υποδηλώνεται και από τις αναβλύσεις θερμομεταλλικών νερών που παρατηρούνται σε διάφορες θέσεις κατά μήκος τους (πηγές Αγίας Παρασκευής, Σουρωτής) (Ναγκούλης & Λουπασάκης 2001).

3 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Συλλέχθηκαν δεκαέξι επιφανειακά δείγματα από πρανή δρόμων και ρέματα. Ο όρος πηλολιθικοί σχηματισμοί αναφέρεται σε υλικά τα περισσότερα των οποίων εμφανίζονται ως γεώδεις, μαλακές και ημιεύθρυπτες αποθέσεις.

Στα υλικά αυτής της μελέτης, εφαρμόστηκε ήπιος θρυμματισμός ο οποίος περιλαμβάνει μηχανικό θρυμματισμό, κατεργασία με ήπια χημικά αντιδραστήρια και εφαρμογή υπερήχων για καλύτερη αποσυσσωμάτωση των κόκκων. Το θρυμματισμένο υλικό συγκεντρώθηκε σε κάψες και ξηράθηκε στους 100 °C και στη συνέχεια κονιοποιήθηκε σε δονούμενο μύλο βολφραμίου για ένα λεπτό. Περίπου 10 g από κάθε κονιοποιημένο δείγμα υποβλήθηκαν σε χημικές κατεργασίες (κατά Jackson, 1974) για την απομάκρυνση των συγκολλητικών ουσιών: Ανθρακικά ορυκτά + Οργανική ύλη + Οξείδια του Fe και υδροξείδια του Fe και Al. Με τη διάλυση και αφαίρεση των ανεπιθύμητων συγκολλητικών υλικών, *οι κόκκοι των ορυκτών απελευθερώνονται και αποκτούν την πρωταρχική τους* μορφολογία.

Από μέρος του κάθε κονιοποιημένου, αλλά ακατέργαστου χημικά δείγματος, ετοιμάστηκαν τυχαία προσανατολισμένα παρασκευάσματα που υποβλήθηκαν σε ακτινογραφική εξέταση για ημιποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτών συστατικών τους. Επίσης, από τα κατεργασμένα δείγματα ετοιμάστηκαν παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα των 63-2 και <2 μm που εξετάστηκαν ακτινογραφικά. Τα ίδια παρασκευάσματα υποβλήθηκαν σε ακτινογραφική εξέταση μετά από διαπότισή τους με ατμούς αιθυλενογλυκόλης για 12 ώρες και αυτά σε νέα ακτινογραφική εξέταση μετά από πύρωση στους 550 °C. Τέλος, ετοιμάστηκαν παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα μετά από κατεργασία με DMSO (διμεθυλοσουλφοξείδιο).

Για την ακτινογραφική εξέταση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία-Χ με μήκος κύματος CuKα= 1,5418 Å και φίλτρο Ni=0,0170 mm για την απομόνωση μονοχρωματικής ακτινοβολίας-Χ στο περιθλασίμετρο τύπου PHILIPS PW 1710 με συνθήκες λειτουργίας 35 kV, 24 mA, ταχύτητα σάρωσης 1,2°/sec, ταχύτητα καταγραφικού 1cm/min και περιοχή σάρωσης 3-43° 2θ. Για τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτών συστατικών χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι των Hower et al. (1976) και Moore & Reynolds (1997).

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τα δείγματα χαρακτηρίζονται από την παρουσία άφθονων και εύθρυπτων συσσωματωμάτων, καθώς επίσης και αρκετών οργανικών υπολειμμάτων. Το χρώμα τους είναι καστανό έως καστανέφρο. Η λιθολογική τους ταξινόμηση παρουσιάζεται στον πίνακα 1 μετά τις χημικές κατεργασίες, για την απομάκρυνση των συγκολλητικών υλικών. Το υλικό των περισσότερων δειγμάτων είναι αδρόκοκκο, με το κλάσμα της άμμου να εμφανίζει κατά κανόνα το υψηλότερο ποσοστό συμμετοχής. Η άργιλος αποτελεί το δεύτερο σε αφθονία συστατικό, ενώ η ιλύς συμμετέχει σε μικρότερα ποσοστά. Λιθολογικά τα περισσότερα δείγματα χαρακτηρίζονται ως αμμοπηλώδη και πηλοαμμώδη.

Πίνακας 1. Κοκκομετρική κατανομή (κ.β.%) και λιθολογική ταξινόμηση των δειγμάτων που αναλύθηκαν μετά από χημικές κατεργασίες.

Δείγμα	Άμμος	Ιλύς	Άργιλος	Σχέση Ιλύος/Αργίλου	Τάξη	Λιθολογικός Χαρακτήρας
M1	44	28	28	1	sM	Αμμοπηλώδες
M2	60	22	18	1,2	mS	Πηλοαμμώδες
M3	73	19	8	2,4	zS	Ιλυοαμμώδες
M4	34	39	27	1,4	sM	Αμμοπηλώδες
M5	13	43	44	0,9	sM	Αμμοπηλώδες
M6	18	30	52	0,6	sM	Αμμοπηλώδες
M7	36	33	31	1,1	sM	Αμμοπηλώδες
M8	42	15	43	0,3	sC	Αμμοαργιλώδες
M9	40	20	40	0,5	sC	Αμμοαργιλώδες
M10	48	23	29	0,8	sM	Αμμοπηλώδες
M11	35	22	43	0,5	sC	Αμμοαργιλώδες
M12	62	22	16	1,4	mS	Πηλοαμμώδες
M13	16	39	45	0,9	sM	Αμμοπηλώδες
M14	72	8	20	0,4	cS	Αργιλοαμμώδες
M15	52	22	26	0,8	mS	Πηλοαμμώδες
M16	62	18	20	0,9	mS	Πηλοαμμώδες

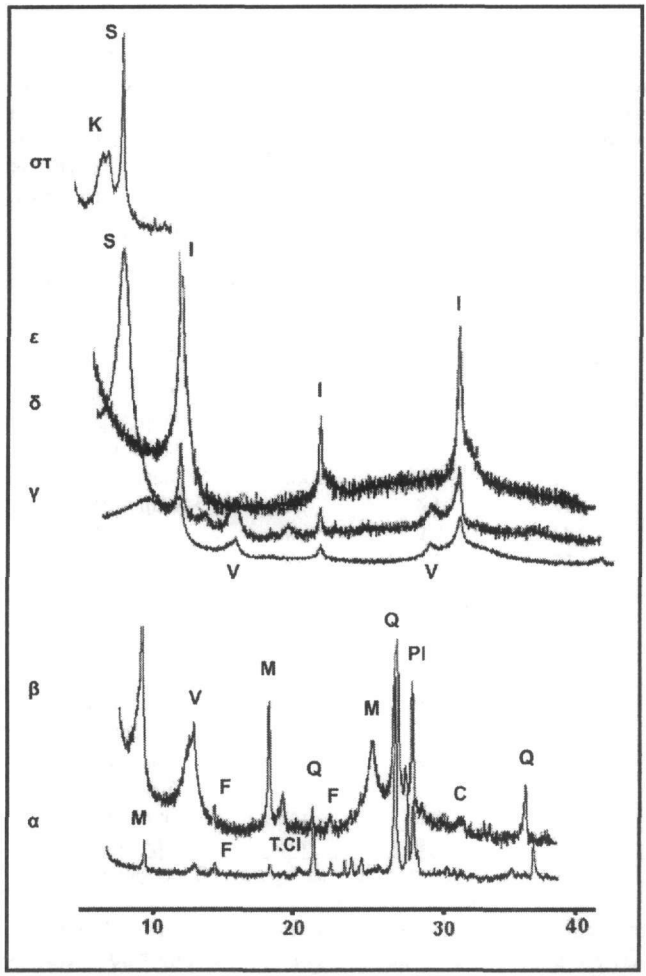
after Folk (1974): sM, = sandy mud, mS = muddy sand, zS = silty sand, sC = sandy clay, cS = clayey sand.

Στο σχήμα 2 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά περιθλασιογράμματα του δείγματος M3, όπου σημειώνονται οι ανακλάσεις των αμιγών και ενδοστρωματωμένων ορυκτών φάσεων που συμμετέχουν. Η ορυκτολογική σύσταση των διάφορων κλασμάτων παρουσιάζεται στον πίνακα 2, μετά τις χημικές κατεργασίες που αναφέρονται παραπάνω. Στα ακατέργαστα δείγματα ο χαλαζίας αποτελεί το επικρατέστερο ορυκτό με συμμετοχή 28% έως 64%. Ακολουθούν ως σύνολο τα αργιλικά ορυκτά με 7% έως 43%. Η συμμετοχή των αστρίων (κυρίως των πλαγιοκλάστων) περιορίζεται σε 4% έως

35% για τα πλαγιόκλαστα και 0-20% για τα ορθόκλαστα. Πολύ μικρή έως αμελητέα είναι η συμμετοχή των αμφίβολων και πυρόξενων με μέσες τιμές 2% και 1,5%, αντίστοιχα.

Στο κλάσμα 63-2 μm των κατεργασμένων δειγμάτων η συμμετοχή του χαλαζία κυμαίνεται από 9% έως 49%. Οι άστριοι (κυρίως τα πλαγιόκλαστα) αποτελούν το επικρατέστερο ορυκτό σ' αυτό το κλάσμα, όπου η συμμετοχή των πλαγιοκλάστων κυμαίνεται από 17% έως 68%, ενώ τα ορθόκλαστα παρουσιάζουν μέση τιμή συμμετοχής 1%. Ακολουθούν ως σύνολο τα φυλλοπυριτικά ορυκτά με ποσοστό που κυμαίνεται από 2% έως 25%. Τέλος, οι αμφίβολοι και οι πυρόξενοι συμμετέχουν με πολύ μικρό ποσοστό της τάξης του 1,5%.

Στο κλάσμα της αργίλου (<2 μm) επικρατούν τα αργιλικά ορυκτά, αμιγή και ενδοστρωματωμένα. Ο ιλλίτης συμμετέχει με υψηλό ποσοστό (>30%), ακολουθεί ο σμεκτίτης μαζί με τη μικτή φάση ιλλίτη/σμεκτίτη (10-30%), ο βερμικουλίτης, ο χλωρίτης, ο καολινίτης και οι ενδοστρωματωμένες φάσεις τους. Η παρουσία του χλωρίτη διαπιστώνεται στα περιθλασιογράμματα μετά την πύρωση των αντίστοιχων παρασκευασμάτων τους στους 550 °C. Σημαντική είναι η συμμετοχή του καολινίτη όπως φάνηκε από την κατεργασία των δειγμάτων του κλάσματος 63-2 μm με DMSO (διμεθυλοσουλφοξείδιο).



Σχήμα 2. Αντιπροσωπευτικά περιθλασιογράμματα δείγματος Μ3. α = τυχαία προσανατολισμένο (63-2 μm), β = παράλληλα προσανατολισμένο (63-2 μm), γ = παράλληλα προσανατολισμένο (<2 μm), δ = διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη, ε = πυρωμένο στους 550 °C και στ = κατεργασμένο με DMSO. Q = χαλαζίας, Pl = πλαγιόκλαστο, Or = ορθόκλαστο, F = άστριοι, C = ασβεστίτης, M = μοσχοβίτης, T.Cl = σύνολο αργιλικών ορυκτών, I = ιλλίτης, K = καολινίτης, S = σμεκτίτης, Ch = χλωρίτης, V = βερμικουλίτης

Πίνακας 2. Ορυκτολογική σύσταση (κ.β.%) των δειγμάτων που αναλύθηκαν.

Δείγμα	Κλάσμα (μm)	Q	Pl	Or	Am	Px	C	D	T.Cl	M	S	V
M1	ολικό	64	9		2		7	ιχ.	18			
	63-2	49	17	16	5	3			10			
	<2									77	16	7
M2	ολικό	55	6		11		5	2	21			
	63-2	28	32	22	9				5			
	<2									70	15	15
M3	ολικό	59	29						12			
	63-2	12	60	19	3				6			
	<2									70	19	11
M4	ολικό	44	19	13		2			22			
	63-2	15	45	19		4			17			
	<2									50	41	9
M5	ολικό	36	5	2	9			5	43			
	63-2	30	22	11	12				25			
	<2									25	37	38
M6	ολικό	43	9				11	ιχ.	37			
	63-2	45	28	13					14			
	<2									54	20	26
M7	ολικό	36	4	10		2	8	3	34			
	63-2	38	34	8		4			16			
	<2										41	59
M8	ολικό	38	30	9			14		9			
	63-2	21	53	21					5			
	<2									74	16	10
M9	ολικό	30	15	8			37	ιχ.	10			
	63-2	21	38	22		8			12			
	<2									69	15	16
M10	ολικό	46	18	3		2	10	2	19			
	63-2	21	27	20	10	5			17			
	<2									78	17	5
M11	ολικό	30	15	5		3	26		21			
	63-2	25	27	26		4			18			
	<2									74	15	11
M12	ολικό	50	28	9		2	2		9			
	63-2	13	68	15		ιχ.			4			
	<2									51	17	32
M13	ολικό	28	18	13		3	2	3	33			
	63-2	9	36	42		5			8			
	<2									70	16	14
M14	ολικό	28	25	20			20	ιχ.	7			
	63-2	16	67	15		ιχ.			2			
	<2									60	27	13
M15	ολικό	35	35	11		3	5	ιχ.	11			
	63-2	36	49	11		ιχ.			6			
	<2									84	4	12
M16	ολικό	34	9	11	7	8	15	5	11			
	63-2	17	56	21		2			5			
	<2									68	21	11

Am = αμφίβολοι, Px = πυρόξενοι, D = δολομίτης, ιχ. = ίχνη (<2%). Άλλα σύμβολα όπως στο σχήμα 2.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η χαμηλή συμμετοχή (<14%) των ανθρακικών αλάτων, της οργανικής ύλης, των οξειδίων του Fe και υδροξειδίων του Fe και Al στα περισσότερα δείγματα, πιθανόν μαρτυρεί υψηλό δυναμικό οξείδωσης κατά τη διάρκεια των διεργασιών αποσάθρωσης, μεταφοράς και απόθεσης (Degens 1967).

Από τη λεπτομερή εξέταση των περιθλασιογραμμάτων διαπιστώθηκε ότι σε όλα τα δείγματα (κλάσματα άμμου και ιλύος) επικρατεί ο χαλαζίας και ακολουθούν οι άστριοι, το σύνολο των αργιλικών, ο ασβεστίτης, οι αμφίβολοι, οι πυρόξενοι και ο δολομίτης. Το ποσοστό των πλαγιόκλαστων είναι περίπου τριπλάσιο από του καλιούχους αστρίους, γεγονός που επιβεβαιώνει την ανωριμότητα των ιζημάτων που εξετάζονται.

Στο κλάσμα της αργίλου επικρατούν τα αργιλικά ορυκτά, αμιγή και ενδοστρωματωμένα. Ο ιλλίτης συμμετέχει με υψηλό ποσοστό (>30%) και ακολουθεί ο σμεκτίτης (μαζί με τη μικτή φάση ιλλίτη/σμεκτίτη). Η συμμετοχή του σμεκτίτη και των ενδοστρωματωμένων φάσεών του προκαλεί υψηλό βαθμό διόγκωσης ή συρρίκνωσης στα εξεταζόμενα πηλολιθικά εδάφη (Τσιραμπίδης 1999).

Η παρουσία του καολινίτη στα περισσότερα δείγματα σημαίνει επίδραση αποσαθρωτικών παραγόντων μεγάλης χρονικής διάρκειας, καθώς και μεγάλη απόσταση μεταφοράς από το γειτονικό περιβάλλον (Τσιραμπίδης 1999).

Ο χλωρίτης συμμετέχει μόνο σε δύο δείγματα. Η απουσία του από τα υπόλοιπα οφείλεται στην πλήρη εξαλλοίωσή του σε βερμικουλίτη και στις ενδοστρωματωμένες φάσεις του.

Γενικότερα, η παρουσία αμφίβολων και πυρόξενων, η υψηλή συμμετοχή του σμεκτίτη, του βερμικουλίτη και των ενδοστρωματωμένων φάσεων, καθώς και η συμμετοχή αστρίων, σημαίνουν ορυκτολογική ανωριμότητα και επομένως επικράτηση ήπιων διεργασιών αποσάθρωσης (Τσιραμπίδης 1999). Η ορυκτολογική ανωριμότητα που διαπιστώθηκε μπορεί να δικαιολογηθεί, αν λάβουμε υπόψη μας τις κλιματικές συνθήκες που επικρατούσαν στην περιοχή. Σύμφωνα με τον Συρίδη (1990), η επικράτηση θέρμων και ξηρών (arid) κλιματικών συνθηκών με εναλλασόμενες υγρές περιόδους ευνόησε τις φυσικοχημικές διεργασίες αποσάθρωσης, αφού είχαμε εποχιακή και ραγδαία μεταφορά και απόθεση υλικών.

Οι διεργασίες αποσάθρωσης που επικρατούν κάτω από εύκρατες κλιματικές συνθήκες, ουσιαστικά είναι υπεύθυνες για τον σχηματισμό αργιλικών ορυκτών και ιδιαίτερα αμιγών και ενδοστρωματωμένων φάσεων βερμικουλίτη (Chamley 1989). Σε εύκρατα εδάφη ο κλαστικός ιλλίτης είναι το επικρατέστερο αργιλικό ορυκτό, ενώ το χαμηλό ανάγλυφο και η χαμηλή διαπερατότητα, ευνοούν το σχηματισμό του σμεκτίτη και των ενδοστρωματωμένων φάσεών του (Weaver 1989).

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Μουντράκης Δ. 1985. Γεωλογία της Ελλάδας. University Studio Press, Θεσσαλονίκη, 207σ.

Ναγκούλης Θ. & Λουπασάκης Κ. 2001. Υδρολογικό καθεστώς της πεδινής ζώνης της λεκάνης του Ανθεμούντα. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 34/5, 1859-1868.

Συρίδης Γ. 1990. Λιθοστρωματογραφική, βιοστρωματογραφική και παλαιογεωγραφική μελέτη των Νεογενών-Τεταρτογενών ιζηματογενών σχηματισμών της Χερσονήσου Χαλκιδικής. Διδακτορική διατριβή. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 281σ.

Τσιραμπίδης Α. 1999. Ορυκτολογική σύσταση εδαφών Πλαταμώνα Πιερίας (Μακεδονία, Ελλάς). Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 33, 99-104.

Chamley H. 1989. Clay Sedimentology. Springer – Verlag, Berlin, 623p.

Degens E.T. 1967. Diagenesis of organic matter. In: G. Larsen & G. Chilingar (Eds.), Diagenesis in Sediments. Elsevier, New York, 343-390.

Flint R. F. 1971. Glacial and Quaternary Geology. J. Wiley & Sons, N. York, 892p.

Folk R. L. 1974. Petrology of sedimentary rocks. Hemphill Publ. Co., Austin, Texas, 190p.

Hower J., Eslinger E.V., Hower M.E. & Perry E.A. 1976. The mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments. Geol. Soc. Amer. Bull., 87, 727-757.

Jackson M.L. 1974. Soil chemical analysis. Advanced course, 2nd ed. Madison, Wisconsin, 690p.

Moore D.M. & Reynolds R.C.Jr. 1997. X – Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals., 2nd ed. Oxford Univ. Press, New York, 378p.

Nairn A. 1961. Descriptive Palaeoclimatology. Interscience, New York, 560p.

Weaver C.E. 1989. Clays, Muds and Shales. Develop. Sedimentology 44. Elsevier, Amsterdam, 820p.

ABSTRACT

MINERALOGICAL COMPOSITION AND PHYSICAL CHARACTERISTICS OF MUDDY FORMATIONS FROM THESSALONIKI AND CHALKIDIKI PREFECTURES

Kastrinaki A., Tsirambides A., Michailidis K. and Trontsios G.
Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 546 21, Thessaloniki, katkas@geo.auth.gr, ananias@geo.auth.gr, trontsos@geo.auth.gr

The myddy formations studied are characterized by the presence of abundant friable aggregates. Lithologically they belong to the sandy muds up to muddy sands. As their grain size decreases the percentage of the clay minerals increases significantly. Among the clay minerals illite predominates, while smectite, vermiculite, chlorite, kaolinite and their interstratified phases, follow. The presence of amphiboles and pyroxenes, as well as the high content of clay minerals and feldspars in these muddy formations, signify their mineralogical immaturity and the predominance of mild climatic conditions and thus mild weathering processes. The compaction and induration degree of the studied sediments is medium, because of the presence of grains of various granulometric and mineralogical composition. Their swelling and shrinkage grade is relative high, because of the high content of smectite and its interstratified phases.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσσαλονίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

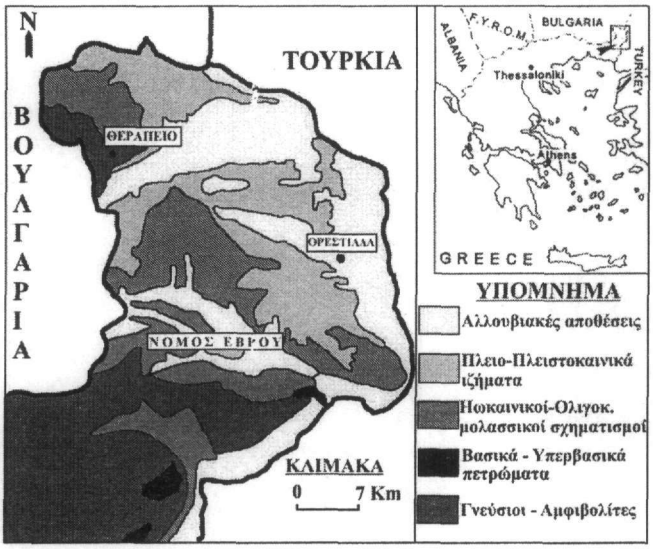
ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΓΡΑΝΑΤΙΤΙΚΟΥ SKARN ΣΕ ΑΜΦΙΒΟΛΙΤΕΣ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΘΕΡΑΠΕΙΟΥ, ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΕΒΡΟΥ

Κατερινόπουλος Α., Βουδούρης Π., Κανελλόπουλος Χ.
Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας, Τομέας Ορυκτολογίας, Πανεπιστημιούπολη,15784 Αθήνα akaterin@geol.uoa.gr, voudouris@geol.uoa.gr, aetosgr@hotmail.com

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή παρουσιάζεται μια νέα εμφάνιση skarn στην περιοχή Θεραπειού, του Νομού Έβρου. Το skarn αναπτύσσεται σε αμφιβολίτες, σε γειτονία με πηγματιτικές φλέβες. Αποτελείται από γρανάτη, μαγνητίτη και χαλαζία, με μικρότερα ποσοστά ακτινόλιθου και χλωρίτη, καθώς και θειούχα μεταλλικά ορυκτά, ορισμένα από τα οποία προσδιορίσθηκαν και στα περιβάλλοντα πετρώματα. Η στενή σχέση του skarn με τους πηγματίτες στο χώρο, υποδεικνύει και την πιθανή γενετική τους σχέση. Παράλληλα η παρουσία κατακλαστικής δομής στους γρανάτες και στο μαγνητίτη καθώς και οι θραυσιγενείς δομές, υποδηλώνουν ύστερο-μεταμορφικές επιδράσεις.

1. ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ



Σχήμα 1. Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της περιοχής του Νόμου Έβρου, (A. Kassoli – Foyrnaraki et al. 1995, τροποποιημένος από Χ. Κανελλόπουλο 2004).

Η περιοχή του Θεραπειού (Σχ. 1),, ανήκει στο ανώτερο γεωτεκτονικό σύμπλεγμα της Ανατολικής Ροδόπης και ειδικότερα στην γεωτεκτονική ενότητα της Κύμης, η οποία αποτελείται από υψηλής πίεσης – υψηλής θερμοκρασίας σειρές μιγματιτικών γνευσίων και ενδιαστρω-μένα μάρμαρα (Krohe & Mposkos 2002). Επιπλέον περιλαμβάνει εκλογιτιωμένους αμφιβολίτες και μεταπεριδοτίτες. Η παρουσία Ηωκαινικών κροκαλοπαγών επίκλησης υποδεικνύει ότι η ανάδυση της ενότητας της Κύμης έγινε πριν το Ηώκαινο (Mposkos 2001). Μετά από μία υπερυψηλής πίεσης μεταμόρφωση ακολούθησε μία ανάδρομη μεταμόρφωση υψηλής πίεσης λόγω ανόδου του συμπλέγματος. Στη συνέχεια, η μεταμόρφωση αμφιβολιτικής φάσης σχετίζεται με τη διείσδυση μοσχοβιτικών πηγματιτών και τη δημιουργία μιγματιτών στους γνευσίους. Τελευταίες έρευνες υποδεικνύουν ότι ή αλπική μεταμόρφωση έφτασε σε πιέσεις άνω των 3,6 Gpa σε 800° C (παρουσία διαμαντιού και κοεσίτη σε γρανάτες, Mposkos & Kostopoulos 2001).

Στη περιοχή μελέτης επικρατούν οι αμφιβολίτες, στους οποίους διεισδύουν σμήνη πηγματιτών σε τυχαίες διευθύνσεις, καθώς και χαλαζιακές φλέβες, σε ανάπτυξη παράλληλη με τους πηγματίτες.

Οι πηγματιτικές φλέβες, προκάλεσαν έντονα φαινόμενα μετασωμάτωσης, που οδήγησαν σε τοπικές ανακρυσταλλώσεις των περιβαλλόντων πετρωμάτων. Ο σχηματισμός των ορυκτών φάσεων που προσδιορίσθηκαν στους αμφιβολίτες αποδίδεται τόσο σε διαδικασίες μεταμόρφωσης αμφιβολιτικής έως πρασινοσχιστολιθικής φάσης (Kassoli-Fournaraki et al. 1995), όσο και σε φαινόμενα μετασωμάτωσης από την διείσδυση των πηγματιτών, παρόμοια με εκείνα που αναφέρουν οι Αρίκας κ.α. (1992).

2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Οι μετρήσεις έγιναν στους Τομείς Ορυκτολογίας - Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας - Γεωχημείας του Τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Αθηνών και στη Διεύθυνση Ορυκτολογίας του Ι.Γ.Μ.Ε. Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

α) για τα ακτινογραφήματα, συσκευή X-Rays Diffraction της Siemens D-500 σε λυχνία Cu και μονοχρωμάτορα γραφίτη, σε συνθήκες 40 kV, 40 mA, 1°/min., λογισμικό EVA.

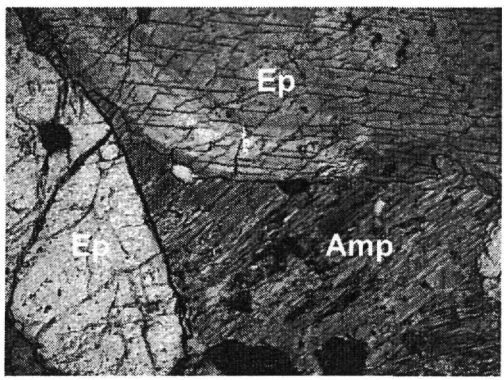
β) για τις μικροαναλύσεις συσκευή JEOL JSM 5600 (scanning) Microscope και Oxford ISIS 300 Microanal system και σε συνθήκες 20 kV, 0,5 nA, λογισμικό Oxford SEM-Quant.

γ) για τη φωτογράφηση πολωτικό μικροσκόπιο Leica DM-LP με ενσωματωμένη φωτογραφική μηχανή Canon E05-33 σε μεγεθύνσεις x16, x50, x100 και x200 σε παράλληλα και κάθετα Nicols καθώς και μικροσκόπιο LEIKA με χρήση λογισμικού JCPDS της Siemens.

3 ΑΜΦΙΒΟΛΙΤΕΣ

Τα επικρατέστερα πετρώματα στη περιοχή του Θεραπειού είναι οι αμφιβολίτες. Από τις μικραναλύσεις και την ακτινοσκοπική ανάλυση που έγιναν σε αντιπροσωπευτικά δείγματα, προσδιορίσθηκαν οι ορυκτές φάσεις: χαλαζίας, αμφίβολοι, ορυκτά της ομάδας του επιδότου (ζωϊσίτης, κλινοζωισίτης, επίδοτο), τιτανίτης, άστριος (αλβίτης), αυγίτης, απατίτης, γαληνίτης, βαρύτης, γκαιτίτης, σφαλερίτης και αιματίτης.

Σύμφωνα με τους Kassoli–Fournaraki et al. (1995), η κύρια ορυκτολογική παραγένεση: αμφίβολος + τιτανίτης + κλινοζωισίτης + ζωισίτης + επίδοτο, συνδέεται με μεταμόρφωση, σε συνθήκες πίεσης 7 Kbars, 540 – 660 ^{o} C, οι οποίες αντιστοιχούν σε βάθος 25 Km και χαμηλές τιμές μερικής πίεσης CO_2 των διαλυμάτων.



Σχήμα 2. Κεροστίλβη (εξαλλοίωση προς βιοτίτη). x80 κάθετα nicols, (Amp = αμφίβολος, Ep = Επίδοτο)

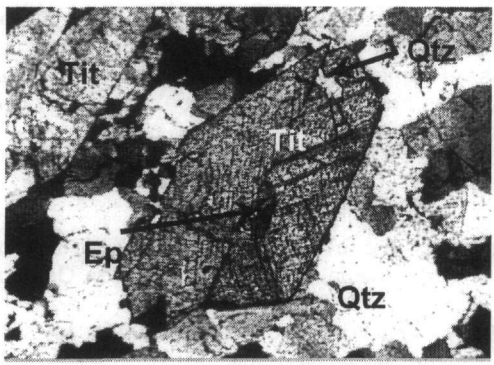
3.1 Αμφίβολοι

Αμφίβολοι εντοπίσθηκαν τόσο κατά τη μικροσκοπική μελέτη (Σχ. 2), όσο και από την ακτινοσκοπική. Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων προκύπτει ότι οι αμφίβολοι ανήκουν στην ομάδα των Fe– Mg– Mn– ούχων και χαρακτηρίζονται εδενίτης έως μαγνησιοκεροστίλβη.

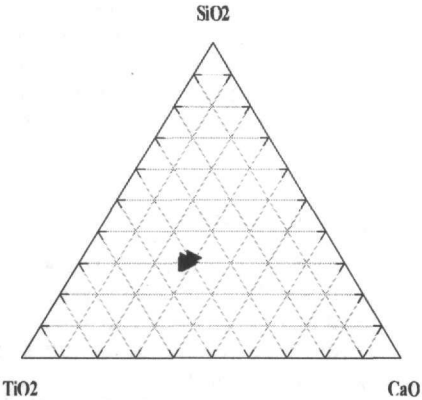
3.2 Τιτανίτης

Συμμετέχει σε σχετικά μικρό ποσοστό. Οι κρύσταλλοι είναι ιδιόμορφοι, παρουσιάζουν χαρακτηριστικό σφηνοειδές σχήμα και καστανό, μελί χρώμα. Συχνά παρουσιάζουν το φαινόμενο της διδυμίας, ενώ παρατηρήθηκαν εγκλείσματα χαλαζία και ορυκτών της ομάδας του επιδότου (Σχ. 3).

Από τις χημικές αναλύσεις και το διάγραμμα που κατασκευάστηκε (Σχ. 4) φαίνεται ότι οι τιτανίτες παρουσιάζουν μια μέση σύσταση $SiO_2 \approx 29,5\%$, $TiO \approx 39,5\%$, $Al_2O_3 \approx 2\%$, $FeO \approx 0,5\%$ και $CaO \approx 28\%$, χωρίς ιδιαίτερες αποκλίσεις και μεγάλη διασπορά.



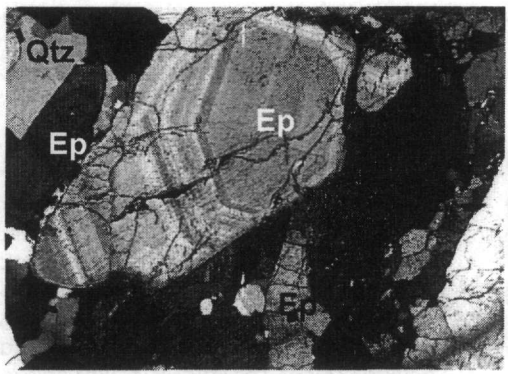
Σχήμα 3. Ζωνώδης κρύσταλλος τιτανίτη με εγκλείσματα χαλαζία και επιδότου x20 κάθετα nicols (Tit = Τιτανίτης, Qtz = Χαλαζίας, Ep = Επίδοτο)



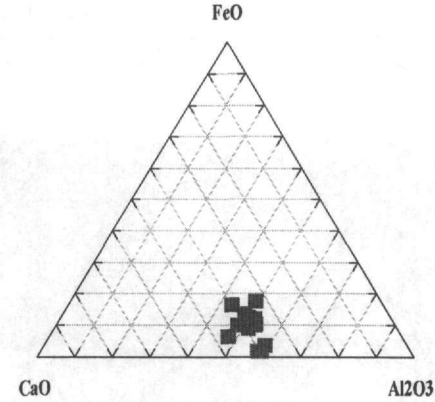
Σχήμα 4. Προβολή της σύστασης του τιτανίτη στο διάγραμμα SiO_2 – TiO_2 – CaO.

3.3 Ορυκτά της ομάδας του επιδότου

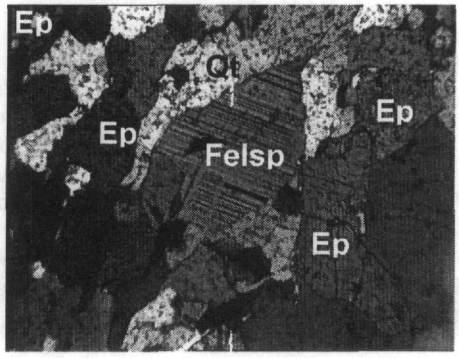
Διαπιστώθηκε η ύπαρξη επίδοτου, ζωισίτη και κλινοζωισίτη. Οι κρύσταλλοι είναι συνήθως μακροπρισματικοί με τέλειο σχισμό (001). Συχνά παρουσιάζουν το φαινόμενο της ζώνωσης (Σχ. 5). Περιέχουν εγκλείσματα χαλαζία, τιτανίτη, αμφιβόλου και πλαγιοκλάστου. Παράλληλα παρατηρήθηκαν κρύσταλλοι των ορυκτών της ομάδας του επίδοτου ως εγκλείσματα σε κρυστάλλους χαλαζία και σε αλβίτη. Από τις χημικές αναλύσεις και το διάγραμμα που κατασκευάστηκε (Σχ. 6) διαπιστώθηκε ότι τα ορυκτά της ομάδας του επιδότου παρουσιάζουν μέση σύσταση $SiO_2 \approx 38\%$, $FeO \approx 6\%$, $Al_2O_3 \approx 30{,}5\%$, $CaO \approx 23\%$, χωρίς ιδιαίτερες αποκλίσεις και μεγάλη διασπορά.



Σχήμα 5. Ζωνώδεις κρύσταλλοι επιδότου x20, κάθετα nicols (Qtz = Χαλαζίας, Ep = Επίδοτο)



Σχήμα 6. Προβολή ορυκτών της ομάδας του επιδότου σε διάγραμμα FeO – CaO – Al_2O_3 .



Σχήμα 7. Άστριοι x12,8 , κάθετα nicols.
(Qtz = Χαλαζίας, Ep = Επίδοτο, Felsp = Αλβίτης)

3.4 Άστριοι

Άστριοι εντοπίσθηκαν μικροσκοπικά σε όλα τα δείγματα (Σχ. 7). Από την ακτινοσκοπική και χημική μελέτη προκύπτει ότι πρόκειται για αλβίτη.

3.5 Μη πυριτικά ορυκτά

Εκτός των πετρογενετικών ορυκτών, έγινε ορυκτοχημική μελέτη υδροξειδίων, θειικών, θειούχων και φωσφορικών ορυκτών. Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις παρουσιάζονται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1. Χημικές αναλύσεις μη πυριτικών ορυκτών.

	Βαρύτης TH4-10A	Γκαιτίτης TH4-11	Γαληνίτης TH4-5	Σφαλερίτης TH8-11	Απατίτης TH8-3
FeO	-	77,04	0,06	7,54	0,16
MgO	-	0,23	-	0,47	0,2
MnO	-	0,97	0,30	-	0,31
CaO	-	-	-	-	55,87
Na_2O	-	-	-	-	0,34
P_2O_5	-	-	-	-	43.12
K_2O	-	-	-	-	0.7
BaO	70,3	-	-	-	-
PbO	-	-	79,70	-	-
ZnO	-	-	-	65,58	-
SO_3	28,1	-	19,38	26,42	-
Cr_2O_3	-	-	0,55	-	-

Μεταλλικά ορυκτά και βαρύτης προσδιορίστηκαν τόσο στον αμφιβολίτη όσο και στο γρανατιτικό skarn και αποτελούν προϊόντα της δράσης υδροθερμικών διαλυμάτων.

4 ΠΗΓΜΑΤΙΤΕΣ

Τα πηγματιτικά σώματα εμφανίζονται με μορφή ασυμφώνων φλεβών, οι οποίες διαπερνούν τα μεταμορφωμένα πετρώματα. Η διείσδυσή τους έλαβε χώρα κατά πάσα πιθανότητα παράλληλα με τις διαδικασίες μιας αμφιβολιτικής – πρασινοσχιστολιθικής φάσης μεταμόρφωσης (Μπόσκος κ. α. 1994) και συνοδεύτηκε από μετασωματικά φαινόμενα, που οδήγησαν σε τοπική ανακρυστάλλωση των περιβαλλόντων αμφιβολιτικών πετρωμάτων. Οι πηγματίτες αυτοί τροντχεμιτικής σύστασης καθώς και οι μετασωματίτες της Α – ΝΑ Ροδόπης αποδίδονται σε διαδικασίες ανάτηξης των αμφιβολιτών (Αρίκας κ. α. 1992).

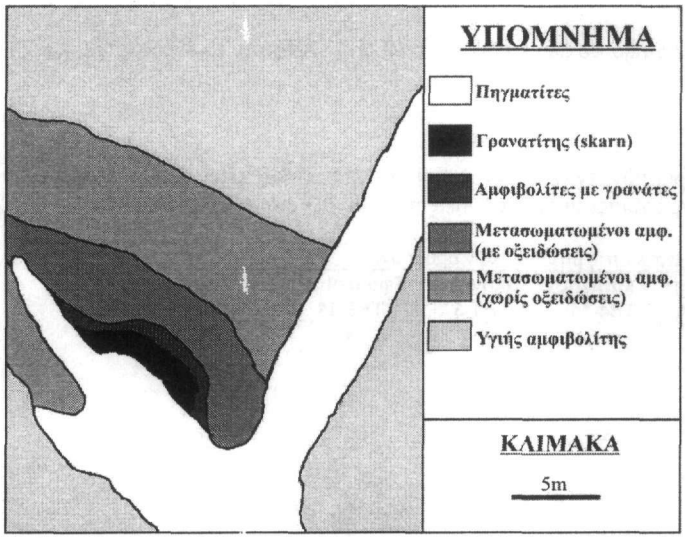
Οι κύριες ορυκτές φάσεις που προσδιορίσθηκαν στους πηγματίτες είναι χαλαζίας, αστρίοι (αλβίτης και ορθόκλαστο) και μοσχοβίτης, ενώ οι επουσιώδεις ζωισίτης (με υψηλό ποσοστό Al) και τιτανίτης (Στεργίου & Νομικού 2003).

5 ΤΟ SKARN

5.1 Γενικά

Σε όλη την έκταση του αμφιβολίτη, στην περιοχή που μελετήθηκε, παρατηρούμε τη σταθερή ορυκτολογική σύσταση: αμφίβολος, χαλαζίας, επίδοτο, άστριος, τιτανίτης. Εξαίρεση αποτελούν οι θέσεις που εμφανίζεται το skarn, όπου παρατηρείται πλήρης απουσία των προαναφερθέντων ορυκτών πλην του χαλαζία.

Το γρανατιτικό skarn, εντοπίστηκε με μορφή φακών ή στρωμάτων, μεγέθους μερικών δεκάδων εκατοστών, μεταξύ πηγματιτών και αμφιβολιτών (Σχ. 8, 9). Κύριο ορυκτό συστατικό είναι ο γρανάτης, με μέγεθος κόκκων που μπορεί να ξεπερνά τα 0,2 cm. Κατά θέσεις εμφανίζονται συμπαγή σχεδόν μονο–ορυκτολογικά αδροκοκκώδη συσσωματώματα. Ο χαλαζίας γεμίζει τα κενά μεταξύ των



Σχήμα 8. Γεωλογικό σκαρίφημα του skarn στο Θεραπειό.

κρυστάλλων των γρανατών, ενώ σε μικρότερα ποσοστά συμμετέχουν ακτινόλιθος, χλωρίτης, βιοτίτης και βελόνες ρουτιλίου. Εκτός από τα πυριτικά προσδιορίσθηκαν και μεταλλικά ορυκτά όπως γκαιτίτης, μαγνητίτης, σιδηροπυρίτης, χαλκοπυρίτης και μαλαχίτης. Από αυτά μόνον ο γκαιτίτης απαντά στα περιβάλλοντα πετρώματα, συνοδευόμενος από γαληνίτη, σφαλερίτη και απατίτη.

Ο γρανάτης και ο μαγνητίτης αποτελούν τα πρόδρομα ορυκτά του skarn. Ακολούθησε μια περίοδος έντονης τεκτονικής καταπόνησης, στην οποία οφείλεται και ο κατακλαστικός ιστός των γρανατών, οι οποίοι διαπερνούνται συχνά από φλεβίδια χαλαζία, σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη. Τέλος παρατηρείται, μαρτιτίωση του μαγνητίτη προς αιματίτη. Σημειώνεται η ύπαρξη μιας μεταβατικής ζώνης από τον γρανατίτη προς τον υγιή αμφιβολίτη, Πρόκειται για ανα-κρυσταλλωμένο αμφιβολίτη, εμπλουτισμένο σε ανδραδίτη και μαγνητίτη.



Σχήμα. 9. Εμφάνιση του skarn στο Θεραπειό.

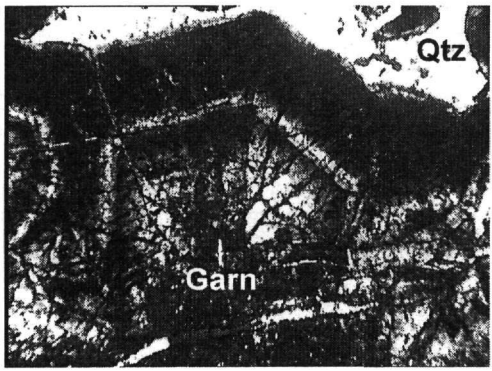
5.2 Γρανάτης

Κατά την μικροσκοπική μελέτη οι κρύσταλλοι του γρανάτη εμφανίζονται ιδιόμορφοι, με έντονη ζώνωση και ανισοτροπία (Σχ.10). Από την ακτινοσκοπική και τη χημική μελέτη διαπιστώθηκε ότι πρόκειται για το Fe-ούχο μέλος, ανδραδίτη (67%). Η ορυκτή αυτή φάση, εμφανίζεται συχνά ως αποτέλεσμα μετασωμάτωσης που συνδέεται με θερμική μεταμόρφωση μαγματικών πετρωμάτων (Deer et al. 1996).

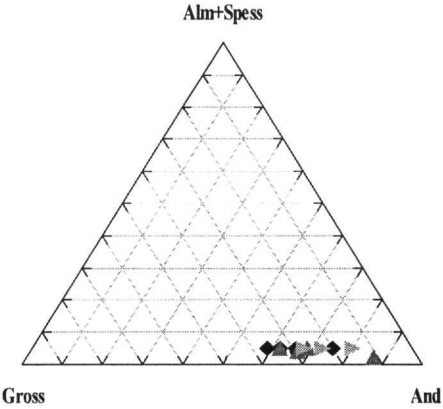
Η ανισοτροπία στους γρανάτες θα πρέπει να οφείλεται στην τεκτονική τους καταπόνηση.

Μεταβολές στο χημισμό του ρευστού, από το οποίο σχηματίστηκαν οι γρανάτες, υποδεικνύεται και από τη ζωνώδη δομή, η οποία δεν παρουσιάζει κανονικότητα (ανάστροφη ζώνωση).

Από τις χημικές αναλύσεις και το σχετικό διάγραμμα (Πιν. 2, Σχ. 11), φαίνεται ότι οι γρανάτες παρουσιάζουν αποκλίσεις στη σύσταση με συμμετοχή ανδραδίτη (57-85%), γροσσουλάριου (9-35%), σπεσσαρτίνη (3-5%) και αλμανδίνη (2-3%), αποτέλεσμα της κανονικής και ανάστροφης ζώνωσής τους.



Σχήμα 10. Ιδιόμορφοι ζωνώδεις κρύσταλλοι γρανάτη, τα κενά πληρώνονται από μικροκρυσταλλικό χαλαζία. x80, κάθετα nicols, (Qtz = Χαλαζίας, Garn = Γρανάτης).



Σχήμα 11. Προβολή των γρανατών του skarn στο διάγραμμα Alm+Spess – Gross – And

Πίνακας 2. Χημικές αναλύσεις γρανατών από το skarn του Θεραπειού.*

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	MnO	CaO	Total	Alm	And	Gross	Spess
G2-core	35,40	8,77	0,90	18,99	2,49	30,77	99,27	2,18	60,25	32,68	4,90
G2-A	35,60	7,92	0,95	19,94	2,76	30,41	99,40	2,28	64,52	28,30	4,89
G2-B	35,93	9,02	0,95	19,94	2,55	30,36	99,94	2,28	60,25	32,58	4,89
G2-C	36,60	9,14	0,90	18,99	2,27	30,92	100,08	2,18	57,40	35,53	4,90
G2-D	35,45	6,32	1,13	23,74	2,24	30,21	99,90	2,71	73,14	19,29	4,87
G2-rim	34,91	8,47	0,95	19,94	2,13	31,96	99,47	2,21	64,84	28,20	4,75
G3-core	35,55	8,03	0,90	18,99	2,74	30,78	99,22	2,18	60,25	32,68	4,90
G3-B	35,24	8,01	0,99	20,89	2,38	31,16	100,07	2,32	64,96	27,98	4,74
G3-C	35,82	7,13	1,04	21,84	2,24	30,91	100,08	2,49	67,64	24,99	4,88
G3-rim	34,81	3,91	1,26	26,59	1,77	29,87	99,59	3,20	84,98	9,26	2,57
G4-core	35,77	7,32	1,04	21,84	2,58	29,67	99,11	2,57	66,58	25,81	5,04
G4-B	34,76	5,86	1,17	24,69	2,05	30,77	100,42	2,81	79,07	13,25	4,87
G4-rim	36,61	6,98	1,08	22,79	2,09	29,91	100,63	2,68	70,80	21,48	5,03

*περιέχουν επίσης TiO_2 0,00-0,73%, Na_2O 0,16-0,45%, MgO 0,00 – 0,26
A,B,C,D=ζώνες από το κέντρο προς την περιφέρεια

5.3 Μεταλλικά ορυκτά

Όσον αφορά τα μεταλλικά ορυκτά, προσδιορίστηκαν σιδηροπυρίτης, χαλκοπυρίτης, μαγνητίτης (Fe_3O_4), ο οποίος αντικαθίσταται κατά την μαρτιτίωση από αιματίτη (Fe_2O_3) με φυλλώδη μορφή, γαληνίτης, σφαλερίτης, καθώς και γκαιτίτης και μαλαχίτης, που αποτελούν υπεργενετικά ορυκτά.

6 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Το skarn στο Θεραπειό του Νομού Έβρου δεν συνδέεται, τουλάχιστον με άμεσο τρόπο, με γρανιτοειδείς διεισδύσεις, όπως και άλλα skarns της Ελληνικής Ροδόπης, π.χ. στο Τρίκορφο Νομού Έβρου και την Κομοτηνή (Μιχαήλ κ. α. 1984).

Η αφθονία όμως ανδραδίτη και μαγνητίτη στο skarn του Θεραπειού, υποδεικνύει τυπικό οξειδωτικό Fe-ούχο skarn, όπως η πλειονότητα ανδραδιτικών skarn, τα οποία σχετίζονται με μαγματικές διεισδύσεις (Meinert 2000, Ciobanu & Cook 2004, Marshall et al. 1997, Laouar et al. 2002).

Το γρανατιτικό skarn σχηματίσθηκε σε δύο στάδια: Στο αρχικό στάδιο δημιουργίας έχουμε απόθεση γρανάτη και μαγνητίτη. Ακολουθεί μία υδροθερμική λατυποποίηση και στην συνέχεια, ένα ανάδρομο στάδιο με απόθεση, ακτινόλιθου, χλωρίτη, μεταλλικών θειούχων ορυκτών και οξειδίων (γαληνίτης, σφαλερίτης, αιματίτης) και χαλαζία, είτε με μορφή φλεβιδίων είτε ως συνδετικό υλικό του λατυποποιημένου γρανατίτη.

Ως πιθανοί τρόποι σχηματισμού αντίστοιχων skarn έχουν προταθεί οι εξής δύο:

Α. Το skarn μπορεί να έχει προέλθει από μετασωματικές διαδικασίες κατά την διάρκεια της ανάδρομης μεταμόρφωσης των αμφιβολιτών, υπόθεση που συμβαδίζει με τις απόψεις για την ευρύτερη εξέλιξη της περιοχής και τη δημιουργία ασβεστοπυριτικών πετρωμάτων πλούσιων σε τιτανίτη (Kassoli–Fournaraki et al. 1995). Αυτή η υπόθεση ενισχύεται από το γεγονός ότι το skarn εμφανίζεται με μορφή φακών μέσα στους αμφιβολίτες. Η γένεση μεταμορφικών skarn πλούσιων σε ανδραδίτη, είναι εξαιρετικά σπάνια σε παγκόσμια κλίμακα. Μία παρόμοια περίπτωση έχει περιγραφεί στην περιοχή Willyama Supergroup, της Νότιας Αυστραλίας (Kent et. al. 2000).

Β. Το skarn έχει προέλθει από μετασωματικές διαδικασίες κατά τη διείσδυση των πηγματιτικών φλεβών. Σε αυτή την υπόθεση συνηγορούν η στενή σχέση στο χώρο μεταξύ του γρανατιτικού skarn και των πηγματιτικών φλεβών, αλλά και το γεγονός της ύπαρξης μιας μεταβατικής ζώνης από τον γρανατίτη προς τον υγιή αμφιβολίτη. Στη ζώνη αυτή παρατηρείται ουσιαστικά μια ανακρυστάλλωση του αμφιβολίτη, με έντονη την παρουσία ανδραδίτη και μαγνητίτη.

Η παρουσία μετασωματικών φαινομένων εντός των αμφιβολιτών της ευρύτερης περιοχής λόγω της διείσδυσης, των τροντχεμιτικής σύστασης πηγματιτών έχει περιγραφεί από τους Αρίκα κ. α. (1992). Η γένεση αυτών των τροντχεμιτικών σωμάτων, συνδέεται γενετικά με τα ανατηκτικά φαινόμενα, ηλικίας 73 – 65 Ma, σε θερμοκρασίες περί τους 650 °C και σε πιέσεις 1,1 Gpa, που έλαβαν χώρα κατά την διάρκεια της ανάδρομης μεταμόρφωσης, στην πορεία ανάδυσης της ενότητας Κύμης (Mposkos 2001).

Σύμφωνα με τις παρατηρήσεις στο ύπαιθρο και τα αποτελέσματα της εργαστηριακής μελέτης το skarn του Θεραπειού θα πρέπει να σχηματίσθηκε από μετασωμάτωση κατά τη διείσδυση πηγματιτών εντός των πρωτολίθων - αμφιβολιτών.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Αρίκας, Κ., Romstedt, J., Ζάχος Σ., 1992. Πηγματίτες και μετασωματίτες στη μεταβασική σειρά της Α – ΝΑ Ροδόπης: Ορυκτολογία – Πετρολογία – Γεωχημεία. Δελτίο Ε.Γ.Ε. τ. XXXVIII/ σ. 661-673.

Μιχαήλ, Κ., Δημητριάδης, Α., Μαστρογιαννίδου, Κ., Αγγελόπουλος, Α., (1984). Κοιτασματολογική έρευνα στην περιοχή "Βυρίνη-Πεσσάνη" Λευκίμης Νομού Έβρου. Εσωτερική έκθεση ΙΓΜΕ 64 σ.

Μπόσκος, Ε., Ηλιάδης, Α., Περδικάτσης, Β. 1994. Πετρολογία των μεταμορφωμένων υπερβασικών πετρωμάτων της ανώτερης τεκτονικής ενότητας της Ανατολικής Ροδόπης: Συμβολή στη μεταμορφική εξέλιξη της ζώνης της Ροδόπης. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρίας, XXX/I, σ. 241-254.

Στεργίου, Ε. & Νομικού, Δ., 2002. Ορυκτολογική μελέτη πηγματιτών της Θράκης. Η παραγένεση αστρίων – επιδότου – μοσχοβίτη. Διτ λωματική εργασία, Τμήμα Γεωλογίας Πανεπιστημίου Αθηνών σ. 94.

Ciobanu, C. L., Cook, N. J., 2004. Skarn textures and a case study the Ocna de Fier – Dognecea orefield, Banat, Romania. Ore Geology Reviews 24 pp. 315 – 370.

Deer, W.A., Howie, R.A.., Zussman, J., 1996. Rock forming Minerals. Longman, 696 p.

Kent, A.J.R., Ashley, P.M.. Fanning, C.M., 2000. Metasomatic alteration associated with regional metamorphism: an example from the Willyama Supergroup, South Australia. Lithos, 54, pp 33-62

Kassoli-Fournaraki, A., Michailidis, K., Zannas, I., Zachos, S., 1995. Titanite-rich carbonates from the Therapio area in Thrace, Nothern Greece: constraints of the mineral assemblage formation. (Schw. Min. und Pet. Mit., v 75/3 pp 387-398.

Krohe, A. & Mposkos, E. 2002. Multiple generations of extensional detachments in the Rhodope Mountains (northern Greece): evidence of episodic exhumation of High-pressure rocks. The Timing and Location of Major Ore Deposits in an Evolving Orogen. Geol. Soc. London, sp. Publ. 204, pp 151-178.

Laouar, R., Boyce A.J., Ahmed-Said Y., Ouabadi A., Fallick A.E., Toubal A., 2002. Stable isotope study of the igneous, metamorphic and mineralized rocks of the Edough complex, Annaba, Northeast Algeria. Journal of African Earth Sciences 35 pp. 271–283.

Marsall, D., Kirschner, D., Bussy, F., 1997. A Variscan pressure-temperature-time path fort he N-E Mont Blanc massif. Contrib Mineral Petrol 126, pp 416-428.

Meinert, L., 2003. http://www.wsu.edu:8080/~meinert/skarnHP.html.

Mposkos, E., (2001). Petrology of the Ultra-High pressure metamorphic Kimi complex in Rhodope (N.E. Greece): A new insight into the Alpine geodynamic evolution of the Rhodope. Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/6, pp. 2169-2188.

Mposkos, E. D. & Kostopoulos D. K., 2001. Diamond, former coesite and supersilicic garnet in metasedimentary rocks from the Greek Rhodope: a new Ultrahigh-Pressure metamorphic province established. Earth and Planetary Science Letters 192 pp. 497-506.

ABSTRACT

GRANATITIC SKARN DEVELOPMENT, IN AMPHIBOLITES, NEAR THE THERAPIO VILLAGE, EVROS PREFECTURE

Katerinopoulos A., Voudouris P., Kanellopoulos C.

National and Kapodistrian University of Athens, Faculty of Geology, Department of Mineralogy, Panepistimioupolis, 15784 Athens. akaterin@geol.uoa.gr, voudouris@geol.uoa.gr, aetosgr@hotmail.com

A new skarn, near Therapio village, in the Evros prefecture, is described in terms of mineralogy and petrogenesis. The skarn is developed in amphibolites in close relation with pegmatite veins. It is constituted of garnet, magnetite and quartz, while retrograde minerals are actinolite, and chlorite, along with sulfides and hematite, some of them also found in the host rock.

The mode of skarn growth and its close relation with the pegmatite veins indicate the genetic relation between them. At the same time, the cataclastic structure of the garnets and the magnetite as well as the brittle structures, imply later tectonism.

According to the field observations and the results of the laboratory study, the Therapio skarn is a result of the metasomatism due to the intrusion of the pegmatite veins into the protolite amphibolite.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ΜΕΛΕΤΗ ΡΕΥΣΤΩΝ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΩΝ ΣΕ ΑΛΠΙΝΟΤΥΠΟΥΣ ΧΑΛΑΖΙΕΣ ΑΠΟ ΔΙΑΚΛΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΠΕΝΤΕΛΙΚΟΥ ΟΡΟΥΣ

Κίλιας Σ., Βουδούρης Π., Κατερινόπουλος Α., Καβούρη Σ.
Καποδιστριακό Παν/μιο Αθήνών, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστημιούπολη, 15784, Αθήνα

kilias@geol.uoa.gr, voudouris@geo.uoa.gr, akaterin@geo.uoa.gr, skavouri@yahoo.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ιδιόμορφοι κρύσταλλοι χαλαζία, μήκους μέχρι 50 cm, αναπτύσσονται επάνω σε συμπαγές γαλακτόχρωμο χαλαζιακό υπόβαθρο, μέσα σε φλέβες, οι οποίες φιλοξενούνται σε ορθογνευσίους του πολυμεταμορφικού συστήματος του Πεντελικού Όρους. Οι φλέβες πληρούν πτεροειδείς διακλάσεις με διευθύνεις ΒΑ-ΝΔ ή/και ΒΔ-ΝΑ, που συνδέονται με την D_p παραμορφωτική φάση Αλπικής ηλικίας. Ρευστά εγκλείσματα στο χαλαζιακό υλικό μελετώνται με σκοπό τη διερεύνηση των φυσικοχημικών συνθηκών γένεσής του και τη συσχέτισή του με την γεωτεκτονική εξέλιξη της περιοχής. Οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης (Th) στην υγρή φάση κυμαίνονται μεταξύ 175 και 240 °C με μέγιστο συχνότητας στους 180-200 °C. Οι θερμοκρασίες τελικής τήξης πάγου (Tm,ice) κυμαίνονται μεταξύ -0.1 και -14.5 °C και αντιστοιχούν σε αλατότητες μεταξύ 0.2 και 23 κβ% ισοδ. NaCl, στο σύστημα H_2O–NaCl. Η συσχέτιση Th και αλατότητας, υποδεικνύει κρυστάλλωση του χαλαζία σε συνθήκες βρασμού, σε θερμοκρασίες 150-220 °C και πιέσεις <1.5 Kbar. Τα αποτελέσματα της εργαστηριακής μελέτης υποδεικνύουν ότι το χαλαζιακό υλικό που μελετήθηκε αποτέθηκε από υδροθερμικά διαλύματα στα οποία πιθανόν να συμμετείχε μετεωρικό νερό και συνδέονται με τα τελευταία στάδια ανάδρομων μεταμορφικών φαινομένων και διεργασιών αποσυμπίεσης και ανύψωσης των μεταμορφικών πετρωμάτων του Πεντελικού όρους.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σκοπός αυτής της εργασίας είναι η μελέτη αλπινότυπων κρυστάλλων χαλαζία που αναπτύχθηκαν σε πτεροειδείς διακλάσεις μεταμορφωμένων πετρωμάτων του Πεντελικού Όρους. Η μελέτη αυτή αποσκοπεί στην εύρεση των συνθηκών γένεσης του χαλαζία και στην ένταξή τους στην γενικότερη γεωτεκτονική εξέλιξη του Πεντελικού όρους και πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο των Ρευστών Εγκλεισμάτων.

Αφορμή για την ενασχόληση με το θέμα ήταν η εύρεση ευμεγεθών κρυστάλλων και η ερώτηση για την πιθανή ή μη σχέση τους με αντίστοιχων των Άλπεων, που επί χρόνια ελκύουν το επιστημονικό ενδιαφέρον.

Ως αλπινότυπες ορυκτογενέσεις σε διακλάσεις ορίζονται σχηματισμοί που συνδέονται με τα τελευταία στάδια της εξέλιξης της Αλπικής ορογενετικής φάσης, ανά τον κόσμο, πέραν της στενής περιοχής των Άλπεων (Niedermayr 1993).

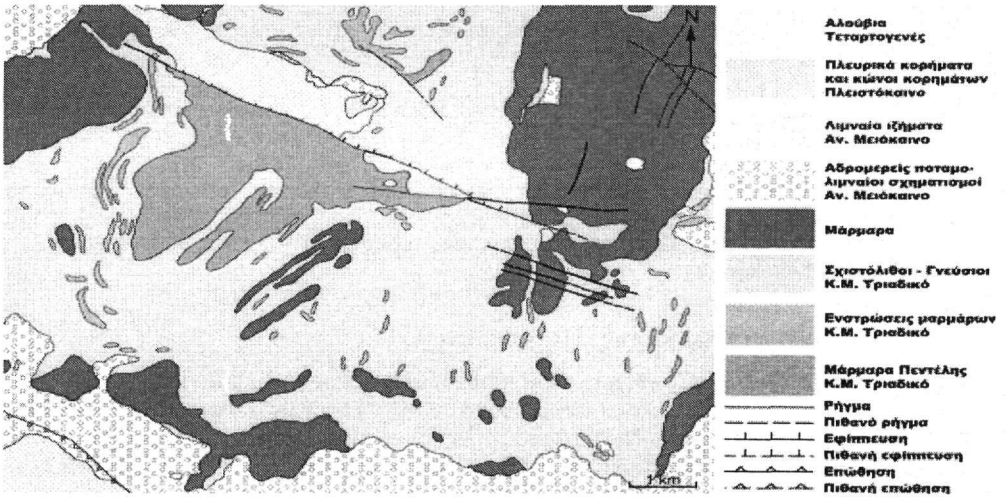
2. ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ

Η Αττικοκυκλαδική αποτελεί ένα σύμπλεγμα μεταμορφωμένων πετρωμάτων, αποτέλεσμα των ορογενετικών διαδικασιών που είναι υπεύθυνες για την ανύψωση των Ελληνίδων.

Έχουν διαπιστωθεί τρία μεταμορφικά γεγονότα. Η πρώτη μεταμορφική φάση Μ1 είναι κυανοσχιστολιθικού τύπου (HP/LT), ηλικίας 40-50 Μ.α. Ακολουθεί η Μ2, πρασινοσχιστολιθικού χαρακτήρα (LP/HT) με ηλικία 20-25 Μ.α. Τέλος, η άνοδος γρανιτικών μαγμάτων προκάλεσε, κατά το Ανώτερο Μειόκαινο, την τοπικού χαρακτήρα θερμική μεταμόρφωση Μ3.

Αυτά τα φαινόμενα μεταμόρφωσης οφείλονται στην σύγκρουση της Αφρικανικής πλάκας με το Ευρασιατικό περιθώριο, μετά την υποβύθιση και το κλείσιμο του ωκεανού Πίνδου - Κυκλάδων. Στην συνέχεια, στην ευρύτερη περιοχή έδρασαν εφελκυστικές τάσεις που προκάλεσαν την απολέπτυνση του φλοιού του Αιγαίου και την άνοδο των μεταμορφωμένων συμπλεγμάτων στην επιφάνεια.

Μέρος της Αττικοκυκλαδικής είναι και οι μεταμορφωμένοι σχηματισμοί του Πεντελικού όρους. Παρά το μεγάλο αριθμό δημοσιεύσεων, η γεωλογία της περιοχής παραμένει υπό συζήτηση.



Σχήμα 1. Γεωλογικός χάρτης του κεντρικού Πεντελικού (τροποποιημένος από Κατσικάτσο 2002)

Οι έρευνες των τελευταίων ετών (Λόζιος 1993, Kessel 1996, Κατσικάτσος 2002) συγκλίνουν στην θεώρηση δύο γεωτεκτονικών ενοτήτων στην περιοχή. Η σχετικά αυτόχθονη ενότητα με κύρια φάση μεταμόρφωσης την πρασινοσχιστολιθική, και η σχετικά αλλόχθονη, υπερκείμενη τεκτονικά, με κύρια φάση την κυανοσχιστολιθική. Οι πετρολογικοί σχηματισμοί που απαντούν στην πρώτη είναι μεγάλοι όγκοι μαρμάρων καθώς και ένα σχιστολιθικό σύμπλεγμα, που εκτός από σχιστόλιθους περιέχει ορθογνεύσιους, μεταηφαιστειακά πετρώματα, σερπεντινίτες, αμφιβολίτες, και ενστρώσεις μαρμάρων. Στην αλλόχθονη ενότητα επικρατούν σχιστόλιθοι και φυλλίτες, με χαρακτηριστική παρουσία γλαυκοφανούς στις σχετικές παραγενέσεις. Η συμμετοχή των μαρμάρων είναι μικρή.

Η δομή του Πεντελικού όρους σε μακρο-κλίμακα είναι μια θολοειδής πτυχή με διεύθυνση άξονα ΒΔ-ΝΑ και βύθιση άλλοτε προς ΒΔ και άλλοτε προς ΝΑ (Μαριολάκος & Παπανικολάου 1973). Φαίνεται πως και οι δύο ενοτητες, η αυτόχθονη και η αλλόχθονη, έχουν κοινή παραμορφωτική πορεία (Λόζιος 1993, Kessel 1990).

Αναγνωρίστηκαν τρεις κύριες παραμορφωτικές φάσεις: η Ds, η Dp και η Df (Λόζιος 1993). Η παλαιότερη, Ds, συνδέεται με την πρόδρομη μεταμόρφωση HP/LT που στη συνέχεια εξελίσσεται στην κύρια φάση LP/HT. Η ηλικία της είναι Αν. Ηώκαινο – Κ. Μ. Μειόκαινο. Η Dp παραμορφωτική φάση, Μειοκαινικής ηλικίας, ξεκινά με πλαστικό χαρακτήρα παραμόρφωσης και μεταβαίνει σε πλαστικο-θραυσιγενή. Η εμφάνισή της δεν συνδέεται με φαινόμενα μεταμόρφωσης, αλλά με ανακρυστάλλωση τοπικού χαρακτήρα σε συγκεκριμένες ζώνες. Η Df είναι θραυσιγενούς χαρακτήρα, με ρήγματα και διακλάσεις και αρχίζει το Αν. Μειόκαινο.

Οι Μαριολάκος & Παπανικολάου (1973) υποστηρίζουν ότι η δημιουργία των διακλάσεων είναι αποτέλεσμα της παραμορφωτικής φάσης που συνδέεται με τις εφιππεύσεις, δηλαδή με ηλικία αρχαιότερη από το Νεογενές. Ακολουθούν τις πτυχογόνες φάσεις και προηγούνται των ρηγματογόνων.

Οι πτεροειδείς διακλάσεις της Dp παραμορφωτικής φάσης είναι στοιχεία του τεκτονικού ιστού που υποδεικνύουν τη μετάβαση από τον πλαστικό στο θραυσιγενή χαρακτήρα παραμόρφωσης,

δηλαδή την ανύψωση από τον ενδιάμεσο στον ανώτερο τεκτονικό όροφο. Εμφανίζονται συχνότερα στους σχιστολιθικούς πετρολογικούς σχηματισμούς, σε σχέση με τα μάρμαρα.

3. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Η δειγματοληψία έγινε σε 5 διαφορετικές εμφανίσεις. Από τα 46 δείγματα που συλλέχτηκαν, επιλέχτηκαν 10 για την παρασκευή λεπτών διπλοστιλβωμένων τομών. Κριτήριο για την επιλογή, αποτέλεσε η κάλυψη όλων των μορφολογικών τύπων του χαλαζία. Πραγματοποιήθηκαν περισσότερες από 300 μικροθερμομετρικές μετρήσεις ρευστών εγκλεισμάτων τόσο σε συμπαγή γαλακτώδη χαλαζία, όσο και σε διαφανείς κρυστάλλους, με σκοπό να διερευνηθούν οι φυσικοχημικές συνθήκες (P-V-T-X) σχηματισμού τους.

Για τη μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτικός εξοπλισμός του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας-Γεωχημείας του Τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Αθηνών.

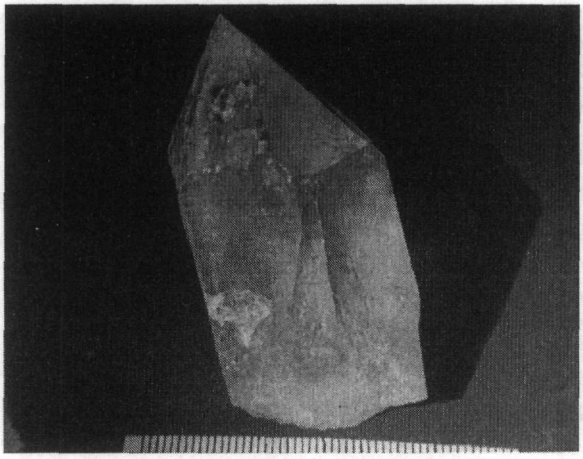
Οι μικροθερμομετρικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με σύστημα θέρμανσης – ψύξης LINKAM THMS600/TP92 τοποθετημένο σε μικροσκόπιο Leitz Orthoplan. Ως standar χρησιμοποιήθηκαν φυσικά εγκλείσματα CO_2, H_2O και διάφοροι οργανικοί διαλύτες. Η ακρίβεια των μετρήσεων προσδιορίστηκε στους ± 0.5 °C για το θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ -70 έως +30 °C, και ± 2-3 °C για μεγαλύτερες θερμοκρασίες.

4. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΧΑΛΑΖΙΑΚΩΝ ΦΛΕΒΩΝ

Οι περισσότερες χαλαζιακές φλέβες αναπτύσσονται σαν φακοειδή σώματα κάθετα στην επικρατούσα σχιστότητα και είναι επιμηκείς ή σιγμοειδούς μορφής. Συνήθως αντιστοιχούν σε συστήματα εφελκυστικών διακλάσεων με en echelon διάταξη. Το πάχος τους κυμαίνεται μεταξύ μερικών cm και 1m, ενώ το μήκος τους φθάνει τα 5m. Χαρακτηρισιτκό της εξέλιξης των χαλαζιακών φλεβών είναι μία πρώτη απόθεση συμπαγούς, γαλακτώδους χαλαζία και μία μετέπειτα ανάπτυξη ιδιόμορφων κρυστάλλων.

Μακροσκοπικά ο χαλαζίας εμφανίζεται με τη μορφή ιδιόμορφων πρισματικών κρυστάλλων διαφανών, ημιδιαφανών (Σχ. 2) ή γαλακτόχρωμων, οι οποίοι βρίσκονται στο εσωτερικό εγκοίλων και αναπτύσσονται πάνω σε μία συμπαγή, γαλακτόχρωμη χαλαζιακή μάζα. Κάποιοι από αυτούς έχουν αποκοπεί και βρίσκονται στο εσωτερικό του εγκοίλου, μέσα σε πολύ λεπτόκοκκο αργιλικό υλικό (κολυμβητές κρύσταλλοι). Συχνά έχουν το σχήμα σκήπτρου ή είναι διπλαπόληκτοι, με ύψος από 0.5 έως και 50 cm. Παρατηρήθηκαν επίσης οι ποικιλίες ορεία κρύσταλλος και καπνίας.

Σύνδρομα ορυκτά του χαλαζία είναι ο σερικίτης, ο σιδηροπυρίτης και το ρουτίλιο, σε συνολική αναλογία <0,5 % του όγκου των εγκοίλων. Οι φλέβες συνοδεύονται από υδροθερμική εξαλλοίωση (*σερικιτίωση*) του πλευρικού πετρώματος (*ορθογνεύσιος*).



Σχήμα 2. Ιδιόμορφος πρισματικός κρύσταλλος χαλαζία

Σε μακροσκοπική κλίμακα δεν διακρίνονται ρωγμές ή σπασίματα και γενικότερα δεν παρατηρείται τεκτονική καταπόνηση στους ιδιόμορφους κρυστάλλους. Ακόμα και σε μικροσκοπική κλίμακα τα σπασίματα στο εσωτερικό των κρυστάλλων είναι σπάνια και σε τυχαίο προσανατολισμό. Αντίθετη εικόνα εμφανίζει στο μικροσκόπιο η συμπαγής γαλακτόχρωμη μάζα, η οποία παρουσιάζει μέσο- έως μικροκρυσταλλική μορφή, ως αποτέλεσμα τοπικών κατακλάσεων και ανακρυστάλλωσης (Σχ. 3α). Τα όρια μεταξύ των κρυστάλλων είναι ευθύγραμμα. Διακρίνονται τουλάχιστον δύο συστήματα μικρορωγμών, με μεγάλη πυκνότητα, τα οποία διαπερνούν τα όρια των κρυστάλλων (Σχ. 3β).

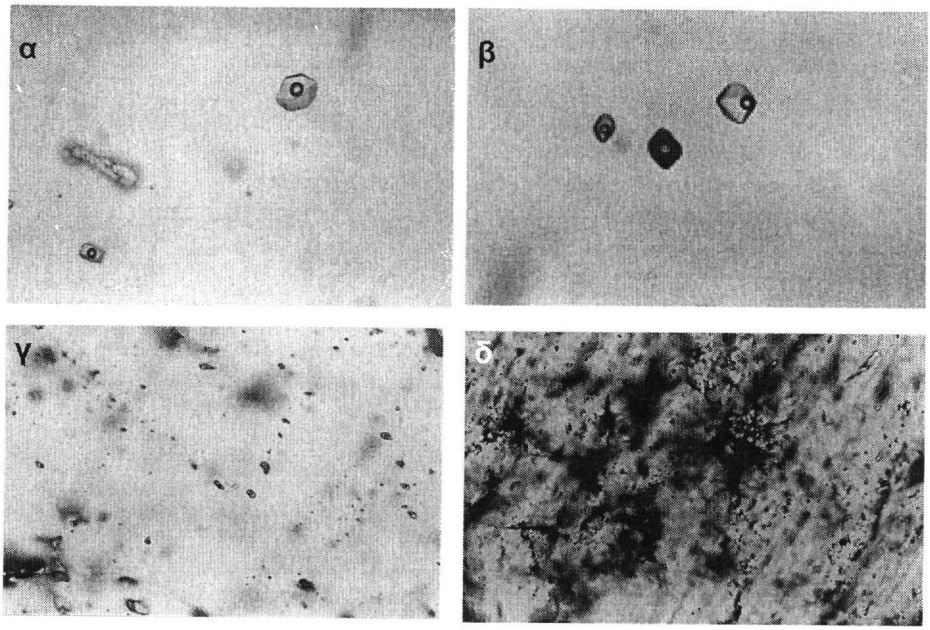
5. ΡΕΥΣΤΑ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ

5.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

Στη πλειοψηφία τους τα εγκλείσματα, είναι υδάτινα, διφασικά υγρού-αερίου (L-V), πλούσια σε υγρή φάση (L>V < 25% κ.ο.) με διαμέτρους από 10 έως 60 μm. Λιγότερο συχνά συναντούνται μονοφασικά αέρια εγκλείσματα, καθώς και εγκλείσματα με κυμαινόμενη αναλογία υγρής/αέριας φάσης (Σχ. 4β).

Τα ρευστά εγκλείσματα στο γαλακτώδη χαλαζία έχουν ακανόνιστο ή ωοειδές σχήμα και εμφανίζονται κατά προτίμηση κατά μήκος μικρορωγμών (δευτερογενή), σε αντίθεση με εκείνα στους ιδιόμορφους χαλαζίες, τα οποία αναπτύσσονται κυρίως κατά μήκος των ζωνών ανάπτυξης του κρυστάλλου (Σχ. 4γ), αλλά και σε τυχαία τρισδιάστατη κατανομή καθώς και σε επουλωμένες ενδοκρυσταλλικές μικρορωγμές. Έχουν κυρίως ωοειδές σχήμα και συχνά έχουν σχήμα αρνητικού κρυστάλλου (Σχ. 4α) (πρωτογενή κατά Roedder 1984).

Τοπικά παρατηρήθηκαν «παρηκμασμένα - σπασμένα» με φυσικό τρόπο εγκλείσματα (naturally decrepitated) που έχουν υποστεί επανεξισορρόπηση (re-equilibration) (Σχ. 4δ). Ο όρος αυτός εκφράζει οποιαδήποτε προφανή αλλαγή στην πυκνότητα και/ή την υφή των εγκλεισμάτων (Vityk et al. 1995).



Σχήμα 4. Τύποι ρευστών εγκλεισμάτων: α. Υδάτινα, διφασικά εγκλείσματα υγρού-αερίου πλούσια σε υγρή φάση σχήματος αρνητικού κρυστάλλου. β. Συνύπαρξη εγκλεισμάτων πλούσιων σε υγρή και αέρια φάση. γ. Ρευστά εγκλείσματα που οριοθετούν ζώνες ανάπτυξης σε ιδιόμορφο χαλαζία. δ. Παρηκμασμένα – σπασμένα εγκλείσματα σε γαλακτόχρωμο συμπαγή χαλαζία.

5.2 ΜΙΚΡΟΘΕΡΜΟΜΕΤΡΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

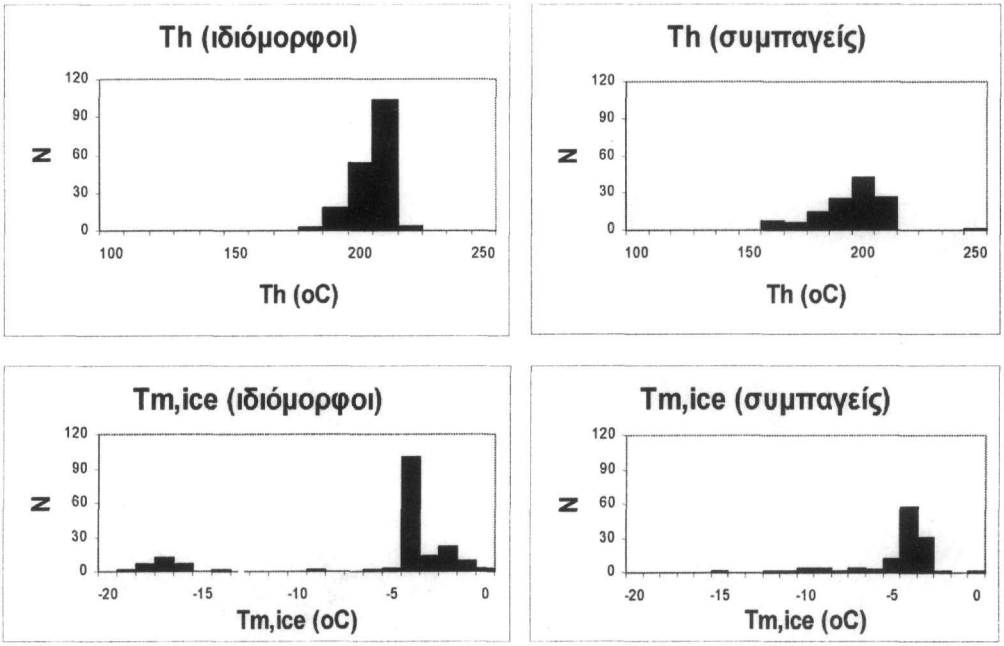
Έγιναν συνολικά περισσότερες από 300 μικροθερμικές μετρήσεις σε ρευστά εγκλείσματα, τα οποία αντιπροσωπεύουν τα υδροθερμικά διαλύματα που απέθεσαν τους ιδιόμορφους κρυστάλλους ή επούλωσαν τις μικρορωγμές στη συμπαγή χαλαζιακή μάζα.

Ιδιόμορφοι κρύσταλλοι: Οι ευτηκτικές θερμοκρασίες τήξης (Te,ice) κυμαίνονται μεταξύ -25,5 και -20,0 ^{O}C, υποδεικνύοντας NaCl και KCl ως τα κυρίαρχα άλατα σε διάλυση. Οι θερμοκρασίες τελικής τήξης πάγου (Tm,ice) κυμαίνονται μεταξύ -19 και 0,3 ^{O}C, με διάμεσο -4,2 ^{O}C. και αντιστοιχούν σε αλατότητες μεταξύ 0 και 21,7 wt% NaCl, με διάμεσο 6,7 κ.β.% ισοδ. NaCl στο σύστημα H_2O-NaCl

(Bodnar 1993). Οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης (Th) πάντοτε στην υγρή φάση, κυμαίνονται μεταξύ 155.3 και 218.6 ^{O}C με μέγιστη συγκέντρωση στο διάστημα 180-200 ^{O}C (Σχ. 5).

Συμπαγής χαλαζίας: Οι ευτηκτικές θερμοκρασίες τήξης (Te,ice) είναι παρόμοιες με εκείνες των ιδιόμορφων κρυστάλλων και κυμαίνονται μεταξύ -25,0 και -20,0 ^{O}C. Οι θερμοκρασίες τελικής τήξης πάγου (Tm,ice) κυμαίνονται από -15,6 έως -0,4 ^{O} C, με διάμεσο -4,4 ^{O} C, και αντιστοιχούν σε αλατότητες μεταξύ 0,7 και 19,1 wt% NaCl, με διάμεσο 7 wt% NaCl. Οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης (Th) στην υγρή φάση βρίσκονται μεταξύ 164 και 240,2 ^{O}C, με μέγιστη συγκέντρωση στο ίδιο διάστημα με τα εγκλείσματα στους ιδιόμορφους χαλαζίες (180 – 200 ^{O}C) (Σχ.5).

Φαινόμενα τήξης ενώσεων clathrates δεν παρατηρήθηκαν, γεγονός που σημαίνει ότι τα εγκλείσματα που μελετήθηκαν μπορεί να περιέχουν έως 2.2 *molal* CO_2 (Hedenquist & Henley 1985).



Σχήμα 5. Ιστογράμματα θερμοκρασιών τήξης πάγου (Tm,ice) και θερμοκρασιών ομογενοποίησης (Th) για τους ιδιόμορφους κρυστάλλους και τον συμπαγή χαλαζία

6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα διαγράμματα συσχέτισης θερμοκρασίας ομογενοποίησης (Th) και αλατότητας (Σχ. 6), προκύπτουν τρεις πιθανές πορείες εξέλιξης των υδροθερμικών διαλυμάτων, που συνδέονται με τη γένεση του χαλαζία και οι οποίες μπορεί να έδρασαν μεμονωμένα ή διαδοχικά: ανάμειξης, απλής ψύξης, και βρασμού. Δεν παρατηρήθηκε καμία διαφοροποίηση στις μικροθερμομετρικές ιδιότητες μεταξύ των ρευστών εγκλεισμάτων του συμπαγούς και του ιδιόμορφου χαλαζία, καθώς και από βάση προς την κορυφή των ιδιόμορφων κρυστάλλων.

Η πορεία ανάμειξης που διαπιστώθηκε, ερμηνεύεται ως αντίδραση μεταξύ ενός ανερχόμενου μητρικού υδροθερμικού διαλύματος, θερμοκρασίας >200 °C και αλατότητας 4-5 wt% ισοδ. NaCl. με νερό πολύ χαμηλής αλατότητας και χαμηλής θερμοκρασίας, πιθανόν μετεωρικό νερό.

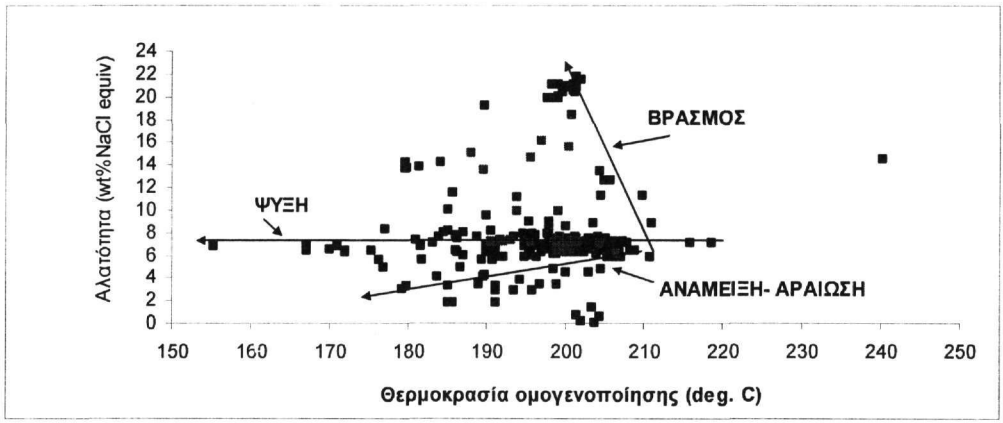
Η πορεία απλής ψύξης εκφράζει την κρυστάλλωση του χαλαζία στα τελευταία στάδια της υδροθερμικής δραστηριότητας.

Η πορεία αύξησης της αλατότητας από 4-5 έως 19-20 wt% ισοδ. NaCl με παράλληλη ψύξη από >220 έως τους 150 °C, σε συνδυασμό με τη συνύπαρξη εγκλεισμάτων πλουσίων σε υγρή και αέρια φάση (Σχ. 4β) ερμηνεύεται ως αποτέλεσμα βρασμού. Η διαπίστωση του φαινομένου του βρασμού

υποδεικνύει ότι οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης 150-220 °C αντιπροσωπεύουν τις πραγματικές θερμοκρασίες απόθεσης των κρυστάλλων. Με βάση τον υπολογισμό των ισόχωρων ευθειών των εγκλεισμάτων που μελετήθηκαν (Zhang & Frantz 1987), οι πιέσεις που αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες ομογενοποίησης, άρα και οι πιέσεις κρυστάλλωσης του χαλαζία είναι μικρότερες του 1.5 Kbar.

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι πορείες εξέλιξης των υδροθερμικών διαλυμάτων που προαναφέρθηκαν, δεν συνυπάρχουν σε όλες τις εμφανίσεις που μελετήθηκαν, φαινόμενο που έχει διαπιστωθεί και σε αντίστοιχες εμφανίσεις των κεντρικών Ελβετικών Άλπεων (Mullis et al. 1994).

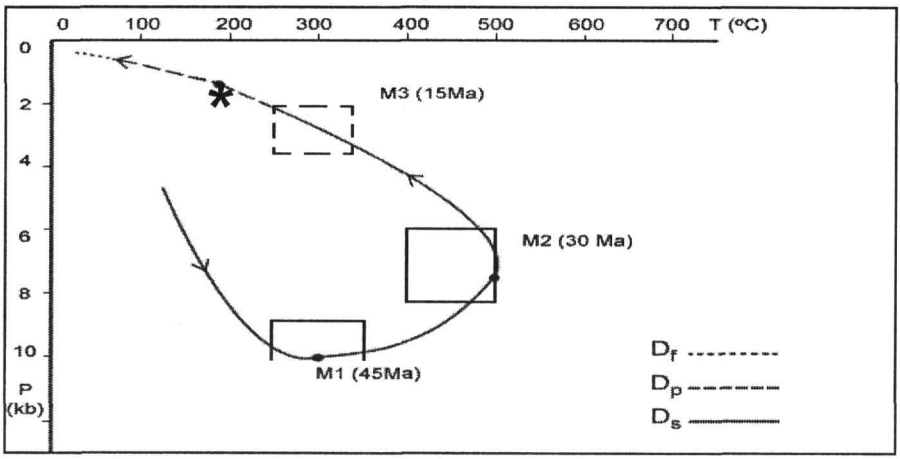
Τα δευτερογενή «παρηκμασμένα – σπασμένα» εγκλείσματα (decrepitated) υποδεικνύουν συνθήκες αποσυμπίεσης των εγκλεισμάτων, που πιθανά συνδέονται με την γενική ανύψωση μετα-



Σχήμα 6. Συγκεντρωτικό διάγραμμα θερμοκρασίας ομογενοποίησης- αλατότητας για το σύνολο των ρευστών εγκλεισμάτων

μορφικών συμπλεγμάτων (Kilias 2001).

Με βάση τις συνθήκες κρυστάλλωσης P-T που υπολογίστηκαν και την παρουσία των δευτερογενών «παρηκμασμένων – σπασμένων» εγκλεισμάτων, συμπεραίνεται ότι η κρυστάλλωση του αλπινότυπου χαλαζία συνδέεται με τα τελευταία στάδια ανάδρομων μεταμορφικών φαινομένων και τις διεργασίες ανύψωσης των μεταμορφικών πετρωμάτων του Πεντελικού όρους (Σχ. 7).



Σχήμα 7. Προβολή των συνθηκών P-T παγίδευσης ρευστών εγκλεισμάτων (*) και κρυστάλλωσης χαλαζία, στο διάγραμμα εξελικτικής μεταβολής συνθηκών P-T-t στην περιοχή μελέτης των KESSEL (1990) και ΛΟΖΙΟΣ (1993).

Τα εγκλείσματα αυτά ερμηνεύονται ως αποτύπωση της εισχώρησης μετεωρικών διαλυμάτων κατά τα τελευταία στάδια ενός εφελκυστικού, θραυσιγενούς τεκτονικού καθεστώτος, που συνδέεται με ανύψωση μεταμορφικών συμπλεγμάτων (Nesbit & Muelenbachs 1995, Kilias 2001). Τα τεκτονικό αυτό περιβάλλον ευνοεί αφενός την εκτόνωση ανερχομένων διαλυμάτων με συνέπεια το βρασμό και αφετέρου επιτρέπει την εισχώρηση μετεωρικού νερού σε σημαντικό βάθος στο φλοιό και την ανάμειξή του με τα ανερχόμενα διαλύματα.

Το συζυγές σύστημα πτεροειδών διακλάσεων, που φιλοξενεί το χαλαζιακό υλικό που μελετήθηκε, συνδέεται με την παραμορφωτική φάση Dp, Μειοκαινικής ηλικίας, η οποία ξεκινά με πλαστικό χαρακτήρα παραμόρφωσης και μεταβαίνει σε πλαστικο-θραυσιγενή κατά τη διάρκεια της ανύψωσης των μεταμορφικών συμπλεγμάτων (Σχ. 7).

Τα χαρακτηριστικά P-V-T-X των ρευστών εγκλεισμάτων που μελετήθηκαν,, είναι απολύτως αντίστοιχα με εκείνα που χαρακτηρίζουν υδροθερμικά διαλύματα, τα οποία απέθεσαν χαλαζία σε Αλπικές διακλάσεις, και συνδέονται με φαινόμενα ανάδρομης μεταμόρφωσης και τεκτονικής ανύψωσης στις Ελβετικές Άλπεις (Mullis et al. 1994).

Επί πλέον, τα γενικότερα γεωτεκτονικά και υδροθερμικά χαρακτηριστικά P-V-T-X του χαλαζιακού υλικού είναι αντίστοιχα με εκείνα που έχουν αναφερθεί πρόσφατα σε σχέση με μεταλλοφορίες ορογενετικού χρυσού (Boiron et al. 2003).

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Κατσικάτσος Γ. 2002. Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδας σε κλίμακα 1:50000. Φύλλο «Κηφισιά». Εκδ. Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα 2002.

Λόζιος Σ.Γ. 1993. Τεκτονική ανάλυση μεταμορφωμένων σχηματισμών Β.Α. Αττικής. Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 301σ.

Μαριολάκος Η. & Παπανικολάου Δ. 1973. Παρατηρήσεις επί την τεκτονική του δυτικού Πεντελικού – Αττική. Δελτ.Ελλ.Γεωλ.Εταιρ., Χ/2, 134-197

Bodnar R.J. 1993. Revised equation and table for determing the freezing point depression of H2O-NaCl solutions. Geoch. Cosm. Acta, 57, p 683-684

Boiron M.C., Cathelineau, M., Banks, D.A., Fourcade, S. & Vallance, J. 2003. Mixing of metamorphic and surficial fluids during the uplift of the Hercynian upper crust: consequences for gold deposition. Chem. Geol. 194 p 119-141

Hedenquist J.W. & Henley R.W. 1985. The importance of CO2 freezing point measurements of fluid inclusions: evidence for geothermal systems and implications for epithermal ore depositions. Econ. Geol. 80, p1379-1406

Kessel 1990. Untersuchungen zu Deformation und Metamorphose im Attischen Kristallin, Griechenland, Diss. Univ. Berlin, 120p.

Kilias S. 2001. Genesis of vein-quartz deposits in relation to uplift of the Serbo-macedonian Zone, N. Greece. Evidence from fluid inclusions studies. Chemie der Erde, 61, p117-139

Mullis, J., Dubessy, J., Poty, B. & O'Neil J. 1994. Fluids regimes during late stages of a continental collision. Physical, chemical and stable isotope measurements of fluid inclusions in fissure quartz from a geotraverse through the Central Alps. Switzerland. Geoch. Cosm. Acta, 58 (10), pp 2239-2267.

Nesbitt B.E. & Muelenbachs K. 1995. Geochemical studies of the origins and effects of synorogenetic fluids in the southern Omineca crystalline belt of British Columbia, Canada. Geol. Soc. Amer. Bull. 107, p1033-1050

Niedermayr G., 1993. Alpine kluefte. Miner. Welt, 4/6, p57-69

Roedder E. 1984. Fluid inclusions. Rev. Min. 12, 644p.

Vityk M. O., Bodnar R.J. & Dudok I.V. 1995. Natural and synthetic re-equilibration textures of fluid inclusions in quartz (Marmarosh Diamonds): Evidence for refilling under condition of compressive loading. Eur. J. Mineral. 7, p1071-1087.

Zhang Y.G. & Frantz J.D. 1987. Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCL-KCl-CaCl2-H_2O using synthetic fluids inclusions. Chem. Geol., 64, p 335-350.

ABSTRACT

FLUID INCLUSION STUDY IN ALPINOTYPE QUARTZ CRYSTALS FROM FISSURES IN PENTELICON MOUNTAIN

Kilias, S.,,Voudouris, P., Katerinopoulos, A., Kavouri, S.

National and Kapodistrian University of Athens, Faculty of Geology, Panepistimioupolis, 15784 Athens, kilias@geol.uoa.gr, voudouris@geo.uoa.gr, akaterin@geo.uoa.gr, skavouri@yahoo.gr

Idiomorphic quartz crystals, up to 50 cm long, have been developed on massive, milky quartz substrate, within veins hosted by orthogneisses of the polymetamorphic system of the Pentelikon Mt. The veins fill NE-SW or/and NW-SE trending en-echelon fissures associated with the D_{fp} deformation phase of Alpine age. Quartz-hosted fluid inclusions have been studied in order to decipher the physicochemical conditions of deposition and the relationship to the geotectonic evolution of the area. Homogenization temperatures (Th) to the liquid phase range between 175 and 240 °C clustering at 180-200 °C. Final ice melting temperatures (Tm,ice) range between -0.1 and -14.5 °C corresponding to salinities between 0.2 and 23 wt% NaCl equiv. in the system H_2O–NaCl. Th-salinity relationships indicate quartz crystallization under boiling conditions at temperatures 150-220 °C and pressures <1.5 Kbar. The results of this study indicate that quartz was deposited from hydrothermal fluids with a meteoric water component in the latest stages of retrograde metamorphism and regional decompressive uplift of the Pentelicon Mt metamorphic complex.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

PROVENANCE OF PINDOS FLYSCH DEPOSITS IN METSOVO AND FOURNA AREAS USING SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND MICROANALYSIS

Ananiadis G.[1], Vakalas I.[1], Zelilidis A.[1] and Tsikouras B.[2]

[1]*Laboratory of Sedimentology, Department of Geology, University of Patras, 26500, Patra, Greece, ivakalas@upatras.gr, gananiad@upatras.gr, a.zelilidis@upatras.gr*

[2]*Section of Earth Materials, Department of Geology, University of Patras, 26500, Patra, Greece, v.tsikouras@upatras.gr*

ABSTRACT

Petrographic observation of sandstones that contain detrital grains and lithic fragments along with microanalytical data from certain minerals suggest that detrital material in Pindos flysch deposits, in Metsovo and Fourna areas, may have been sourced in the Pindos ophiolite and the Pelagonian metamorphic rocks; additionally some material from Fournas has probably been derived from the Koziakas ophiolite outcrop. The Loumnitsa Unit (Pindos ophiolite), has probably supplied the Pindos foreland with material from the erosion of amphibolites while the Dramala Unit was the most probable source of spinels and ultramafic material. Fragments of acid plutonic rocks have been observed, too, owing their origin from the plutonite of Varnounta-Kastoria (Pelagonian Zone). The area of Fourna has been also fed by the Koziakas ophiolites, as evidenced from the composition of chlorites and epidotes.

1 INTRODUCTION

The early Tertiary renewed crustal compression initiated eastward subduction of the remnant Pindos Ocean Basin, where submarine fans accumulated during Paleogene giving rise to the flysch of Pindos zone. Pelagonian zone and ophiolites from the East were thrusted over Pindos flysch deposits during Tertiary. Metsovo and Fournas areas are situated on the Northern and central part of Pindos zone respectively, and they consist of inner and middle fan deposits that infilled the Pindos basin coming from the North (Fig. 1).

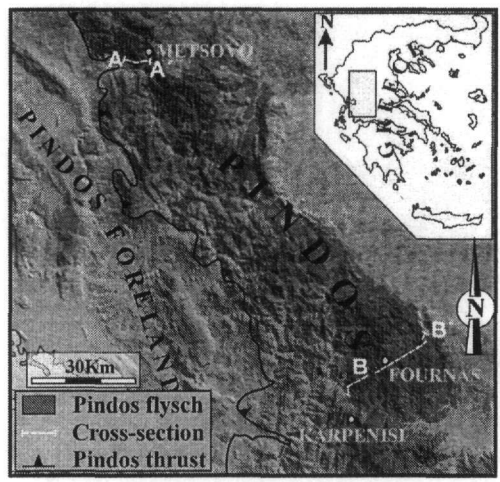


Figure 1. Simplified geological map showing the studied cross-sections.

2 ANALYTICAL METHODS

Samples were collected from the cross-sections A-A΄ (road from Votonosi to Metsovo) situated in Metsovo area and cross-section B-B΄ (road from Fournas to Loutra) in NE Karpenisi area. The sandstone samples had an average thickness of 15 cm and characterized by the presence of the subdivision Ta of Bouma sequence. Polished thin sections were prepared for petrographic investigation and microanalytical work on certain minerals. Spot microanalyses were performed in polished-thin sections, using a Jeol JSM-6300 SEM equipped with EDS and WDS, with accelerating

voltage of 20kV and a beam current of 3nA, in the Laboratory of Electron Microscopy and Microanalysis, University of Patras.

3 PETROGRAPHY

The collected sandstone samples from both the Metsovo and Fourna areas contain mainly quartz, alkali feldspars, plagioclase and minor muscovite. Detrital grains are often in both areas. Samples from Metsovo contain less than 15% lithic fragments while those from Fournas are relatively richer in lithic fragments (up to about 50%). The observed detrital grains include spinel, titanite, clinopyroxene, garnet, apatite, zircon, plagioclase, K-feldspar (including microcline), epidote, chlorite and rarely tourmaline; in the Fournas area amphibole grains (both magnesiohornblende and tremolite) occur, too. The lithic fragments comprise serpentinites, basaltic rocks (usually displaying typical oceanic alteration), polycrystalline quartz, cherts, granitic rocks (sometimes with perthitic crystals and/o. granophyric textures), dolomites and low-grade metapelitic rocks. The grains are cemented usually with micritic calcite while local sparite occurs, too.

4 MINERAL CHEMISTRY

4.1 Feldspars

Represenative plagioclase and alkali feldspar analyses are l'sted in Table 1. The analysed plagioclases from Metsovo are mostly albites except one crystal that is andesine (Fig. 2a). Plagioclase grains from Fourna area have variable compositions. The majority of the analysed crystals are albites while a second group clusters at oligoclase and andesine fields (Fig. 2b). Andesines typically occur in intermediate and basic ig··eous rocks while the occurrence of albites is not conclusive since this mineral is hosted in a wide variety of rocks. Distinctly one analysed crystal from Fournas is anorthite (Fig. 2b). Such plagioclases can be fractionated only by a hydrous magma of primitive arc-tholeiitic composition (e.g. Wilson, 1989) and are commonly present in gabbroic and ultramafic rocks that are related to SSZ regime such as the Pindos ophiolite.

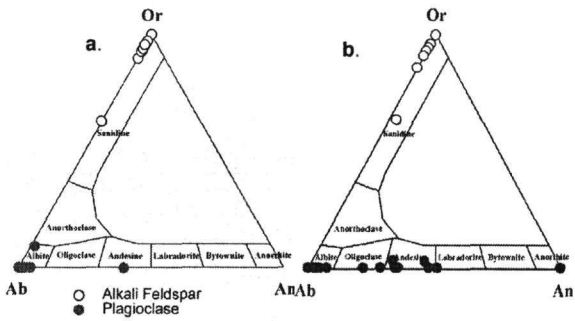


Figure 2. Plot of analysed the detrital feldspars from Metsovon (a) and Fournas (b) on the Or-Ab-An diagram

Alkali feldspars from both areas are similar being mostly K-feldspars with K_2O contents ranging from 15.94 to 16.87%, ·nd compositions from Or_{95} to Or_{98}. One crystal from each area differs in containing significant Ab content and plots in the area of high-temperature alkali feldspars thus advocating for an origin from acid-intermediate volcanic rocks (Figs. 2a, b).

4.2 Chlorites

Representative chlorite analyses from Metsovo and Fournas sandstones are listed in Table 2. According to the classification of Hey (1954) the analysed crystals from Metsovo fall into two distinct groups, thus suggesting probably two different rock sources. The first group includes chlorites of ripidolite to pycnochlorite composition, while the second includes diavantites (Fig. 3a). The chlorites from Fournas sugg ·st a different source clustering at the fields of pycnochlorites to diabantine, while one crystal plots as brunsvigite (Fig. 3b). The analysed chlorite crystals from Fournas are comparable to chlorites from mafic rocks of the Koziakas ophiolite (Fig. 3b).

Table 1. Representative feldspar microanalyses from Metsovo (Mets) and Fournas (F) areas (-: below detection limit)

	Mets6	Mets6	Mets6	F1	F12	F16	Mets1	Mets10	F1	F12
	κ5(E)	κ5(E1)	K2(H)	κ5(6β)	κ2(9)	K7(3)	κ1(4)	κ1(16)	κ4(11)	κ1(12)
SiO_2	69.09	68.00	57.61	68.96	69.11	58.09	65.82	53.10	65.76	64.39
TiO_2	-	-	-	-	-	-	-	0.69	-	-
Al_2O_3	19.57	19.33	25.96	20.28	19.87	26.86	18.34	31.09	18.42	20.93
Fe_2O_3t	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	-	-	-	-	-	-	-	1.96	-	-
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	-	0.32	8.61	0.84	0.71	9.24	-	-	-	-
Na_2O	11.02	9.66	7.06	9.92	10.17	4.90	4.43	0.57	0.44	0.80
K_2O	-	1.46	-	-	-	-	11.38	11.26	16.55	14.46
P_2O_5	-	-	-			-	-	0.76	-	-
Total	99.68	98.77	99.24	100.00	99.86	99.09	99.97	99.43	101.17	100.58
Structural formulae on the basis of 8 O										
Si	3.013	3.009	2.601	2.993	3.005	2.606	2.998	2.467	3.005	2.930
Al^{IV}	-	-	0.399	0.037	-	0.419	0.002	0.533	-	0.122
	3.013	3.009	3.000	3.000	3.005	3.000	3.000	3.000	3.005	3.000
Al^{VI}	1.005	1.007	0.981	1.030	1.041	1.025	0.982	1.137	0.991	1.052
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-				-	-	-	-
Fet	-	-	-	-	-	-	-	0.119	-	-
Mg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	-	-	-	-	-	-	-	0.030	-	-
P	-	-	-				-	-	0.039	0.071
Ca	-	0.015	0.416	0.039	0.033	0.444	0.391	0.044	0.965	0.840
Na	0.932	0.829	0.618	0.835	0.857	0.426	0.661	0.627	-	-
K	-	0.082	-	-	-	-	2.034	1.957	1.995	1.963
	1.937	1.933	2.015	1.904	1.931	1.895	37.17	6.56	3.884	7.794
Ab	100.00	89.52	59.40	95.538	96.292	48.966	-	-	-	-
An	-	1.62	40.60	4.462	3.708	51.034	62.83	93.44	96.116	92.206
Or	0.00	8.86	-	-	-	-	-	-	-	-

4.3 Muscovites

Representative detrital muscovite grain analyses from Metsovo and Fournas areas are given in Table 3. The Si/Al^{IV} ratio of the studied muscovites is greater than 3, and Si lies between 3.2 and 3.6 (atoms p.f.u., on the basis of 11 oxygens) indicating increased phengitic component (Massone and Shreyer, 1986). Consequently, their original formation is related to relatively high pressure conditions (Guidotti & Sassi, 1976, Massone & Schreyer, 1986). Analogous muscovite crystals are widespread in metapelitic rocks from the Pelagonian Zone.

4.4 Garnets

Representative garnet analyses are listed in Table 4. The garnet grains from both Metsovo and Fournas areas have two distinct compositions: a grossular-rich and an almandine-rich, revealing two different supply sources. Grossular garnets are commonly found in both ultramafic and metamorphic (amphibolite sole) rocks in ophiolites, while almandine-rich garnets are usually related to metasedimentary rocks of greenschist, amphibolite or/and eclogitic metamorphic facies similar to those occurring in the Pelagonian Zone.

Table 3 (right). Representative detrital muscovite microanalyses from Metsovo (Mets) and Fourna (F) areas. (-: below detection limit)

Table 2. Representative chlorite microanalyses from Metsovo (Mets) and Fourna (F) areas. (-: below detection limit)

	Mets1	Mets10	Mets9	F1	F12
	κ2(6)	κ3(4)	κ1(4)	κ6(8)	κ2(6)
SiO_2	25.28	26.02	25.71	35.52	25.57
TiO_2	-	-	-	-	-
Al_2O_3	20.77	21.11	22.91	15.22	17.99
Cr_2O_3	-	-	-	-	-
FeOt	24.43	26.06	27.11	19.14	34.28
MgO	13.03	12.50	9.72	15.32	6.02
MnO	-	0.43	0.46	-	1.03
CaO	1.24	-	0.21	0.40	0.38
Na_2O	1.31	-	0.23	-	0.43
K_2O	-	-	-	-	-
Total	86.06	85.12	86.35	85.60	85.70
Structural formulae on the basis of 28 O					
Si	5.456	5.597	5.540	7.248	5.855
Al^{IV}	2.544	2.403	2.460	0.752	2.145
	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000
Al^{VI}	2.735	2.945	3.354	2.905	2.706
Ti	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-
Fe^t	4.409	4.688	4.886	3.266	6.564
Mg	4.192	4.009	3.123	4.660	2.055
Mn	-	0.078	0.084	-	0.200
Ca	0.287	-	0.048	0.087	0.093
Na	0.548	-	0.096	-	0.191
K	-	-	-	-	-
	12.171	11.720	11.591	10.918	11.809

	Mets10	Mets10	F1	F12
	κ1(5)	κ5(8)	κ2(10)	κ2(15)
SiO_2	50.85	50.08	52.08	48.54
TiO_2	-	-	0.67	0.43
Al_2O_3	25.00	29.51	29.89	37.22
Cr_2O_3	-	-	-	-
FeOt	6.70	4.70	3.64	0.86
MgO	2.34	2.14	2.00	-
MnO	-	-	-	-
CaO	0.63	-	-	-
Na_2O	0.56	1.17	-	1.41
K_2O	11.15	10.59	10.02	9.46
Total	97.23	98.19	98.30	97.92
Structural formulae on the basis of 22 O				
Si	6.829	6.584	6.722	6.221
Al^{IV}	1.171	1.416	1.278	1.779
	8.000	8.000	8.000	8.000
Al^{VI}	2.783	3.153	3.266	3.839
Ti	-	-	0.065	0.041
Cr	-	-	-	-
Fe^t	0.752	0.517	0.393	0.092
Mg	0.535	0.419	0.385	-
Mn	-	-	-	-
	4.070	4.089	4.109	3.972
Ca	0.091	-	-	-
Na	0.146	0.298	-	0.350
K	1.910	1.776	1.650	1.547
	2.117	2.074	1.650	1.897
Mu	92.484	85.340	99.639	81.439
Pg	7.101	14.368	-	18.450
Ce	0.415	0.292	0.361	0.111
Si/ Al^{IV}	5.832	4.650	5.260	3.497

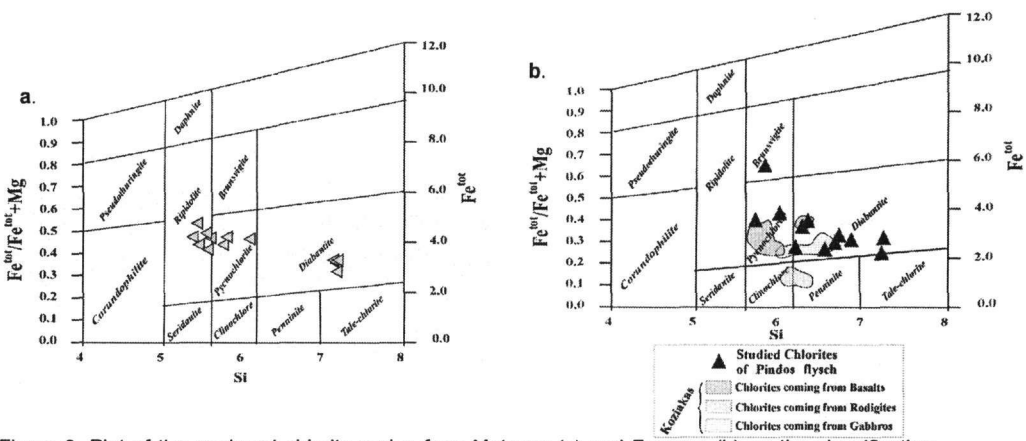


Figure 3. Plot of the analysed chlorite grains from Metsovo (a) and Fournas (b) on the classification diagram of Hey (1954); for comparison fields of chlorites from the ophiolitic complex of Koziakas are also shown (data from Pomonis, 2003).

Table 4. Representative garnet microanalyses from Metsovo (Mets) and Fourna (F) areas. (-: below detection limit)

	Mets10	Mets10	F12	F16
	κ5(1)	κ5(2)	κ2 (8')	κ3(3')
SiO_2	37.25	39.08	39.07	39.15
TiO_2	-	-	-	-
Al_2O_3	20.19	23.51	22.92	20.61
Cr_2O_3	-	-	-	-
FeO	27.30	9.99	12.22	28.85
MgO	1.53	-	-	4.51
MnO	0.76	-	-	1.20
CaO	8.63	22.42	22.82	3.68
Na_2O	0.62	0.38	0.33	-
Total	96.28	95.38	97.36	98.00
Structural formulae on the basis of 12 O				
Si	3.065	3.130	3.083	3.156
Al^{IV}	-	-	-	-
	3.066	3.130	3.083	3.156
Al^{VI}	1.956	2.218	2.130	1.957
Ti	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-
Fe^{+3}	0.044		-	-
	2.000	2.218	2.130	1.957
Fe^{+2}	1.834	0.669	0.807	1.945
Mg	0.188	-	-	0.542
Mn	0.053	-	-	0.082
Ca	0.761	1.924	1.930	0.318
Na	0.099	0.059	0.050	-
	2.935	2.652	2.787	2.887
Andr.	2.200	-	-	-
Gros.	24.634	74.200	70.515	11.015
Alm.	64.669	25.800	29.485	67.371
Spes.	1.869	-	-	2.840
Pyr.	6.629	-	-	18.774
Uvar.	-	-	-	-

4.5 Epidotes

Representative epidote microanalyses are listed in Table 5. Fe^{+2}/Fe^{+3} ratios calculated according to stoichiometric considerations. The pistacite component (Ps=100 x Fe^{+3}/ Fe^{+3} + Al ^{VI}) in the epidotes from Metsovo ranges between 24.4 and 46.0. The epidote grains from Fournas are clearly poorer in Fe^t relative to the epidotes from Metsovo area, pointing to a different source and resulting in lower Ps contents (between 11.3 and 28.1). In both places, the pistacitic component in the analysed epidotes show no compositional gap, consistent with relatively HP/HT conditions during metamorphism, probably within amphibolite facies (e.g. Caruso et al. 1988, Freiberger et al. 2001). Significantly, the epidotes from Fournas, on a Fe^t vs. Al^{VI} diagram, form a well defined trend, indicative for provenance from a unique source rock, and are strongly compared to epidotes from the Koziakas ophiolite (Fig. 4).

4.6 Spinels

Spinel microanalyses from Metsovo and Fournas areas are listed in Table 6. In each area, there is one crystal is rich in Cr and one rich in Al. Cr-spinels are typically hosted in depleted rocks while Al-spinels are commonly found in fertile lherzolites. The low Cr# (<60) spinels are analogous to those occurring in ultramafic rocks of oceanic (including back-arc basin) origin (Dick & Bullen, 1984). Chemical affinity of the detrital spinel grains from Metsovo and Fournas are similar and are compared well to those from Pindos ophiolite (Fig. 5).

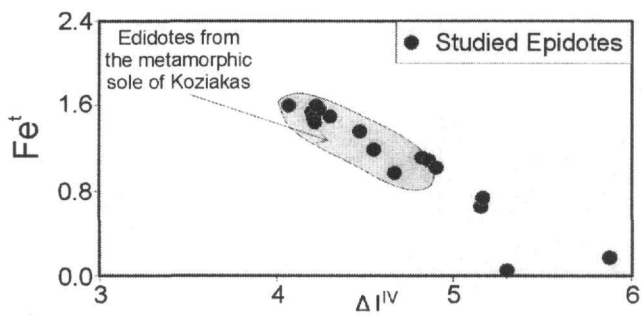


Figure 4. Projection of the compositions of the epidotes from Fournas on a Fe^t vs. Al^{VI} diagram. For comparison the field of the epidotes of the subophiolitic metamorphic sole of Koziakas are shown (data from Pomonis 2003).

Table 5. Representative epidote microanalyses from Metsovo (Mets) and Fourna (F) areas. (-: below detection limit)

	Mets6	Mets10	F20	F20
	κ2(A)	κ3(7)	κ4(3)	κ5(2)
SiO_2	38.60	40.14	38.62	39.57
TiO_2	-	-	-	-
Al_2O_3	21.43	23.88	27.36	22.14
Cr_2O_3	-	-	-	-
Fe_2O_3t	15.62	12.71	9.18	13.55
MgO	-	-	-	-
MnO	0.70	-	0.46	-
CaO	22.51	22.75	24.17	23.46
Na_2O	0.28	-	-	0.49
K_2O	-	-	-	-
Total	99.14	99.48	99.79	99.21
Structural formulae on the basis of 25 O				
Si	6.119	6.224	5.950	6.214
Al^{IV}	-	-	0.050	-
	6.119	6.224	6.000	6.214
Al^{VI}	4.001	4.361	4.914	4.095
Ti	-	-	-	-
Fe^{+3}	1.860	1.48	1.063	1.600
	5.861	5.841	5.977	5.695
Fe^{+2}	-	-	-	-
Mg	-	-	-	-
Mn	0.094	-	0.060	-
Ca	3.823	3.780	3.990	3.947
Na	0.086	-	-	0.149
K	-	-	-	-
	4.003	3.780	4.050	4.096
Ps	31.735	25.338	17.637	28.095

Table 6. Spinel microanalyses from Metsovo (Mets) and Fourna (F) areas. (-: below detection limit)

	Mets10	Mets6	F1	F12
	K6(3)	K2(E)	k2(1)	k2(13)
SiO_2	0.48	0.38	0.70	0.88
TiO_2	-	-	-	-
Al_2O_3	20.38	32.90	22.50	31.53
Cr_2O_3	47.37	33.19	43.91	37.81
FeO^t	18.73	17.45	18.52	14.01
MnO	-	0.28	-	-
MgO	11.57	13.58	12.96	14.99
CaO	0.65	0.20	0.21	-
Na_2O	0.43	0.56	-	-
K_2O	0.03	-	-	-
Total	99.64	98.54	98.80	99.22
Structural formulae on the basis of 32 O				
Si	0.121	0.091	0.175	0.206
Al	6.037	9.244	6.610	8.711
Cr	9.410	6.253	8.650	7.004
Fe^{+3}	0.432	0.412	0.565	0.079
Ti	-	-	-	-
	16.000	16.000	16.000	16.000
Fe^{+2}	3.508	3.070	3.298	2.670
Mn	-	0.057	-	-
Mg	4.339	4.83	4.819	5.242
Ca	0.175	0.051	0.056	-
Na	0.210	0.259	-	-
K	0.010	-	-	-

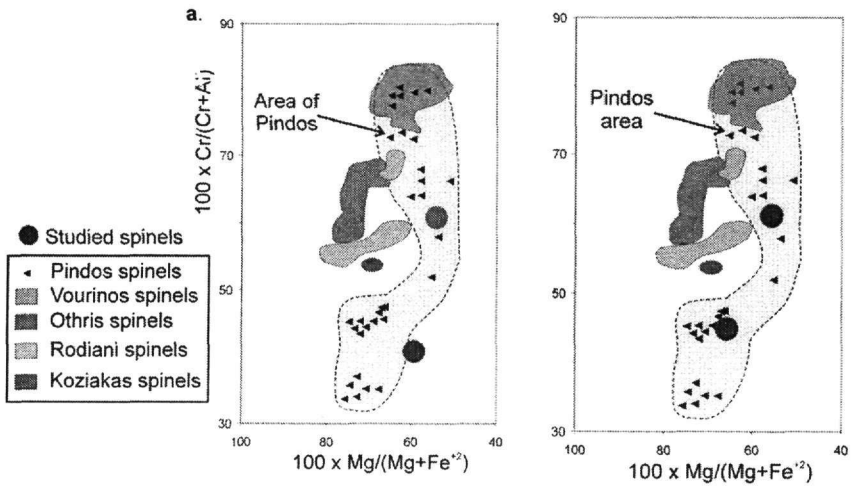


Figure 5. Composition of the analysed spinels from Metsovo (a) and Fournas (b) in comparison to spinels from Pindos, Othris, Vourinos, Koziakas and Rodiani ophiolites (data from Economou et al. 1986, 1995, 1999, Gartzos et al. 1990, Migiros et al. 1991 and Pomonis 2003).

5 SUPPLEMENTARY DATA

5.1 Paleocurrent data

The main palaeocurrent directions of both Metsovo and Fourna areas interpreted from sole marks (flute and groove marks) indicate a south-southwest direction (Fig. 6), which means that the source of the material in both areas is from north-northeast. This fact is consistent with supply from the Pindos ophiolite and Pelagonian Zone for both areas, as well as from the Koziakas ophiolite for Fournas.

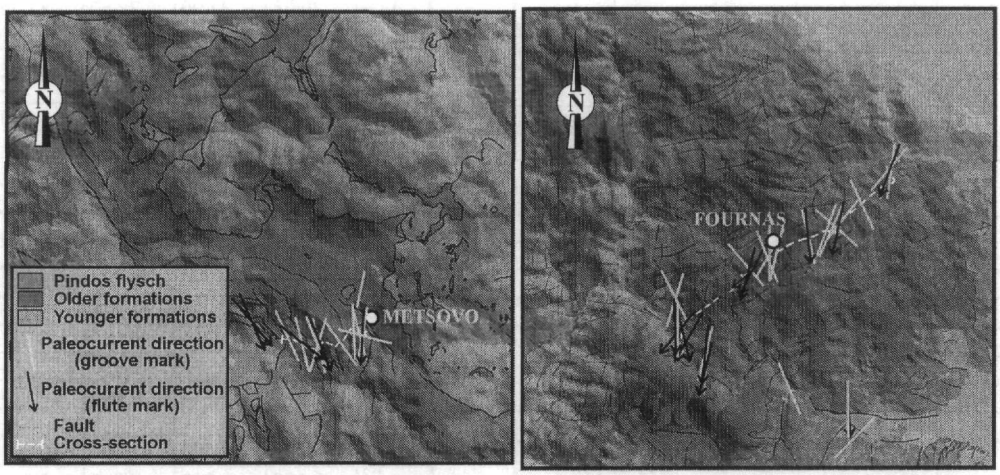


Figure 6. Simplified geological maps of the studied areas showing the main paleocurrent directions.

6 CONCLUSIONS

Microprobe analyses from Metsovo area combined with results from paleocurrent data reveal two different supply sources, the Pindos ophiolite and metamorphic rocks from the Pelagonian Zone. The Loumnitsa unit, in the Pindos ophiolite, may represent the source of the metamorphic materials, while spinels may have come from harzburgite of the Dramala complex. The source of acid materials may be the plutonite of Varnounta-Kastoria (Pelagonian mass). A unique tourmaline grain analysed arises a question about its provenance. The composition of the studied tourmaline is analogous to tourmalines from Polidendri-Kolchiko area of the Serbomacedonian massif, the latter comprises the most likely proximal source (Ananiadis 2003). However, absence of published analytical data from tourmalines from the Pelagonian Zone must be considered.

The same consideration for Fourna area (cross-section I-I′) reveals Pindos and Koziakas ophiolites and Pelagonian mass as probable sources of the material. Thus, the studied spinels may have come from Pindos ophiolite, while the provenance of chlorites may be harzburgites, basalts and rodingites from the Koziakas ophiolite complex. The major part of the studied epidotes may have as a source Koziakas ophiolites, while the minor part may have come from amphibolite facies metamorphic rocks of the Pelagonian Zone.

REFERENCES

Ananiadis, G.E., 2003. Systematic analysis of submarine fans in the geotectonic zone of Pindos. Ph.D. Thesis, Univ. Patras, 395 pp.

Brown, E.H., 1977. The crossite content of Ca-amphibole as a guide to pressure of metamorphism. *J. Petrol.*, 18, 53-72.

Caruso, L.J., Bird, D.K., Cho, M. and Liou, J.G., 1988. Epidote-bearing veins in the state 2-14 drill hole: Implications for hydrothermal fluid composition. *J. Geoph. Res.*, 93, 123-133.

Dick, H.J.B. and Bullen, 1984. Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and Alpine-type peridotites and spatially associated lavas. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 86, 54-76.

Economou, M., Dimou, E., Economou, G., Migiros, G., Vacondios, I., Grivas, E., Rassios, A and Dabitzias, S.,1986. Chromite deposits of Greece. In: Cromites, IGCP 197 (Metallogeny of ophiolites), Athens, 129-159.

Economou-Eliopoulos, M. and Vakondios, I., 1995. Geochemistry of cromites and host rocks from the Pindos ophiolite complex, northwestern Greece. *Chemical Geology*, 122, 99-108.

Economou-Eliopoulos, M., Tarkian, M. and Sambanis, G., 1999. On the geochemistry of chromites from the Pindos ophiolite complex, Greece. *Chemie der Erde*, 59, 19-31.

Freiberger, R., Hecht, L., Cuney, M. and Morteani, G., 2001. Secondary Ca-Al silicates in plutonic rocks: implications for their cooling history. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 141, 415-429.

Gartzos, E., Migiros, G. and Parcharidis, I., 1990. Chromites from ultramafic rocks of northern Evia (Greece) and their geotectonic significance. *Schweiz. Miner. Petrograph. Mitt.*, 70, 301-307.

Guidotti, C.V. and Sassi, F.P., 1976. Muscovite as a petrogenetic indicator mineral in pelitic schists. *N. Jb. Mineral. Abh.*, 127, 97-142.

Hey, M.H., 1954. A new review on the Chlorites. *Min. Mag.*, 224, 277-298.

Massone, H.J. and Schreyer, W., 1986. High pressure syntheses and X-ray properties of white micas in the system K_2O-MgO-Al_2O_5-H_2O. *N. Jb. Miner. Abh.*, 153/2, 177-215.

Migiros, G.P., Stasinoulias, E., Stasinoulias, V. and Tsagalidis, A., 1991. The cromite occurrences in the ultrabasic rocks of Southern Pilio. *Bull. Geol. Soc. Greece.*, 25, 2, 321-336.

Pomonis, P., 2003. The Koziakas ophiolite: Geological study, petrogenetic evolution, geotectonic interpretation. Ph.D. Thesis, Univ. Patras, 328pp.

Wilson, M. 1989. Igneous petrogenesis. Unwin Hyman, London, 466 pp.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

PRE-ALPINE MIGMATITIC ROCKS AND ACID TO INTERMEDIATE ORTHOGNEISSES IN PENTELIKON MOUNTAIN (NE ATTICA, GREECE)

Baziotis I.[1], Mposkos E.[1], and Perdikatsis V.[2]

[1] *Department of Geological Sciences, School of Mining and Metallurgical Engineering, National Technical University of Athens, 9 Heroon Polytechniou Str., 157 80, Zografou (Athens), Greece, baziotis@metal.ntua.gr, mposkos@metal.ntua.gr*

[2] *Department of Mineral Resources Engineering, Technical University of Crete, 73 100, Chania, Greece, Vperdik@mred.tuc.gr*

ABSTRACT

In the broad area of Pentelikon Mountain, which is part of the Attic-Cycladic crystalline belt, metamigmatites and orthogneisses occur as tectonic slices within the calc-schists or between calc-schists and marbles. In the metamigmatites relic of migmatitic fabrics, comprising leucosomes and melanosomes, and cross-cutting aplitic and pegmatitic dykes are still preserved. The orthogneisses have dioritic to granitic composition. They are interpreted to be probably formed in a magmatic arc setting. Granitic orthogneisses show high-K contents and are enriched in LILEs and depleted in HFSEs. They also exhibit fractionated REE patterns with slight to strong negative Eu anomaly. The exceptionally high K_2O contents (>7%) and the very low Na_2O contents (0.4-0.98 wt%) of certain phengite-orthogneisses with ultramylonitic textures are attributed to metasomatic processes that occurred during ultramylonitization.

1 INTRODUCTION

The broad area of Pentelikon Mountain is part of the Attic-Cycladic crystalline complex. This complex underwent HP/LT metamorphism of blueschist to eclogite facies conditions during the Eocene (ca. 50-40 Ma), and a Barrovian-type overprint of greenschist to amphibolite facies conditions during Oligocene/Miocene (ca. 25-20 Ma) (i.e. Wijbrans et al., 1990 and references therein). A Pre-Alpine basement comprising metamigmatites, pelitic gneisses, amphibolites and orthogneisses crop out in several Cycladic islands i.e. Naxos, Paros, Ios and Sikinos (i.e. Andriessen et al. 1987, Engel & Reischmann 2001)

In the area of Pentelikon Mountain a variety of gneissic rocks occur, tectonically intercalated in the calc-schists or between calc-schists and marbles. The most predominant types of these gneisses are leucocratic phengite-orthogneisses, darker amphibole-epidote-albite-orthogneisses and metamigmatites.

Katsikatsos (1977), Kessel (1990) and Lozios (1993), studied in detail the lithostratigraphy and tectonics of the broad area of Pentelikon Mountain. They suggest an Alpine age for the protoliths of all metamorphic rocks, including the orthogneisses and metamigmaties based on their lithostratigraphic criteria and rare but still preserved fossils in the marbles. In the lithostratigraphic succession given by Katsikatsos the gneisses overlie the Triassic Pentelikon marbles, whereas in that given by Lozios the gneisses underlie the Pentelikon marbles. According to the Katsikatsos and Lozios, Pre-Alpine lithologies, like those of the metamigmatites are not comprised in the metamorphic rocks of the Pentelikon Mountain.

In this work we present field observations, petrography, mineral chemistry and geochemistry for the metamigmatites and the orthogneisses of the Pentelikon Mountain and we discuss their significance to the geotectonic evolution of the area.

2 GEOLOGICAL BACKGROUND

The area of Pentelikon Mountain is built up of metamorphic rocks. Based on the geological map of Lozios (1993) (Fig. 1) the Pentelikon Mountain consists of a volcanosedimentary series at the base comprising pelitic schists, calc-schists with marble intercalations and quartz-feldspathic rocks (including the metamigmatites and orthogneisses of the present work). A thick carbonate series of Triassic to Cretaceous age follows and Eocene flysch is at the top. Lenses of mafic and ultramafic rocks are also present within the calc-schists and marbles.

Continuous penetrative deformational events occurred during the various stages of tectono-metamorphic evolution of the Pentelikon complex. The overall structure is characterized by folding, transpositions and large-scale imbrications, resulting to the disturbance of the original lithostratigraphic succession and to the repetition of lithologies.

Relics of glaucophar.e and pumpellyite preserved as inclusions in clinozoisite, albite and garnet of the calc-schists and metabasites, and high-Si phengites within the orthogneisses and metamigmatites, indicate that the Pentelikon Mountain underwent HP/LT metamorphism. Geothermobarometric calculations based on analyzed mineral compositions constrain the P-T conditions at ~13Kbar and 350-400^{0}C (Baziotis et al. 2004). During exhumation a greenschist facies metamorphism overprinted the blueschists facies event, as indicated by the neoformation of albite porphyroblasts at the expense of glaucophane and paragonite (?), the replacement of garnet by chlorite and the formation of actinolitic hornblende in the calc-schists and metabasites.

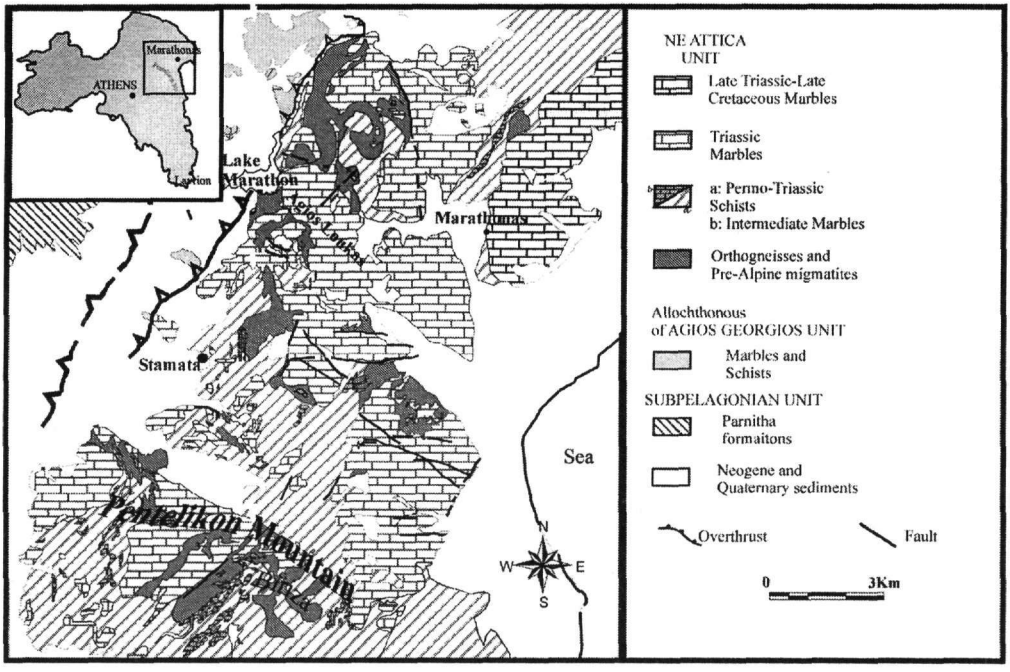


Figure 1. Simplified geological map of NE Attica, showing the extent of metamigmatites and orthogneisses in the broad area of Pentelikon Mountain (after Lozios 1993)

3 FIELD RELATIONS AND PETROGRAPHY OF METAMIGMATITES AND ORTHOGNEISSES

3.1 Metamigmatites

Metamigmatites and orthogneisses occur as tectonic slices and lenses ranging from hundred meters to more than one kilometer long, intercalated within calc-schists or between calc-schists and marbles. Metamigmatites preserve relics of their migmatitic fabric, indicated by alternating leuco-

cratic and melanocratic layers (the former represent anatectic leucosomes) or by centimeter to decimetre long lensoidal melanocratic parts. In some places the melanocratic layers are several meters long and up to 60 centimeter thick, indicating a high degree of partial melting in the migmatite. Deformed aplitic and pegmatitic dykes are subparallel or cross-cut the main foliation of the host migmatitic gneisses. In certain cases the pegmatitic dykes are isoclinally folded or boudinaged forming isolated lenses. The most typical metamigmatite bodies are located on the forest road to Biriza $38^0 03' 96'' N$ $23^0 54' 64'' E$ and NW of Agios Nikolaos $38^0 03' 77'' N$ $23^0 55' 10'' E$. Figures 2 and 3 show metamigmatites from an outcrop on the forest road to Biriza. Figure 2 shows well preserved alternating melanocratic and leucocratic layers, corresponding to previous leucosomes and melanosomes. The leucocratic layers consist of microcline-albite-quartz-phengite and the melanocratic ones of biotite-phengite-quartz-microcline-albite. Biotite and phengite are predominant phase, while albite and microcline present in minor amounts. In figure 4 a pegmatitic dyke cross-cuts the foliation of the metamigmatitic gneiss. The dyke is deformed and shows the same foliation as that of the gneiss, indicating that the intrusion of the dyke in the metamigmatite predates deformation.

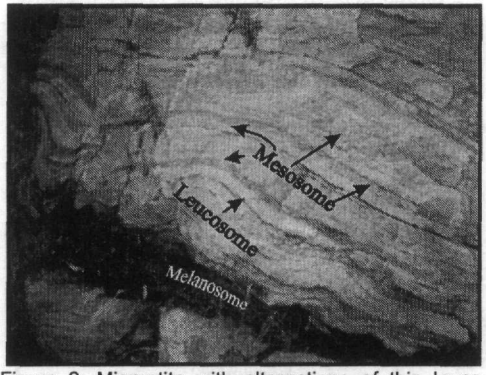


Figure 2. Migmatite with alternations of thin leucocratic and melanocratic layers. A thick biotite-rich restite layer is visible at the bottom. (On road to Biriza area)

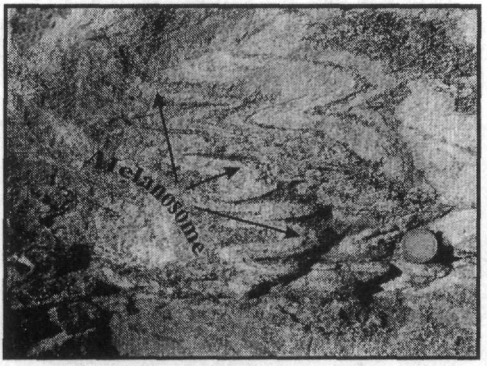


Figure 3. Migmatite characterized by folded leucocratic and melanocratic layers. (On forest-road to Biriza area)

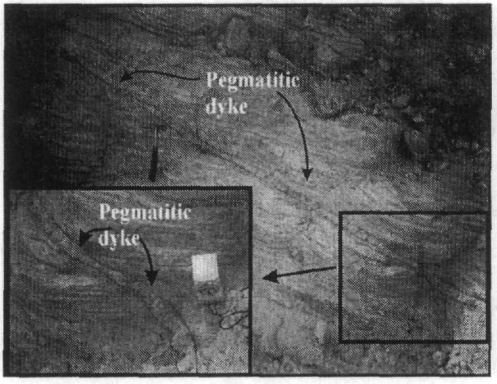


Figure 4. Syndeformational pegmatitic dyke cross-cut the foliation of the migmatite

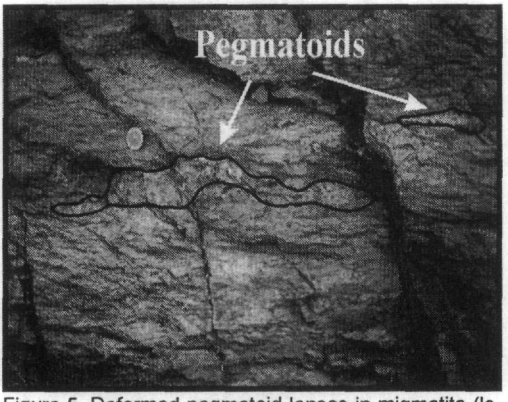


Figure 5. Deformed pegmatoid lenses in migmatite (locality NW of Agios Nikolaos).

3.2 Orthogneisses

The orthogneisses are represented by light coloured phengite-gneisses and dark coloured amphibole-epidote-albite gneisses. Penetrative deformation led to mylonite and ultramylonite formation (Figs. 6 and 7). The phengite-gneisses occur commonly as augen-gneisses with the mineral assemblage microcline-quartz-phengite±albite±biotite. Zircon, apatite and opaques are present as accessory minerals.

Microcline occurs as coarse-grained porphyroclasts, commonly with Karlsbad twinning (Fig. 6). Inclusions of magmatic plagioclase showing corroded edges are also present. Microcline has a characteristic clouded appearance in the inner part and an outer water clear zone (Fig. 6). The clouded part is possibly attributed to incipient alteration of cryptoperthitic exsolutions and the outer water clear outer zone to microcline overgrowth during mylonitization process. Microcline is the predominant mineral in a fine-grained matrix (Fig. 7). It possibly formed by dynamic recrystallization under high differential stresses. In these domains quartz grains are completely recrystallized with the development of flattened quartz ribbons. These high strain domains represent ultramylonite layers (Fig. 7) surrounding microlithons of quartz and microcline that preserve older textures.

Quartz is medium-grained and shows commonly undulatory extinction. It occurs in ribbons elongated parallel to the foliation or as strain-free grains showing triple junctions unequal to 120^0 formed by dynamic recrystallization. In certain domains quartz is formed by static recrystallization, as shows by strain-free grains with triple junctions equal to 120^0.

Albite occurs as anhedral grains in the matrix. It is also preserved as subhedral inclusions in the clouded inner part of the microcline porphyroclasts, and is interpreted to be of magmatic origin.

Phengite occurs as fine-grained flakes enclosed in microcline, or as medium-grained clasts with characteristic mica fish shape (Fig. 7), showing stair-stepping trails and in certain cases as isolated grains. Phengite also occurs as resorbed flakes parallel or oblique to the foliation. Phengite is rich in iron, and shows zoning with a pale green rim and a colourless core. Biotite, when present, is intergrown with muscovite parallel to the schistosity. It is often replaced by chlorite.

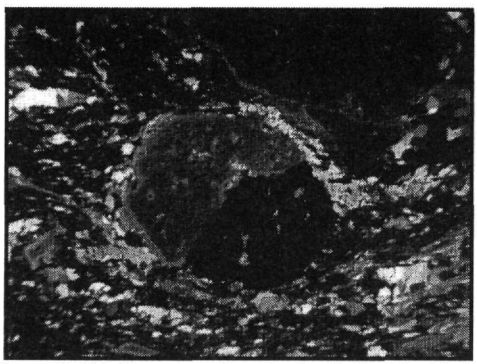


Figure 6. K-feldspar porphyroclast with Karlsbad twinning. It shows a clouded inner part and a water clear outer zone. Micas forms anastomosing structure that surround the K-feldspar porphyroclast.

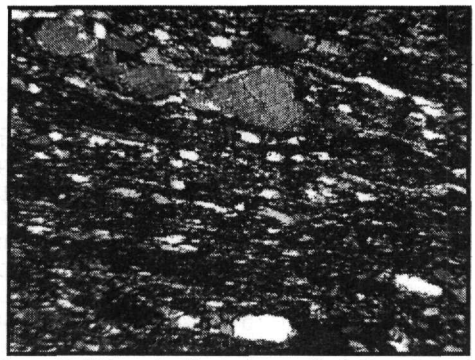


Figure 7. Ultramylonitic texture with flattened quartz ribbons in a fine-grained matrix rich in K-feldspar. At the upper part occur resorbed phengites clasts with mica-fish shape.

In ultramylonite domains the fine-grained K-feldspar dominates (Fig. 7). Phengite is present as relics with corroded edges (Fig. 7) while albite is almost absent. This is interpreted to be due to a metasomatic process involving K-feldspathization of albite and phengite with influx of K-bearing fluids and removal of Na, leading to the increase of K_2O and decrease of Na_2O content in the rock (see below geochemistry).

The amphibole-epidote-albite-orthogneisses have the mineral assemblage albite-green amphibole-epidote/clinozoisite-quartz-biotite-phengite-chlorite±calcite.

Albite occurs as medium to coarse-grained porphyroblasts containing inclusions of phengite, epidote and green amphibole. Epidote is present as coarse-grained crystals or medium-grained aggregates. Biotite, phengite and chlorite flakes are oriented parallel to the foliation of the rock. In

most cases biotites anastomose albite porphyroblasts and/or produce characteristic C'-type shear band cleavages. Green amphibole forms prismatic crystals oriented parallel to the foliation. It also forms, together with biotite, anastomosing structures around albite. Fine prismatic amphiboles are commonly present as oriented inclusions in albite porphyroblasts.

4 MINERAL CHEMISTRY

Representative compositions of phengite and biotite from two samples of orthogneisses (performed by electron microprobe) are given in table 1. The Si values of phengite range from 6.9-7.26 atoms per formula unit (a.p.f.u.). Higher Si values are observed in phengites from sample PE4, that contains biotite as additional phase. There is also a slight tendency for the Mg/(Mg+Fe) to increase with increasing Si. Phengite showing such Si-values are common from high-pressure terranes, and are in accordance with the blueschists facies metamorphism of the Pentelikon metamorphic complex (Kessel 1990, Baziotis et al. 2004). The amounts of $Mg+Fe^{+2}_{tot}$ in phengite exceeds Si-6 by 0.003 to 0.568 a.p.f.u. This indicates that appreciable amounts of the iron is in trivalent state substituting for Al^{VI}. Phengite shows compositional zoning with increasing Fe and decreasing Al from the core to the rim (Tab. 1) indicating increasing substitution of Fe^{+3} for Al toward the rim. Biotite has Mg/(Mg+Fe) ratio ranging from 0.46 to 0.50. The Al^{IV} and Ti values range from 2.04 to 2.06 and from 0.32 to 0.36 a.p.f.u respectively. The An-content in albite ranges from 0-2%.

Table 1: Representative compositions of phengite and biotite from two samples of phengite-orthogneisses.

Sample	97P9	97P9			PE4		PE4		
	Phg^i	Phg^C	Phg^R	Phg^R	Phg^C	Phg^R	Bt^1	Bt^2	Bt^3
SiO_2	49.75	52.00	51.03	50.89	52.56	52.48	39.34	39.66	39.12
TiO_2	0.83	0.24	0.24	0.92	1.04	0.98	2.86	3.15	3.05
Al_2O_3	28.62	24.80	23.5	22.53	22.98	20.57	16.66	16.91	15.65
FeO_T	2.46	4.68	8.60	5.42	3.78	6.10	16.86	15.27	17.09
MgO	2.31	2.51	2.66	3.01	2.44	2.88	8.05	8.61	8.78
CaO	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.7	0.52	0.11
Na_2O	0.09	0.00	0.00	0.20	0.29	0.12	0.61	0.63	0.46
K_2O	11.50	10.70	9.97	11.01	11.20	10.37	8.93	8.86	9.55
Total	95.66	94.93	96.00	93.98	94.29	93.50	94	93.6	94
Cations based on 22 oxygen atoms									
Si	6.659	7.032	6.952	7.031	7.159	7.249	5.946	5.961	5.955
Al^{IV}	1.341	0.968	1.048	0.969	0.841	0.751	2.056	2.039	2.045
Al^{VI}	3.173	2.985	2.726	2.700	2.847	2.597	0.914	0.957	0.763
Ti	0.084	0.024	0.025	0.096	0.107	0.102	0.325	0.356	0.349
Fe^{+2}	0.275	0.529	0.980	0.626	0.430	0.705	2.13	1.919	2.175
Mg	0.461	0.506	0.540	0.620	0.495	0.593	1.814	1.929	1.993
Ca	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.113	0.083	0.018
Na	0.023	0 000	0.000	0.054	0.077	0.032	0.178	0.182	0.135
K	1.963	1.846	1.733	1.940	1.946	1.827	1.722	1.699	1.853
Total	13.994	13.890	14.003	14.036	13.902	13.856	15.197	15.126	15.286
X_{Mg}	0.63	0.49	0.35	0.50	0.53	0.46	0.46	0.50	0.48

Total iron is determined as FeO, i: inclusion in microcline

5 GEOCHEMISTRY

Chemical analyses of nine metamigmatites, nine phengite-orthogneisses and nine amphibole-epidote-albite-orthogneisses were performed for major and trace elements. The REE were analysed for four samples of the amphibole-epidote-albite-orthogneisses and one sample from the phengite-orthogneisses. Major elements were determined by inductively coupled plasma emission spectromentry (ICP-ES) after $LiBO_2$ fusion nitric digestion. The trace and rare earth elements (REE) of selected samples were determined by inductively coupled plasma mass spectromentry (ICP-MS) after $LiBO_2$ fusion nitric digestion. All the analyses were carried out at Acme Analytical laboratories in Canada. Representative analyses are given in table 2.

Table 2: Chemical compositions of representative samples for major (wt.%), trace (ppm) and rare earth elements (REE) of leucosomes (Leu), melanosomes (Mel), phengite-orthogneisses (P.O.) and amphibole-epidote-albite-orthogneisses (A.O.) from Pentelikon Mountain. (ASI): Aluminium saturation index -: not determined

Sample	3 Leu	46 Mel	13 P.O.	18 P.O.	55 P.O.	53 A.O	38 A.O.	49 A.O.	50 A.O.	51 A.O.
SiO2	71.92	46.53	72.15	71.35	74.21	49.34	66.22	60.69	58.90	57.96
TiO2	0.33	2.87	0.36	0.26	0.31	0.70	0.55	0.48	0.43	0.41
Al2O3	13.87	25.00	13.77	13.80	11.88	20.47	12.42	15.29	16.82	14.42
Fe2O3	2.30	8.19	2.50	2.62	1.73	9.32	7.24	6.30	6.05	6.26
MnO	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.13	0.09	0.10	0.10	0.11
MgO	0.55	4.81	0.74	0.31	0.52	3.72	2.88	1.90	2.55	3.74
CaO	0.18	0.03	0.35	0.13	0.12	10.92	4.63	6.04	7.31	8.68
Na2O	2.30	0.09	2.42	0.42	0.98	2.89	2.15	2.25	4.00	2.04
K2O	7.51	7.63	6.46	9.50	7.40	0.46	2.04	1.49	0.30	1.81
P2O5	0.14	0.07	0.05	0.59	0.01	0.07	0.13	0.07	0.05	0.06
LOI	0.79	5.00	1.12	1.00	2.00	2.10	1.50	3.60	3.40	5.00
Sum	99.91	100.21	99.94	99.99	99.17	100.12	99.84	98.21	99.91	100.52
Mg#	33	53	37	19	37	45	44	37	45	54
ASI	1.38	3.22	1.49	1.37	1.4	1.44	1.41	1.56	1.45	1.15
Zr	149	297	185	180	207	36.9	134	77.8	80.5	64.9
Nb	6	14	11	14	10.1	1.2	11	4	4.6	3.6
Y	26	99	35	38	33.3	17.1	26	18	17.5	13.6
Sr	56	6	36	24	48.3	225	136	188	174	339
Rb	114	527	204	298	236	14.8	36	45.6	7.6	57.3
U	6	11	2	4	4	0.4	2	1.7	1.6	5
Th	6	6	8	7	27.4	1.2	4	4.7	5.9	4.1
Pb	15	47	174	20	7,6	0.6	19	1.7	1.8	3.4
Ni	4	102	6	4	0.5	17.4	9	7	3.7	41.2
Cr	17	122	18	16	<1	<8	18	<3	<1	28
V	16	280	25	21	33	339	114	203	183	181
Ba	868	402	455	621	771	53	401	377	53	366
Ta	-	-	-		0,8	<0.1	-	0.3	0.4	0.3
Cs	-	-	-		1.2	0.2	-	3.1	0.3	1.6

Sample	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
55	28	55.8	6.94	30.7	6.5	0.59	6.23	0.97	5.45	1
53	4.6	10.1	1.29	6.5	1.9	0.56	2.36	0.42	2.75	0.56
49	12.3	23.9	2.7	11.7	2.4	0.56	2.57	0.45	2.83	0.58
50	14.5	27.4	3.04	13.5	2.7	0.62	2.83	0.45	2.8	0.56
51	9.8	19.8	2.25	9.3	2.1	0.49	2.09	0.36	2.21	0.45

Sample	Er	Tm	Yb	Lu	Eu/Eu*
55	2.81	0.4	2.61	0.36	0.28
53	1.69	0.26	1.72	0.25	0.81
49	1.70	0.25	1.85	0.26	0.69
50	1.70	0.25	1.72	0.26	0.69
51	1.37	0.21	1.35	0.21	0.72

5.1 Metamigmatites

5.1.1 *Major and Trace elements*

The major element compositions of the leucosomes are close to the cotectic line of 2 kbar in the normative Qtz-Ab-Or diagram (Fig. 8). Melanosomes are characterized by low SiO_2 and high Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, K_2O and Rb contents. The K_2O and Rb contents are in accordance with the biotite enrichment in melanosomes in comparison to the neighbouring leucosomes.

The trace element contents of the leucosomes (compared to those of mesosomes) are enriched in Sr, Ba, U, Th and depleted in Nb, Y, Ti, Zr, (Fig.9) signifying partial melting and melt extraction from the residual material enhancing the migmatitic nature of the metamigmatite.

5.2 Leucocratic phengite-orthogneisses

5.2.1 *Major and Trace elements*

The leucocratic phengite-orthogneisses have a granitic composition with SiO_2 content ranging between 68-73%. The major element compositions show that they are ultrapotassic, peraluminous with S-type character (Tab. 2). All samples are of subalkaline affinity and belong to the calc-alkaline series. The K_2O vs SiO_2 relations show high-K affiliation. The normative corundum and the high ASI(>1.3-2.2) (Tab.2) further argue for the S-type character with a high degree of peraluminosity.
Major and trace element variations demonstrated in Harker diagrams (not shown in this paper) indicate decrease of TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO and P_2O_5 abundances and increase of K_2O with increasing SiO_2. Na_2O+K_2O remains nearly constant. The samples with exceptionally high K_2O contents show always very low contents in Na_2O. This is attributed to potassic metasomatism occurred during ultramylonitization of the orthogneisses during the exhumation.

The phengite-orthogneisses are characterized by high values of Rb/Sr, K/Rb and low values of Rb/Zr (<1.7). The enrichment in incompatible elements such as K, Rb, Th and U with respect to Nb and Ti (HFSEs) strongly supports the involvement of crustal component. Trace element variation displayed on primitive-mantle normalized spidergrams (Fig. 10a) show a relative depletion in Ba, Sr, P and Ti. Trace element variation normalized to the hypothetical Ocean Ridge Granite (ORG) of Pearce et al. (1984), (Fig. 11) indicate an enrichment in the LILE (K, Rb, Ba).

Using the Rb vs Y+Nb discrimination diagram (Fig. 12) for granitic rocks (Pearce et al 1984), the phengite-orthogneisses from Pentelikon Mountain plot in the field of volcanic arc setting. Three samples which are characterized by high potassium contents (7.4-9.5%) and low sodium (0.42-0.98%) (due to potassium metasomatism), plot outside this field.

5.2.2 *REE patterns*

The Chondrite-normalized REE pattern of one sample is shown in figure 13. The mean ΣREE content is 132,74 ppm. The chondrite-normalized REE patterns are strongly fractionated ($[La/Yb]_N$=7.7) and enriched in the LREE compared to the HREE. It also shows a pronounced negative Eu anomaly (Eu/Eu*=0.28) indicative of plagioclase fractionation.

5.3 Amphibole-epidote-albite-orthogneisses

5.3.1 *Major and Trace elements*

The amphibole-epidote-albite-orthogneisses have dioritic to granodioritic composition, with SiO_2 ranging from 49-66% (Tab. 2). They have a transitional character between S- and I-type and calc-alkaline affinities.

Major and trace element variations demonstrated in Harker diagrams (not given in this paper) show TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO and MgO decrease and P_2O_5 increase with increasing SiO_2. Rb and Ba are enriched relative to Sr, indicating high Rb/Ba and Rb/Sr ratios and low Sr/Ba ratios. Primitive-mantle normalized spidergrams (Fig. 10b) show enrichment in elements (e.g. Rb, Th, K and U) and negative anomalies in HFSE elements, Nb and Ti, which are indicative for volcanic arc setting. The volcanic arc character is also strengthened by the low Rb/Zr (<0.9) and Rb/Cs (<36) ratios, which are similar to arc magmas reported by Harris et al., (1986) and Hart & Reid (1991) respectively. The Ta/Yb vs Th/Yb plots (Fig. 14) tend to have high Th/Yb and intermediate Ta/Yb ratios. The high Th/Yb ratios indicate involvement of crustal material.

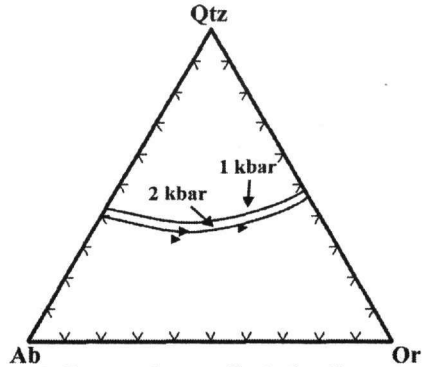


Figure 8. Ternary diagram illustrating the normative Qtz-Ab-Or compositions of leucosomes. They plot close to the cotectic line of 2 kbar. Ebadi & Johannes (1991).

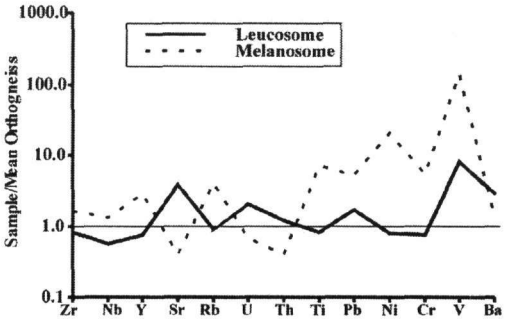


Figure 9. Trace element variations of leucosome and melanosome normalized to a mean orthogneiss sample.

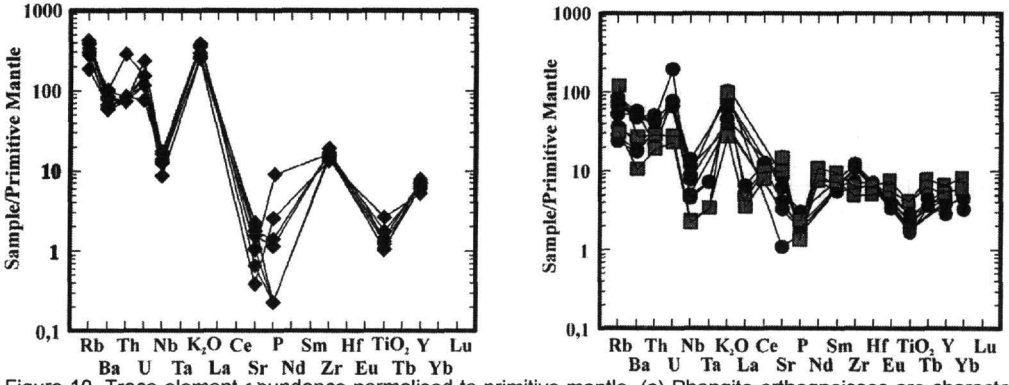


Figure 10. Trace element abundance normalised to primitive mantle. (a) Phengite-orthogneisses are characterized by strong negative Nb, TiO_2 and P anomalies. (b)Amphibole-epidote-albite-orthogneisses are characterized by moderate negative Nb, TiO_2 and P anomalies. Diamonds: phengite orthogneisses; filled boxes: dioritic orthogneisses; filled circles: granodioritic orthogneisses. The normalizing values are from Sun & McDonough (1989)

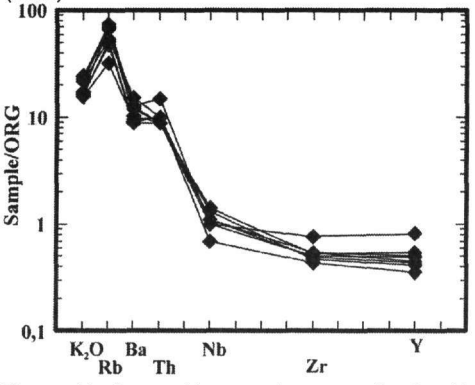


Figure 11. Ocean-ridge granites normalized spidergram for phengite orthogneisses showing enrichment of LILE relative to HFSE. Pattern normalizing values are from Pearce et al. (1984).

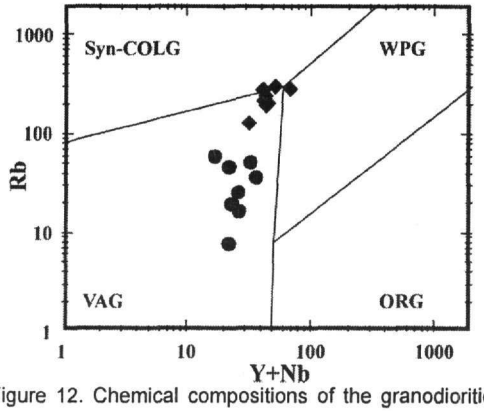


Figure 12. Chemical compositions of the granodioritic to granitic orthogneisses in the Rb vs. Y+Nb discrimination diagram of Pearce et al. (1984). They plot in the volcanic arc field (VAG).

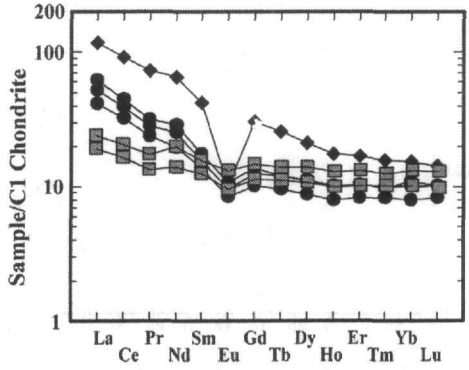


Figure 13. Chondrite-normalized REE abundances for the orthogneisses. The symbols as in figure 10. The normalizing values are from Sun & McDonough (1989)

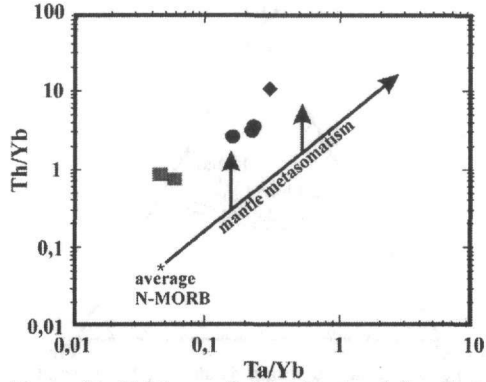


Figure 14. Th/Yb vs. Ta/Yb diagram (after Pearce 1983) for the orthogneisses showing the influence of crustal component.

5.3.2 *REE patterns*

In amphibole-epidote-albite-orthogneisses the ΣREE content ranges from 52 to 72.33 ppm in the granodioritic and from 34.98 to 45.67 ppm in the dioritic ones. Chondrite-normalized REE patterns (Fig. 13) indicate fractionation between the light and heavy REEs. They exhibit moderately fractionated LREEs ($[La/Sm]_N$=3.26) and flat HREEs ($[Gd/Yb]_N$=1.25) patterns in the granodioritic, and slight to non-fractionated REE patterns in the dioritic ($[La/Sm]_N$=1.56 and $[Gd/Yb]_N$=1.13). They show a slight negative Eu anomalies (Eu/Eu*=0.69-0.81), which indicates fractionation of small amounts of plagioclase.

6 DISCUSSION AND CONCLUSIONS

In Pentelikon Mountain metamigmatites and orthogneisses occur as tectonic slices in the calc-schists or between calc-schists and marbles. Metamigmatites still preserve their migmatitic fabrics, indicated by alternating leucocratic and melanocratic layers, lenses of melanosomes in migmatites showing a higher degree of melting, and deformed aplitic and pegmatitic dykes. The major element composition of leucosomes has normative Qtz-Ab-Or compositions close to the cotectic line of 2 kbar. Melanosomes are indicated by low SiO_2 and high Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2 and K_2O contents, which are in accordance with the predominance of biotite.

Major, trace and REE element concentrations indicate that the protoliths of the orthogneisses have calc-alkaline affinity in a magmatic arc setting. The trace element patterns show enrichment in LIL relative to HFS elements, supporting the involvement of crustal component in magma generation, also enhanced by the negative anomalies in Nb, P and Ti and the Th/Yb vs Ta/Yb relations.

Dioritic orthogneisses show a relatively high values of Mg# (>44), low contents of Na_2O (<3%), nearly unfractionated HREE abundances (Fig. 13) with low $[La/Yb]_N$ values and relatively high abundances of Y. All these preclude the origin of the dioritic magma by dehydration melting of mafic protoliths as well as the involvement of garnet as residual phase in the magma source or as part in a fractionating assemblage. The lithospheric mantle seems to be one of the probably sources of the parental magma (Altherr et al. 2000).

The protoliths of granitic and granodioritic orthogneisses are probably formed from crust-derived felsic magmas. The high molar Al_2O_3/MgO+FeOt (molar A/FM) (1.26-3.85) and low molar CaO/MgO+FeOt (molar C/FM)(0.02-0.20) values, and the strongly fractionated REE patterns suggest a possibly derivation of the granitic magma from a metapelitic source enriched in LREE contents with plagioclase as major fractionating phase. For granodioritic orthogneisses the low A/FM (0.43-0.96) and high C/FM (0.52-0.93) molar values, the fractionation of LREE and the enrichment of LILEs support magma derivation by dehydration melting of metaigneous protoliths and plagioclase as major fractionating phase (Patino Douce & Beard 1995, Singh & Johannes 1996).

To conclude the metamigmatites, that represent Pre-Alpine rocks and the orthogneisses are tectonically intercalated in the metasedimentary rocks that have Alpine protolith ages. All rock types underwent a common HP/LT Alpine metamorphism. The formation of the protoliths of the orthogneisses may be related to magmatic event(s) in an arc setting. Since absolute ages for the magmatic protoliths of the orthogneisses are not available two alternative scenarios are possible for the magmatic event(s). (a) The orthogneisses represent magmatic rocks of the Pre-Alpine basement. (b) They have an Early Alpine age (i.e. Triassic) and intruded/extruded in the associated sediments. In the second scenario, during Triassic time subduction of an inferred ocean separating the Apulian microplate from Gondwana like that proposed by Pe-Piper (1982) must be invoked. If the first scenario is valid, the orthogneisses and the metamigmatites may represent either basement rocks of the Cycladic complex or slices from an overlying continental block (i.e. Pelagonian zone) tectonically intercalated into the metasediments of the subducted slab (Apulian plate).

ACKNOWLEDGEMENTS

We are very grateful to A. Liati. and an anonymous reviewer for their critical reading and constructive comments contributing to improvement of this paper. Sincere thanks are also due to the Greek Science Foundation (IKY) scholarship for the financial support to Baziotis I.

REFERENCES

Altherr R., Holl A., Hegner E., Langer C. & Kreuzer H. 2000 High-potassium, calc-alkaline I-type plutonism in the European Variscides: northern Vosges (France) and northern Schwarzwald (Germany). Lithos. 50, 51-73

Andriessen P.A.M., Banga G. & Hebeda E.H. 1987 Isotopic ages study of pre-alpine rocks in the basal units of Naxos, Sikinos, Ios, Greek Cyclades. Geologie Mijnb., 66, 3-14

Baziotis I., Mposkos E. & Perdikatsis V. 2004 Alpine high-pressure/low-temperature metamorphism in Penteli area (NE Attica, Greece). 32th Int.Geol.Con.,Florence.

Ebadi A. & Johannes W. 1991 Beginning of melting and comparison of first melts in the system Qz-Ab-Or-H_2O-CO_2. Con.Min.Pet., 106,286-295

Engel, M. & Reischmann, T. 2001 Upper Carboniferous magmatism in the central Aegean region: evidence from basement gneisses of the Cyclades. J. Conf. Abs. 6, 318.

Harris N.B.W., Pearce J.A. & Tindle A.G. 1986 Geochemical characteristics of collision-zone magmatism. In: Coward M.P. & Ries A.C. (eds.) Collision Tectonics.Geol.Soc.Spec.Publ.19,67-81

Hart S.D. & Reid M.R. 1991 Rb/Cs fractionation: A link between granulite metamorphism and the S-process. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55, 2379-2383

Katsikatsos G. 1977 La structure tectonique d'Attique et de l'ile d'Eubee. Reun.extr.des.Soc.Geol de France et de Grece, 1976, Bull.Soc.Geol.France, 19, 75-80

Kessel, G. 1990 Untersuchungen zu Deformation und metamorphose im Attischen Kristallin, Griechenland. Berliner Geowissenschaft. Abhandlungen, Reihe A, Band 126, Berlin, 150 S

Lozios S. 1993 Tectonic analysis of the metamorphics of NE Attica (Greece). Ph.D. thesis, University of Athens, 299pp (in Greek with English abstract)

Patino Douce A.E. & Beard J.S. 1995 Dehydration-melting of biotite gneiss and quartz amphibolite from 3 to 15 kbar. J.Petrol., 36, 707-738

Pearce J.A. 1983 Role of the sub-continental lithosphere in magma genesis at active continental margins. In: Hawkesworth C.J. & Norry M.J. (eds.), Continental Basalts and Mantle Xenoliths. Shiva, UK, 230-249

Pearce J.A., Harris N.B.W. & Tindle A.G. 1984 Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. J. Petrol., 25,4, 956-983

Pe-Piper G. 1982 Geochemistry, tectonic setting and metamorphism of mid-Triassic volcanic rocks of Greece. Tectonophysics, 85, 253-272

Singh J. & Johannes W. 1996 Dehydration melting of tonalities: Part II. Compositions of melts and solids. Con.Min.Pet.,125, 26-44

Sun, S.S. & McDonough, W.F. 1989 Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: Saunders A.D. and Norry M.J. (eds.), Magmatism in ocean basins. Geol.Soc.London.Spec.Pub., 42, 313-345

Wijbrans J. R., Schliestedt M. & York D. 1990 Single grain argon laser probe dating of phengites from the blueschist to greenschist transition on Sifnos (Cyclades, Greece). Con.Min.Pet., 104, 104, 582-593

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

GARNETS OF MICA-SCHISTS FROM CRNI VRH AND RESAVSKI HUMOVI (SERBIA)

S.Erić, D.Milovanović and D.Babič
Department of Mineralogy and Petrology, Faculty of Mining and Geology, Belgrade University, Serbia and Montenegro, suzanaeric@yahoo.com

ABSTRACT

Metamorphic rocks of the Crni Vrh and Resavski Humovi area belong to the north-northwestern part of the Serbo-Macedonian Composite Terrane and consist of different types of mica-schists, gneisses and amphibolites.

Mica-schists are composed of biotite, muscovite, garnet, staurolite, kyanite, small quantity of K-feldspar, acid plagioclase and quartz. Accessory minerals are apatite, zircon, tourmaline and ilmenite.

Garnets in mica-schists from both localities occur as subhedral to anhedral porphyroblasts from 0.2 to 10mm in size. Most garnets are oriented parallel to the dominant foliation.

Garnets from the Crni Vrh mica-schists contain more spesartine component than garnets from Resavski Humovi, while almandine component show opposite tendency. The difference between those garnets is clearly visible, as well as zonality expressed through the increase of almandine component from center to the grain rim. The spesartine component as mentioned above, shows the opposite tendency.

Using different geothermometers and geobarometers it was found that mica-schists from Crni Vrh were formed at temperatures from 550-600°C and pressures from 6-6.2 kbar, while mica-schists from Resavski Humovi developed at slightly lower temperatures (520-560°C) and at some higher pressures (7-7.3 kbar).

1 INTRODUCTION

Garnet is an important mineral in the study of metamorphic processes because individual crystals preserve a record of the metamorphic and deformational environment of the rock during one or more tectonic events. Metamorphosed metapelites also provide useful information, as pelitic bulk composition is generally mineralogical sensitive to changes in pressure and temperature. Investigated mica-schists with garnets belong to metamorphic rocks of the Serbo-Macedonian Composite Terrane (SMMT) (Karamata and Krstić, 1996) which are composed of different types of gneisses, mica-schists, amphibolites and rarely marbles. Migmatites and rare eclogites occur along the eastern margin of this unit.

Metamorphic rocks of the SMMT show nearly ubiquitous amphibolite-facies metamorphic assemblage and are interpreted as products of prograde Variscan metamorphism.

K/Ar radiometric age determinations on hornblende (270+/- 10Ma) indicate that the major metamorphic phase occurred during Variscan age, whereas the K/Ar ages of biotite, (120Ma +/- 10 Ma), muscovite and feldspar are probably related to Alpine tectonic events.

2 GEOLOGY

Metamorphic rocks of the Crni Vrh and Resavski Humovi area belong to the north-northwestern part of the SMMT (Fig. 1) and consist of different types of mica-schists, gneisses, and amphibolites. These rocks represent a metamorphosed flysch-like "series", cut by various igneous rocks.

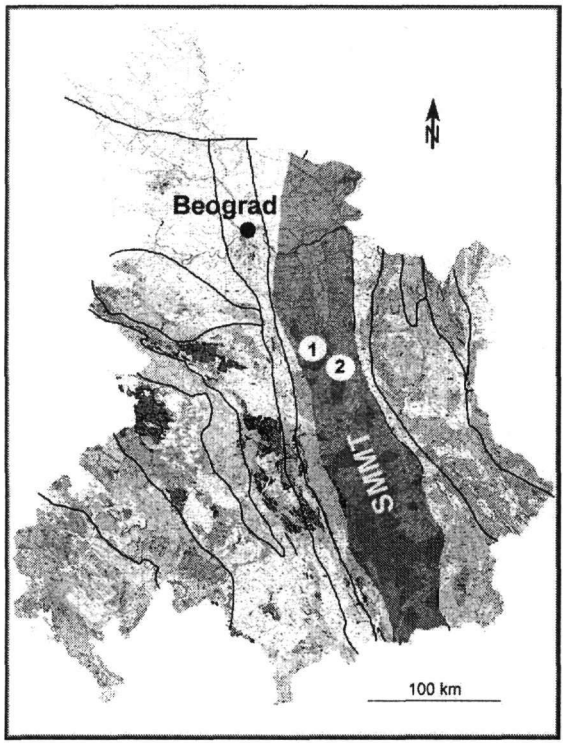


Figure 1. Position of mica-schits from the Crni Vrh (1) and Resavski Humovi (2) in Serbo-Macedonian CompositeTerrane (Karamata and Krstić, 1996)

Mica-schists of the Crni Vrh occur 10km north of Bagrdan on the road between the villages Strižilo and Donja Komarica, along Pišljak and Kusača streams. Mica-schists of the Resavski humovi are located 15 km southwest of Svilajnac and 2km of Miljkov monestery.

These rocks are medium to coarse grained, showing migmatitic features such as stromatic and stictolithic structures with rare intercalations of amphibolite, marble and quartzite. Isolated rootless, mostly isoclinal folds of cm-scale quartz veins and isoclinal folds in quartzitic or feldspar-rich layers are parallel with the main schistosity and point an early deformation event. The mica-schists sometimes gradually pass into to gneisses and migmatites. When abundance and size of the K-feldspar pophyroblasts increase feldspatic to quartzo-feldspatic streams occur. These rocks show a pervasive high grade S_1 foliation that is overprinted by a slightly to strongly discordant S_2 foliation. Locally crenulation cleavage grades into a continuous schistosity by a process of progressive transposition and recrystallization.

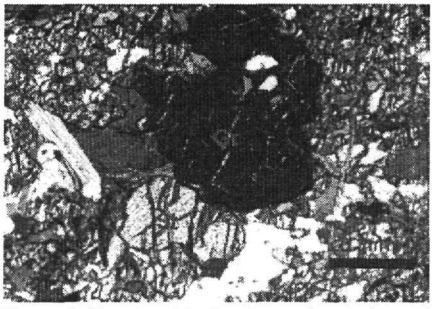


Figure 2. Porphyroblasts of garnet and staurolite

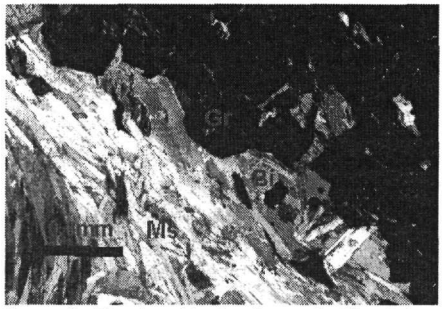


Figure 3. Porphyroblasts of garnet with micas

3 PETROGRAPHY

Mica-schists are composed of biotite, muscovite, garnet, staurolite, kyanite, small quantity of K-feldspar, (orthoclase and microcline), acid plagioclase, and quartz. Accessory minerals are apatite, zircon, tourmaline and sphene.

The texture of mica-schists is lepidoblastic, granoblastic and porphyroblastic with variable size of minerals, from a few mm to a few cm. Biotite and muscovite make up to 50% vol of these rocks (Table 1).

Biotite and muscovite vary in lengths from 0.1 to 2 cm and show a strong shape preferred orientation defining schistosity in mica-schists. Three generations of micas are visible: deformed flakes up to 2 cm in size, which are most probably relics of the clasts protolith; a second generation, in the matrix, is fine to medium grained, synkinematic, and finally youngest postkinematic generation are represented by fine flakes randomly oriented, which cut the earlier genertations. An anastoming cofiguration of biotite and muscovite around large garnet porphyroblasts indicates that the formation of the dominant schistosity postdated garnet growth.

Biotite and muscovite also occur as inclusions in garnet and staurolite porphyroblasts. Biotite is usually replaced with chlorite and fine grained Fe-oxides.

Table 1. Mineral assemblages and modal composition of the mica-schists from the Crni Vrh and Resavski Humovi

Crni Vrh	**Resavski Humovi**
Qz(13%) + Ms(44%) + Bi(11%) + Gt(18%) + Pl(3%) + Kf + St(10%) + Tour + Chl + Ru + Ilm	Qz(20%) + Ms(41%) + Bi(13%) + Gt(16%) + St(5%) + Ky(2%) + Pl(2%) + Kf + Tour + Ru + Ilm

Garnet shows various textures. It occur as subhedral to anhedral porphyroblasts (Fig. 2; Fig. 3) from 0.2 to 10 mm in size, sometimes partially replaced by aggregates of chlorite and biotite. Garnet usually contains sigmoidal to spiral inclusion of quartz, micas and ilmenite, suggesting a syncinematic crystallization or intertectonic growth over preexisting crenulation cleavage. Some garnets contain inclusions only in their interior part. Most garnets are oriented parallel to the dominant foliation. Small crystals of garnet occur in strings along foliation planes in many samples which suggests a pre to syn-kinematic crystallization. Some garnets are undeformed and clearly post-date penetrative deformation.

Staurolite in mica-schist from the Crni Vrh occurs in impressive size porphyroblasts (up to 10 cm in diameter) and contain inclusions of garnet, micas (mainly biotite) quartz and ilmenite which locally comprise 10% or more of the porphyroblasts.

Quartz exhibit undulatory extinction and occurs as an interpenetrative mosaic of equal grains, up to 1 mm in size that define ribbons parallel to foliation. This mineral is abundant both as matrix and inclusions in garnet. In the ribbons quartz sometimes displays coarser grain size, straight grain boundaries and triple junctions that indicate grain growth processes driven by reaction of interfacial free energy. Quartz also occurs as recrystallized grains in the pressure shadows around grains of garnets.

K-feldspar is rare, occurring either as subhedral or anhedral grains in the matrix, usually associated with quartz.

4 CHEMISTRY

The petrographic study of these metamorphic rocks has been supplemented by electron microprobe analysis of their main minerals. Major element analyses were obtained for garnet, staurolite, biotite, muscovite and K-feldspar in the Laboratory of Mineralogy in Hamburg (Germany) and in the Laboratory of Mineralogy, at the Aristotle University of Thessaloniki (Greece). Representative compositional data are available from the authors on request.

About 50 mineral analyses of garnets were carried out and structural formulas were calculated.

Garnets from the Crni Vrh mica-schists contain more spesartine component than garnets from the Resavski humovi, while almandine component shows the opposite tendency. Difference between these garnets is clearly visible in Fig. 4, as well as zonality expressed through the increase of

almandine component from the center to the grain rim. The spesartine component as mentioned above, shows the opposite tendency.

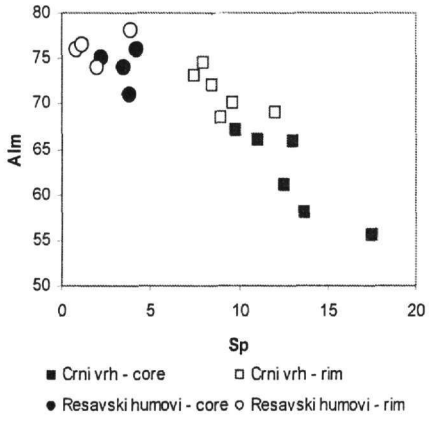


Figure 4. Relation of almandine and spesartine component in garnets

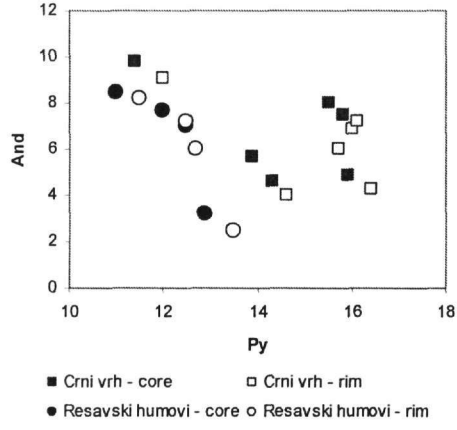


Figure 5. Relation of pyrope and andradite component in garnets

5 X-RAY ANALYSIS

Concerning the chemistry of the analyzed garnets higher values for unit cell parameters (Table 2) have been expected for garnets in mica-schists from Crni Vrh (with more spessartine and lower almandine content) than for those in mica-schists from the Resavski Humovi. However, a completely opposite trend was noted. According to well known fact that garnet unit cell increases from pyrope toward andradite, this anomaly should be attributed to higher pyrope (Fig. 5) and lower andradite content in the former than in the latter one.

Table 2. Unit cell parameters of garnet from investigated mica-schists

Unit cell parameters of garnets from Crni Vrh	**Unit cell parameters of garnets from Resavski Humovi**
a_o= 11.558 (2) Å; Vo=1543.9 (8) Å^3	a_o= 11.571 (2) Å; Vo=1549.3 (7) Å^3
a_o= 11.552 (2) Å; Vo=1541.6 (7) Å^3	a_o= 11.568 (2) Å; Vo=1547.9 (8) Å^3
	a_o= 11.5823 (8) Å; Vo=1553.7 (3) Å^3

6 GEOTHERMOMETRY AND GEOBAROMETRY

Samples for thermobarometry were selected on the basis of petrographic criteria suggesting equilibrium in millimeter scale. Mineral assemblages were compared with petrogenetic grid and chemical compositions of minerals and were used to calculate temperature and pressure using published calibrations of exchange equilibria. Several geothermometers and geobarometers have been used to determine P-T conditions (Fig. 6) during formation and evolution of the investigated mica-schists (Table 3).

Table 3. Calculated temperatures and pressures of the metamorphism of the mica-schists from Crni Vrh and Resavski Humovi on basis of different methods

Methods	Mica-schists from Crni Vrh	Mica-schists from Resavski Humovi
	T (°C)	T (°C)
Ferry and Spear, 1978	577-581	518-528
Hodges and Spear, 1982	603-625	554-564
Perchuk and Lavrentova, 1983	599-610	564-574
Ganguly and Saxena, 1984	583-598	527-567
Indares and Martignole 1985	559-596	512-522
Hynes and Forest, 1988	590-602	544-559
Gessman at. al., 1997	521-539	486-502
	P (kbar)	P (kbar)
Powell and Holand, 1988	6.0-6.2	7.0-7.3

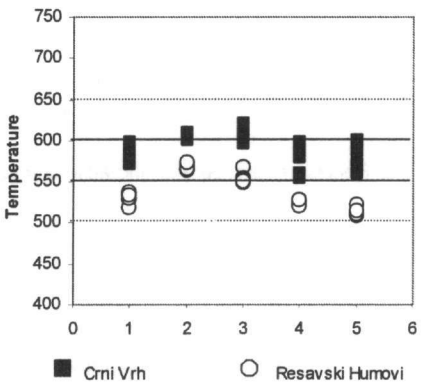


Figure 6. Calculated temperatures of metamorphism of the mica-schists from the Crni Vrh and Resavski Humovi

1-Ferry and Spear, 1978, 2-Perchuk and Lavrentova, 1983, 3-Hodges and Spear, 1982, 4-Ganguly and Saxena, 1984, 5-Indares and Martignole 1985

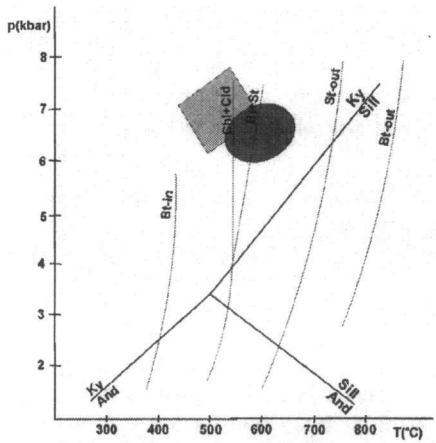


Figure 7. Position of metamorphic assemblages from mica-schist from Crni Vrh (dark gray field) and Resavski Humovi (light gray field)

7 CONCLUSION

Textural relationships and petrogenetically significant mineral assemblages in the investigated rocks imply peak P-T conditions of 6-7 kbar and temperatures ranging from 550-600°C. Calculated P-T conditions agree with the metamorphic conditions and the P-T path deduced through phase equilibria in pelitic systems (Fig. 7).

The protoliths of mica-schists were the equivalent of a sedimentary unit consisting of mudstone, carbonaceous shale, greywackes, perhaps deposited in epicontinental or intracontinental basin.

Metamorphic assemblages and field observations suggest a complex tectonic history. We identify three generations of minerals based on mineral paragenesis, mineral-fabric relationships and disequilibrium assemblages.

REFERENCES

Ferry, J.M. and Spear, F.S., 1978: Experimental calibration of the partitioning of Fe and Mg between biotite and garnet, Contribution to Mineralogy and Petrology, 66, 113-117

Ganguly, J. and Saxena, S.K., 1984: Mixing properties of aluminosilicate garnets: constraints from natural and experimental data, and applications to geothermo-barometry, American Mineralogist, 69, 88-97

Gessmann, C.K., Spiering, B. and Raith, M., 1997: Experimental study of the Fe-Mg exchange between garnet and biotite: Constraints on the mixing behavior and analysis of the cation-exchange mechanisms, American Mineralogist, V 82, 1225-1240

Hodges, K.V. and Spear, F.S., 1982: Geothermometry, geobarometry and Al_2SiO_5 triple point at Mt. Moosilauke, New Hampshire, American Mineralogist, 67, 1118-1134

Hynes, A. and Forest, R.C. 1988: Empirical garnet-muscovite geothermometry in low-grade metapelites, Selwyn Range (Canadian Rockies), Journal of Metamorphic Geology, 6, 297-309

Indares, A. and Martignole, J., 1985: Biotite-garnet geothermometry in granulite facies: the influence of Ti and Al in biotite, American Mineralogist, 70, 272-278

Karamata S. and Krstic B., 1996: Terranes of Serbia and neighbouring area. The formation of the geologic framework of Serbia and adjacent area. Dedicated to Akademik Stevan Karamata. 25-40. Belgrade

Perchuk, L.L. and Lavrentova, I.V., 1983: Experimental investigation on exchange equilibria in the system cordierite-garnet-biotite; In: Kinetics and Equlibria in Mineral Reactions, springer-Verlag, New York, 199-239

Powell, R. and Holland, T.J.B., 1988: An internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: 3. Applications to geobarometry, Worked examples and a computer program. Journal of Metamorphic Geology, 6, 173-204

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

NEW EVIDENCES OF THE LOW-P/HIGH-T PRE-ALPINE METAMORPHISM AND MEDIUM-P ALPINE OVERPRINT OF THE PELAGONIAN ZONE DOCUMENTED IN METAPELITES AND ORTHOGNEISSES FROM THE VORAS MASSIF, MACEDONIA, NORTHERN GREECE

E.Mposkos[1] and A. Krohe[2]

[1]*Department of Geological Sciences, School of Mining and Metallurgical Engineering, National Technical University of Athens, 9 Heroon Polytechniou Str., 15780 Zografou (Athens) Greece, mposkos@metal.ntua.gr*

[2] *University of Muenster, Institute for Mineralogy, Laboratory for Geochronology, Correnstrasse 24, D-48144 Muenster, Germany, krohe@nwz.uni-muenster.de*

ABSTRACT

Pelitic rocks of the pre-Alpine "gneiss series" from the Voras Massif record a polymetamorphic history of three metamorphic events; a first HT event indicated by migmatitization phenomena, a subsequent LP-HT event (andalusite-sillimanite series) at 2.5-3 Kbar and 610-640°C, and a third medium-P event at ~11 Kbar and ~550°C. The LP-HT metamorphism is associated with intrusion of Variscan granitoid plutons in a magmatic arc setting. The medium-P metamorphism records an Alpine event (probably Early Cretaceous) indicated by kyanite, chloritoid, garnet and staurolite formation replacing andalusite and cordierite. The Variscan granitoids and the overlying lithologies of the "schist series" are affected only by the medium-P metamorphism. Granitoids are transformed into phengite orthogneisses having the mineral assemblage phen (Si=3.35-3.47 a.p.f.u.)±Bt-Ab-Kfs-Qtz±Czo±Grt and high-alumina pelites into garnet-chloritoid schists with the mineral assemblage Grt-Ctd-Chl-Ms-Qtz-Rt±Ilm.

The "schist series" which underlies the Late Triassic-Early Jurassic marbles and overlies lithologies of the "gneiss series" and metagranitoids represents protoliths of the Permo-Triassic volcanosedimentary series deposited at the eastern margin of the Pelagonian continental block.

INTRODUCTION

The Pelagonian Zone is composed of several tectonic units. The two lowermost 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 (Kilias and Mountrakis, 1989) displays a more complex tectonometamorphic evolution during pre-Alpine and Alpine times. It comprises pre-Alpine metamorphic and igneous rocks, clastic and volcanic rocks of Permo-Triassic age, platform carbonates of Triassic-Jurassic age, ophiolites obducted in the Late Jurassic-Early Cretaceous, transgressive limestones of Cretaceous age and flysch of Paleocene age.

Granites, orthogneisses and metapelites predominate amongst the pre-Alpine lithologies. Various dating techniques applied to the granites and orthogneisses invariably yielded Carboniferous to Early Permian crystallization ages (e.g. U-Pb and Pb-Pb on zircon, Mountrakis, 1983; Yarwood and Aftalion, 1976; Reischmann et al., 2001; Rb-Sr on muscovite and biotite, Katerinopoulos et al., 1992). Petrological investigation on metapelites from Vernon Massif. eastern Orthrys and northern Euboea (Mposkos et al., 2001, 2003) showed that the Pelagonian pre-Alpine metamorphic rocks suffered low-pressure/high-temperature (LP-HT) metamorphism (andalusite-sillimanite series)

and migmatitization. Subsequent metamorphic events during Alpine times and particularly that of epidote-amphibolite facies by Early Cretaceous (Barton, 1976; Yarwood and Dixon, 1977; Mposkos and Perraki, 2001; Most et al., 2001) erased, almost completely, the pre-Alpine assemblages and textures, making it difficult to discriminate pre-Alpine from Alpine protoliths in most areas of the Pelagonian nappe.

In the northern part of Greek Macedonia the Pelagonian nappe is represented by the Vernon and Voras crystalline Massifs (Fig. 1). In Vernon Massif, which extends to the west of the Voras Massif the pre-Alpine LP-HT metamorphic event, is well documented in metapelitic rocks. In the western part of the Massif andalusite-cordierite gneisses and schists constrain P-T conditions at ~2.5 Kbar, 600-610° C, whereas in the northeastern part of it migmatitic sillimanite-biotite gneisses and garnet-sillimanite-biotite gneisses constrain P-T conditions to >4.5 Kbar/640°C. Alpine overprinting is characterized by P-T metamorphic conditions of 6 Kbar and < 350° C in the western part and ~ 9 Kbar/500-570°C in the northeastern part of the Massif respectively (Mposkos et al., 2001).

In this paper we present field observations and new petrological data from metapelites and orthogneises, from the Voras Massif, indicating, that the Voras Massif underwent a similar pre-Alpine and Alpine tectonometamorphic evolution like that of the Vernon one.

1.1 FIELD OBSERVATION

According to Kilias and Mountrakis (1989), the Voras crystalline Massif forms a huge antiform structure with one side sinking to WSW and the other one to ENE. It comprises pre-Alpine basement rocks and tectonically overlying dolomitic and calcitic marbles having a Triassic-Jurassic sedimentation age. The pre-Alpine basement consists of biotite-orthogneisses in the core overlaid by muscovite gneisses, two mica gneisses and amphibolites. The uppermost series of the pre-Alpine basement (?) comprises garnetiferous mica schists. In the pre-Alpine basement rocks, Kilias and Mountrakis (1989) recognized a pre-Alpine amphibolite facies metamorphism and Alpine overprint of greenschist facies.

During our field observations on a SW-NE section between Agios Athanasios and Skopia area (the Ski center of the Voras mountain), along a 17 km road, we observed that in the pre-Alpine "gneiss series" which overlies the biotite orthogneisses, occur pelitic and quartzofeldspathic migmatites (Fig. 2) overprinted by subsequent penetrative deformation and recrystallization. In less deformed domains, pegmatites, which are also deformed, crosscut the foliation of the migmatites. High-alumina pelitic gneisses that escaped penetrative deformation (as for example at the location 40° 52' 07" N - 21° 46' 58" E), preserve relics of a LP-HT metamorphism documented by the mineral assemblage andalusite + sillimanite + biotite + plagioclase ± muscovite + K-feldspar ± cordierite + quartz + ilmenite. They are overprinted by a medium pressure metamorphism as indicate neoformation of kyanite, garnet, chloritoid, muscovite and chlorite replacing minerals of the LP-HT event.

At the place located at 40°, 53', 43" N - 21°, 48', 26" E, a series of garnet and chloritoid bearing metapelites having the mineral assemblage Grt±Ctd-Chl-Ms-Qtz±Rt±Ilm (abbreviations after Bucher and Frey, 1994) overlie leucocratic orthogneisses. They have a thickness of more that 200 metres and occur extensively in Voras Massif, especially in the Skopia area. Migmatitic textures, crosscutting pegmatites or minerals which could indicate a previous LP-HT metamorphic event like that observed in the underlying gneisses are not observed. These observations suggest that the garnet-chloritoid bearing metapelites represent a metasedimentary series, originated from Alpine protoliths.

1.2 PETROGRAPHY AND MINERAL CHEMISTRY

A: Chlorite-chloritoid schists, garnet-chlorite schists and garnet-chlorite-chloritoid schists.

The chlorite-chloritoid schists, garnet-chlorite schists and garnet-chlorite-chloritoid schists are represented by the mineral assemblage: chlorite ± garnet – white K-mica ± chloritoid – quartz ± rutile ± ilmenite. Dependent on the bulk rock composition garnet and chloritoid can be major or minor mineralogical components, or they can be absent from the rock.

Two major deformation phases led to the formation of two foliations (S1, S2). The second one dominates macroscopically. The first foliation is imprinted by parallel development of muscovite and

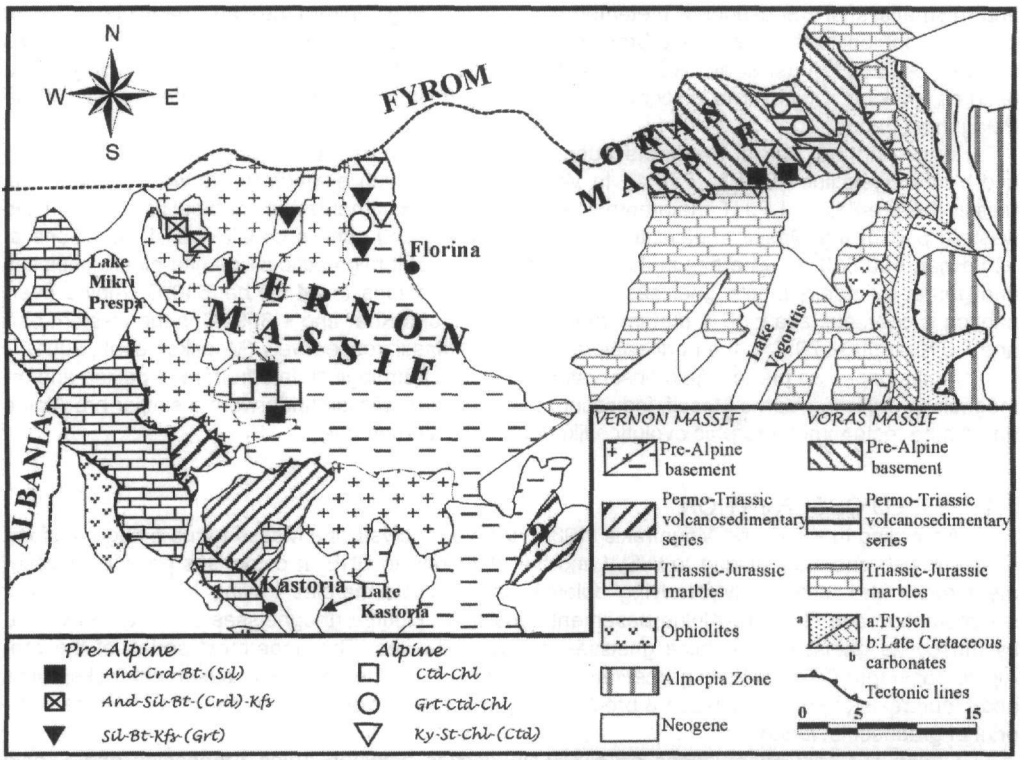


Fig. 1: Simplified geological map of the Voras and Vernon Massifs (after Kilias and Mountrakis, 1989, and Avgerinas et al. 2003, modified).

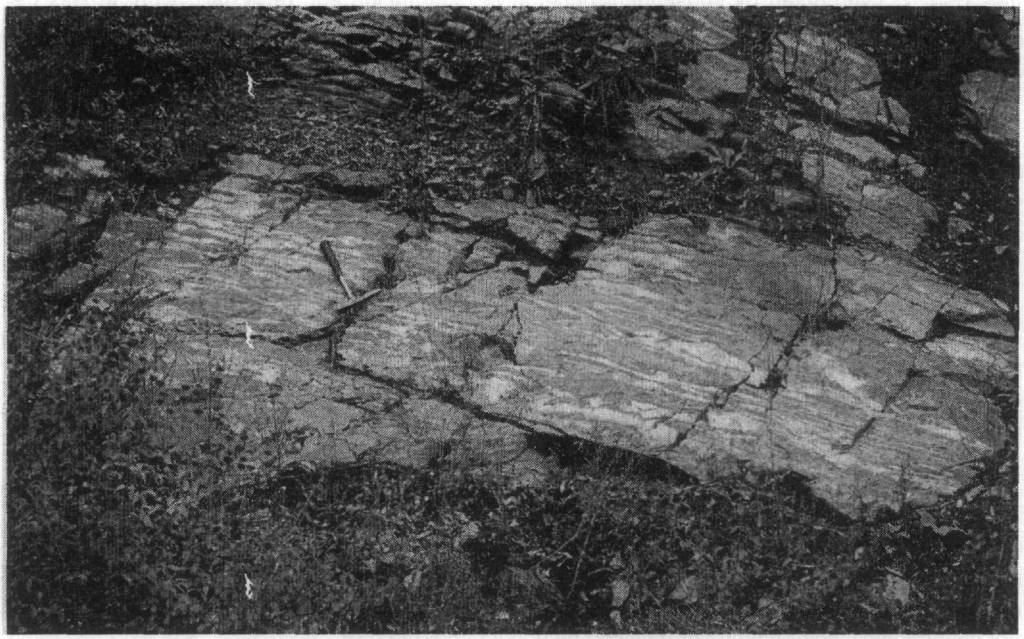


Fig. 2: Migmatitic gneiss intensely deformed in a post migmatitic stage. "Gneiss series". Location of outcrop 40° 52' 07" N, 21° 46' 58" E.

chlorite flakes and chloritoid laths (S1), while the second one (D2) folds isoclinally S1. A third deformation phase is characterized by crenulation cleavage, especially in bands rich in white-K mica. In quartz rich bands (alternating with mica-rich bands) quartz grains are isometric and polygonal indicating that a static recrystallization followed the deformation.

Garnet appears as porphyroblasts, containing inclusions of quartz, rutile, ilmenite and chloritoid. Chloritoid inclusions in garnet show corroded edges indicating garnet growth at the expense of chloritoid according to the prograde reaction Ctd+Chl+Qtz → Grt+W. Garnet is almandine rich having the composition $Alm_{0.61-0.77}Grs_{0.1-0.2}Prp_{0.05-0.1}Sps_{0.03-0.14}$ It usually shows compositional zoning with increasing FeO and MgO and decreasing CaO and MnO from the core to the rim (Table 1).

Chloritoid is a common phase in the most studied samples, and usually contains inclusions of rutile. It is commonly included in garnet and ilmenite. Chloritoid is iron rich with Mg# [Mg/(Mg+Fe)] ranging from 0.15 to 0.18. The highest values are observed in the matrix chloritoid and the lowest ones in chloritoid inclusions in garnet (Table 1), an observation which is in accordance to the above mentioned chloritoid consuming and garnet forming bivariant reaction.

White K-mica is phengite and less phengitic muscovite (Table 1). The presence of phengite and less phengitic muscovite, indicated by the wide range of Si values from 3.13 to 3.37 atoms per formula unit (a.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 are formed during decompression.

The titaniferous phases are ilmenite or rutile and ilmenite in garnet bearing rocks and only rutile in those where garnet is absent. Ilmenite contains inclusions of chloritoid and rutile, while chloritoid contains only rutile inclusions. Rutile and ilmenite occur also as inclusions in garnet. If both phases are included in the same garnet, rutile is commonly included in the core and ilmenite in the outer part of the garnet. The described textural relations indicate that ilmenite coexist with garnet and is formed according to the reaction Chl+Rt → Grt+Ilm+W.

Table 1: Representative mineral compositions from metapelites of the "schist series" and orthogneisses, (Voras massif)

	Garnet - Chloritoid - Schist								Orthogneiss		
	Garnet		Chloritoid			Chlorite	White K-Mica		Phengite		Biotite
	core	rim	i-Grt_c	i-Grt_r	matrix	matrix			1	2	
SiO_2	37.31	37.49	24.81	24.77	25.09	24.60	47.70	50.90	49.68	51.50	38.03
TiO_2	0.22	-	-	-	-	-	0.33	0.25	0.26	0.15	1.24
Al_2O_3	20.70	20.97	39.90	39.93	40.07	22.79	34.61	28.93	26.75	24.91	15.54
FeO_t	27.32	34.63	24.05	23.99	23.84	27.28	1.75	2.54	4.20	4.39	18.54
MnO	6.31	1.26	0.42	0.20	-	-	-	-	-	-	0.59
MgO	1.17	2.48	2.44	2.67	2.97	12.78	1.02	2.62	3.28	3.13	10.78
CaO	6.91	3.79	-	-	-	-	-	-	-	-	0.23
Na_2O	-	-	-	-	-	-	1.53	0.72	0.26	0.15	0.20
K_2O	-	-	-	-	-	-	9.33	9.80	11.26	11.37	9.12
Total	99.94	100.62	91.62	91.56	91.97	87.45	96.27	95.06	95.69	95.6	94.27
Cations/O			(12)			(14)		(11)			
Si	3.01	3.00	2.06	2.06	2.07	2.62	3.13	3.35	3.35	3.47	2.91
Ti	0.01	-	-	-	-	-	0.02	0.01	0.01	0.01	0.07
Al	1.97	1.98	3.91	3.91	3.90	2.86	2.68	2.27	2.13	1.98	1.40
Fe	1.84	2.32	1.67	1.67	1.65	2.43	0.10	0.14	0.24	0.25	1.19
Mn	0.43	0.09	0.03	0.01	-	-	-	-	-	-	0.04
Mg	0.14	0.30	0.30	0.33	0.36	2.03	0.10	0.26	0.33	0.32	1.23
Ca	0.60	0.32	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02
Na	-	-	-	-	-	-	0.19	0.09	0.03	0.02	0.03
K	-	-	-	-	-	-	0.78	0.83	0.97	0.98	0.89
Mg#	0.07	0.11	0.15	0.165	0.18	0.46	0.50	0.65			

Mg# [Mg/(Mg+Fe)], i-Grt_c = inclusion in garnet core, i-Grt_r = inclusion in garnet rim.

B: Orthogneisses

In the Voras Massif orthogneisses are the dominant rock types. Depending on the grade of deformation, they occur either as plate gneisses, or as augen gneisses. They are mainly composed of phengite-biotite-albite-microcline-quartz ± clinozoisite. Garnet, titanite and apatite are present as subordinate phases.

Orthogneisses have the appropriate mineral assemblage to apply the phengite geobarometer (Massonne and Schreyer, 1987). In phengites the Si values range from 3.35-3.47 a.p.f.u. Such Si values are common in phengites from orthogneisses from high-pressure metamorphic terranes. Large phengite flakes have a homogeneous composition from the core to the rim, indicating that they have preserved their high pressure composition during exhumation. Representative compositions of phengite are presented in Table 1. Biotite coexisting with phengite has a homogeneous composition with Mg# value ranging from 0.51-0.52.

C: Andalusite - Sillimanite - (cordierite) gneisses and migmatitic - (cordierite) gneisses.

The field observations show that the pre-Alpine granitoids intruded migmatitic metapelites and quartzofeldspathic gneisses, contributing to the LP-HT metamorphism in the surrounding rocks. Relics of this pre-Alpine metamorphic event are preserved in those parts of the "gneiss series" that escaped penetrative deformation during subsequent Alpine deformations and fluid access was limited. These rocks preserve still minerals and textures of the LP-HT metamorphism.

a: Andalusite - sillimanite - (cordierite) gneisses: The pre-Alpine mineral assemblage of these rocks is: Andalusite + sillimanite (+cordierite) + biotite ± muscovite + K-feldspar + plagioclase + quartz + ilmenite. Andalusite usually forms idiomorphic to xenomorphic porphyroblasts, and is rich in ilmenite quartz and biotite inclusions (Fig. 3a). Andalusite and associated biotite show corroded edges (Fig. 3b) and are replaced by cordierite and K-feldspar indicating the prograde reaction And+Bt+Qtz → Crd+Kfs+W. Fibrolitic sillimanite is commonly associated with biotite and K-feldspar. Sillimanite fibres are, like the biotite flakes, oriented parallel to the foliation (Fig. 3c) and seem to be formed at the expense of previous muscovite according to the reaction Ms(ss)+Ab(ss)+Qtz → Sil+Kfs(ss)+W. Since muscovite still occurs in sillimanite and K-feldspar bearing samples, its presence indicates that P-T conditions did not exceed those limited by the reaction Ms+Qtz → Sill+Kfs+W. Sillimanite, if present, overgrows andalusite and in part replaces it (Fig. 3d). Relics of cordierite are very rare. In most studied samples it is totally replaced by sericitic muscovite, chlorite and frequently by chloritoid and staurolite. Also, K-feldspar is completely replaced by sericitic muscovite. The Mg# value in biotite ranges between 0.50 and 0.53. During Alpine overprint it is replaced by muscovite and ilmenite. Pre-Alpine plagioclase is oligoclase with An-content ranging between 13-17%.

A medium pressure Alpine overprint is indicated by kyanite, garnet, chloritoid and staurolite growth replacing pre-Alpine phases. Kyanite occurs in form of thin prismatic, unoriented aggregates that replace pseudomorphically andalusite (Fig. 4a). Chloritoid, also occurs in thin columnar-aggregates in "Garben style" bundles (Fig. 4b), or radiated around garnet, and in association with staurolite pseudomorphically replacing "cordierite" (Fig. 4c). Mg# values in chloritoid range from 0.20 to 0.25 (Table 2) and are higher than those of chloritoid from the garnet-chloritoid-chlorite schists (0.15-0.19), indicating a higher grade of metamorphism which is also supported by the coexistence of staurolite with chloritoid in the overprinted andalusite-sillimanite gneisses. Garnet forms aggregates of idiomorphic crystals containing ilmenite, chloritoid and quartz inclusions. It is usually associated with chloritoid, sericitic muscovite and more rarely chlorite. Garnet is formed replacing pre-Alpine biotite and possibly cordierite, as indicate textural relations, according to the pressure dependent reaction Bt+Crd+Qtz → Grt+Ms+W. Since garnet includes chloritoid it is also possible that garnet thas been formed at the expense of chloritoid according to the prograde water releasing reaction Ctd+Chl+Qtz → Grt+W. Garnet is almandine-rich with a composition: $Alm_{0.65-0.77}Grs_{0.06-0.15}Prp_{0.06-0.11}Sps_{0.06-0.12}$. Zoned garnets show a typical growth zoning with increasing Fe, Mg and decreasing Mn and Ca from the core to the rim (Table 2). The Mg# values range from 0.09-0.10 in the core to 0.10-0.12 in the rim and are slightly higher in comparison to the corresponding Mg# values of the garnet from the garnet-chloritoid-chlorite schists. Staurolite forms aggregates of very small laths in association with muscovite and chlorite (Fig.4d) and chloritoid and quartz, replac-

ing pseudomorphically cordierite (Fig. 4c). The Mg# values in staurolite range between 0.20-0.22. Alpine overprinting led to partial replacement of biotite by chlorite and muscovite, and to almost

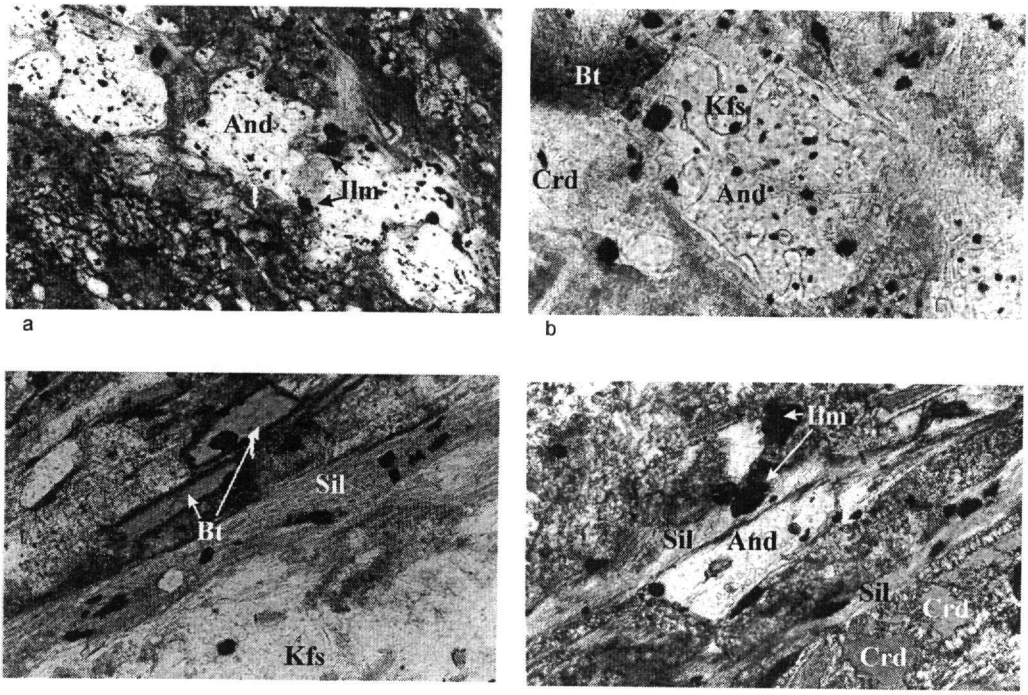
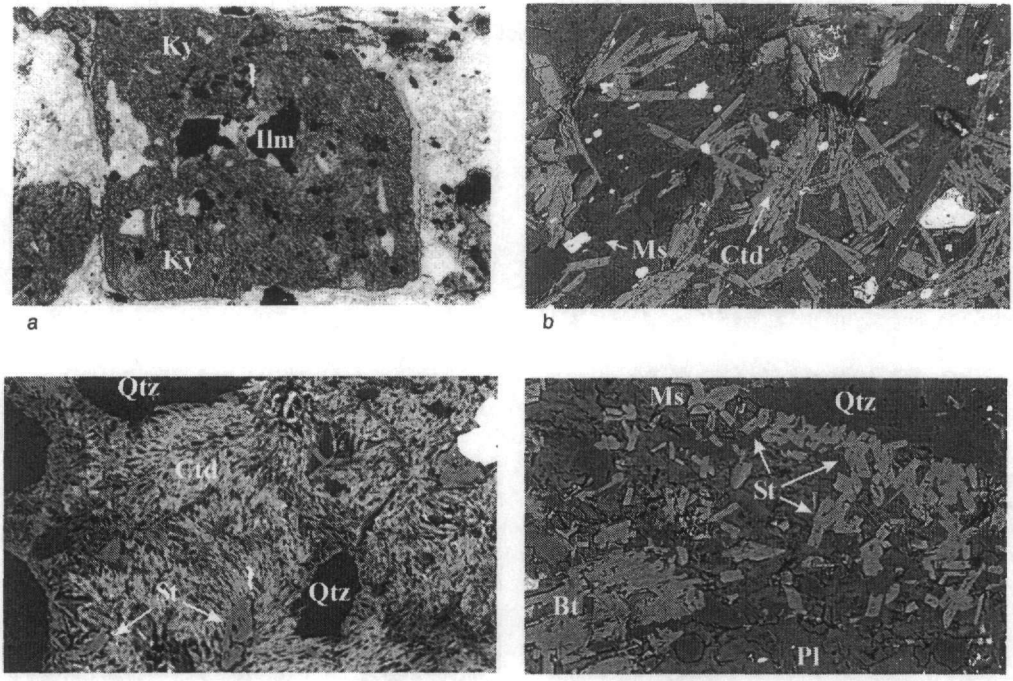


Fig. 3: Andalusite-Sillimanite - (cordierite)- gneisses: Pre-Alpine assemblages:
a: Andalusite porphyroblasts containing inclusions of ilmenite is oriented parallel to the schistosity of the rock. Microphotograph: length 2.5mm: one polar only.
b: Andalusite, with corroded edges is replaced by K-feldspar. And=andalusite, Kfs=K-feldspar, Bi=biotite, Crd=cordierite (altered to sericitic muscovite and chlorite). Microphotograph: length 1mm: one polar only.
c: Fibrolitic sillimanite associated with biotite and K-feldspar: K-feldspar is completely replaced by sericitic muscovite. Note the parallel orientation of the sillimanite fibres and biotite flakes to the foliation of the rock. Microphotograph: length 1.5mm: crossed polars.
d: Fibrolitic sillimanite associated with biotite, cordierite and K-feldspar overgrows andalusite. The K-feldspar is completely replaced by sericitic muscovite. Microphotograph: length 1mm: crossed polars.

completely replacement of K-feldspar by sericitic muscovite and of cordierite by chloritoid, staurolite and chlorite, making thus difficult to recognize the last two minerals of the pre-Alpine assemblage. Alpine muscovite has a higher Si value (3.22) compared, to the pre-Alpine one (3.07-3.08). The presence of paragonite in association with the more phengitic muscovite indicates that during Alpine overprint the retrograde reaction Ab+Sil+W → Pg+Qtz occurred.

b: Migmatitic - (cordierite) gneisses: Alpine overprinting accompanied by penetrative deformation erased almost completely the pre-Alpine mineral assemblages and textures in the migmatitic gneisses. Porphyroclasts of lensoidal aggregates composed of K-feldspar, plagioclase, quartz, and red-brown biotite represent relic minerals of the pre-Alpine migmatite. The Alpine overprint assemblage consists of garnet + chloritoid + chlorite + muscovite + quartz. Garnet coexists in textural relation with chlorite and muscovite. Chloritoid forms aggregates replacing pseudomorphically previous cordierite.



a b

c d

Fig. 4: Andalusite-sillimanite-(cordierite)-gneisses: Alpine overprint.
a: Thin prismatic kyanite aggregates (Ky) replace pseudomorphically idiomorphic andalusite crystal. Black grains are ilmenite inclusions in former andalusite. Microphotograph: length 1.5mm: one polar only.
b: Chloritoid aggregates (Ctd) in "Garben style" bundles. SEM-photograph: length 1mm. (Ms=muscovite)
c: SEM-photograph showing aggregates of staurolite (St), chloritoid and quartz, replacing pseudomorphically cordierite: SEM.
d: Aggregates of staurolite laths associated with Alpine muscovite. SEM-photograph: length 0.7mm. (Bt=pre-Alpine biotite, Pl=pre-Alpine plagioclase)

1.3 P-T CONDITIONS OF METAMORPHISM

a: Pre-Alpine 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.

Migmatitic textures in rocks of the "gneiss series" are evidence of a HT metamorphism, exceeding the minimum P-T conditions indicated by wet melting of granite (Fig. 5, curve 1). The mineral assemblage andalusite-sillimanite-cordierite-biotite-muscovite-K-feldspar-plagioclase-quartz in pelitic rocks of the "gneiss series" is evidence of a LP-HT metamorphic event. The replacement of andalusite and biotite by cordierite and K-feldspar, shown in Fig. 3b, indicates a prograde path of metamorphism with increasing temperature, at temperatures exceeding those indicated by the reaction curve And+Bi+Qtz → Crd+Kf+W (Fig. 5, curve 2). The prograde path is also indicated by partial replacement of andalusite by sillimanite. The high temperature limit lies within, the sillimanite stability field between curves 3 (Ms+Qtz → Sil+Kfs+W) and 4 (Ms_{ss}+Ab_{ss}+Qtz → Sil+Kfs_{ss}+W) in Figure 5 because of the assemblage Sil+Kfs+Pl+Ms+Qtz. This in conjunction with the presence of cordierite and the absence of pre-Alpine garnet (curve 5 in Fig. 5) constrains the peak P-T metamorphic conditions between 2.5 and 3 Kbar and 610-640°C. These P-T conditions are lower than those defining the beginning of granite wet melting. Therefore the migmatitization observed in the gneisses is not related to this metamorphic event, but to a previous one at pressures higher than 3 Kbar.

Table 2: Representative compositions of pre-Alpine and Alpine overprint minerals from high alumina metapelites of the "gneiss series" (Voras Massif).

	pre-Alpine			Alpine						
	Biotite	Musco-vite	Plagio-clase	Garnet		Chlori-toid	Strauro-lite	Chlorite	Musco-vite	Parago-nite
				core	rim					
SiO_2	35.26	46.39	64.14	37.88	36.65	25.21	31.24	26.06	48.62	47.46
TiO_2	1.40	0.34	-	-	-	-	-	-	0.43	-
Al_2O_3	20.27	36.47	22.61	21.33	20.69	40.03	53.07	21.96	32.10	40.56
FeO_t	18.31	0.88	0.20	29.27	33.59	22.24	13.01	23.42	1.80	0.22
MnO	-	-	-	5.35	2.81	-	-	-	-	-
MgO	10.54	0.55	-	1.57	2.65	3.64	1.88	15.57	1.96	-
CaO	-	-	3.78	5.15	2.03	-	-	-	-	0.50
Na_2O	0.36	0.87	10.19	-	-	-	-	-	0.94	7.02
K_2O	8.90	9.83	-	-	-	-	-	-	9.83	0.80
Total	95.04	95.33	100.92	100.55	98.42	91.12	99.20	87.01	95.68	96.56
Cations/O	(11)		(8)		(12)		(23)	(14)	(11)	
Si	2.67	3.07	2.81	3.02	3.00	2.08	4.23	2.73	3.22	2.99
Ti	0.08	0.02	-	-	-	-	-	-	0.02	-
Al	1.81	2.84	1.17	2.01	2.00	3.90	8.46	2.71	2.50	3.01
Fe	1.16	0.05	0.01	1.95	2.30	1.54	1.47	2.05	0.10	0.01
Mn	-	-	-	0.36	0.19	-	-	-	-	-
Mg	1.19	0.05	-	0.19	0.32	0.45	0.38	2.43	0.19	-
Ca	-	-	0.18	0.44	0.18	-	-	-	-	0.03
Na	0.05	0.11	0.87	-	-	-	-	-	0.12	0.86
K	0.86	0.83	-	-	-	-	-	-	0.83	0.06
Mg#	0.51			0.09	0.12	0.23	0.21	0.54		

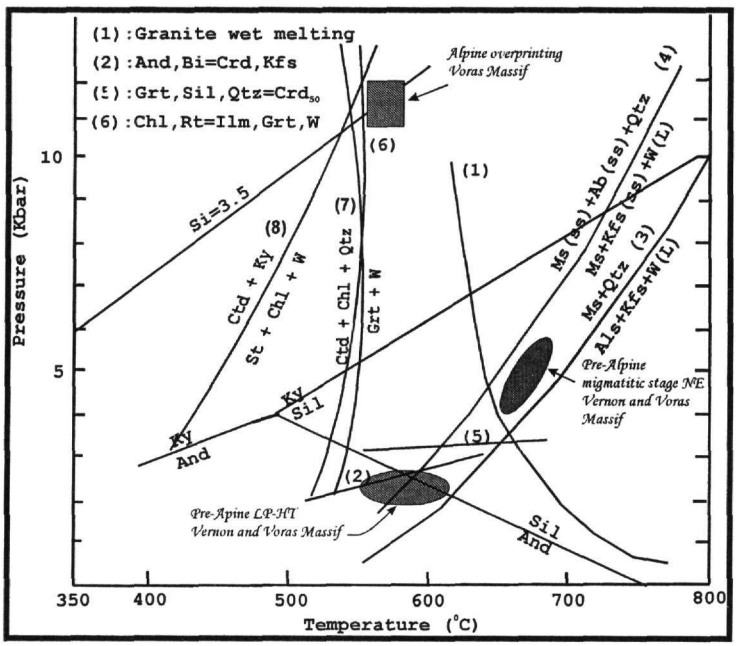


Fig. 5: P-T diagram with reaction curves in a pelitic system, taken from Spear (1995). Isopleth Si=3.5 is from Massonne and Schreyer (1987). Reaction curves 2 and 5 are taken from Mposkos et al., 2001; reaction curves 6, 7 and 8 are calculated with the TWEEQU software (Berman, 1991) using analyzed mineral composition.

b: Alpine metamorphism

The Alpine metamorphism is recorded in the garnet-chloritoid bearing metapelites of the "schists series" and the orthogneisses as a single metamorphic event, and as overprinting one in the migmatitic metapelites of the "gneiss series".

P-T conditions are estimated applying the phengite geobarometer in orthogneisses, and thermodynamic calculations on the mineral assemblages of the high-alumina metapelites for pressure and temperature estimations respectively. The reaction curves Ctd+Chl+Qt → Grt+W, Ctd+Ky (+Qtz) → St+Chl+W and Chl+Rt → Grt+Ilm+W shown in Fig. 5, are calculated with the TWEEQU program (Berman, 1991) using real mineral compositions. The mineral paragenesis garnet-chloritoid-chlorite, which is common in the high-alumina metapelites of the "schist series" and the underlying "gneiss series" limits the metamorphic conditions close to the curve 7. The coexistence of chloritoid with staurolite, kyanite and chlorite in the metapelites of the "gneiss series" limits the metamorphic condition in the "gneiss series" close to the curve 8. The intersection of curves 6, 7 and 8 with the phengite isopleth Si=3.5, constrains the peak P-T conditions at ~ 11 Kbar and 550° C.

2. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The present study has shown that pelitic protoliths of the migmatitic "gneiss series" from the Voras Massif record a polymetamorphic history of three metamorphic events i.e. a first HT event indicated by migmatitization, a subsequent LP-HT event (andalusite-sillimanite series) at 2.5-3 Kbar and 610-640° C, and a third medium pressure metamorphic event indicated by kyanite, chloritoid, garnet and staurolite formation at the expense of andalusite and cordierite. Migmatitization in pelitic gneisses containing garnet and prismatic sillimanite and quartz-feldspar gneisses are widespread in the basement of the Pelagonian nappe indicating a pre-Alpine HT regional metamorphism at P >4.5 Kbar and T~640°C (Mposkos et al., 2001, 2003). The LP-HT metamorphic event which affected the migmatitic gneisses is associated with heat transport from deeper to shallower levels within the crust due to intrusion of Carboniferous granitoid plutons (Avgerinas et al., 2001) in a magmatic arc setting. A similar metamorphic event is recorded in migmatitic metapelites from the Vernon Massive (Mposkos et al., 2001) and is genetically connected also with the intrusion of Carboniferous granitoids. The medium pressure metamorphism is recorded in the Carboniferous granitoids and in garnet-chloritoid schists of the overlying "schist series" as a single metamorphic event. Therefore it must be post-Carboniferous in age. An Alpine tectonometamorphic event, deduced from Cretaceous K-Ar muscovite and biotite cooling ages is recorded by Most at al., (2001) in Voras Massif and in the part of the Pelagonian nappe that extends to the north of Voras Massif within FYROM.

According to Kilias and Mountrakis (1989) and Avgerinas et al. (2001), the "schist series" which underlies the Late Triassic-Early Jurassic marbles and overlies the "gneiss series" represents pre-Alpine lithologies having a common regional tectonometamorphic evolution with those of the "gneiss series". In the geological section Agios Athanasios Skopia area (Voras ski center) the "schist series" overlies leucocratic orthogneisses (visible on the road at the location 40° 53' 43" N, 21° 48' 26" E) and has a thickness >200 m. This series underwent only one metamorphic event i.e. that of the medium pressure, at P-T conditions ~11 Kbar - 550° C indicating that the protoliths of the "schist series" must be post-Carboniferous and pre-Late Triassic in age. The "schist series" in the Voras Massif represents probably the Permo-Triassic volcanosedimentary series, which is well-known in the western Pelagonian margin (Mountrakis et al., 1983).

Pelitic metasediments, indicating Alpine metamorphism at similar P-T conditions to those of the "schist series" from the Voras Massif, occur also in South Vermion mountain (area of Kastania - Nea Santa), an area which represents a southern part of the Pelagonian nappe to that of the Voras. In this area the metapelites occur between underlying orthogneisses and migmatites and overlying Triassic-Jurassic marbles; like the "schist series" of the Voras Massif. They are also interpreted to represent metamorphic rocks of the Permo-Triassic volcanosedimentary series (Mposkos and Perraki, 2001).

The presented petrological data and the field observations indicate that Permo-Triassic clastic sedimentation took place not only on the western margin of the Pelagonian continental block but also on the eastern one. The Early-Cretaceous metamorphism recorded in the eastern part of

Pelagonian zone (Yarwood and Dixon, 1977; Barton, 1976; Mposkos and Perraki, 2001; Most et al., 2001), was more intense and reached P-T conditions of the epidote-amphibolite facies, in contrast to the western part of it, where the P-T conditions reached the lower greenschist facies (Kilias and Mountrakis, 1989).

REFERENCES

Avgerinas, A., Kilias, A., Koroneos, A., Mountrakis, D., Frisch, W. and Dunkl, I., 2001: Cretaceous structural evolution of the Pelagonian crystalline in western Voras Mt. (Macedonia, Northern Greece). *Bull.Geol.Soc. Greece. XXXIV/1*, 129-136.

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., 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 metamorphic 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).

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., Sapountzis, E., Kilias, A., Elefteriadis, G. and Christofidis, G., 1983: Paleogeographic conditions in the western Pelagonian margin in Greece during the initial rifting of the continental area. *Can. J. Earth Sci.*, 20, 1673-1681.

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).

Most, T., Frisch, W., Dunkl, I., Kadosa, B., Boev, B., Avgerinas, A. and Kilias, A., 2001: Geochronological and structural investigations of the northern Pelagonian crystalline zone. Constraints from K-Ar and zircon and apatite fission track dating. *Bull.Geol.Soc. Greece. VXXXIV/1*, 91-95.

Mposkos, E., and Perraki, M., 2001: High pressure Alpine metamorphism of the pelagonian allochton in the Kastania area (southern Vermion), Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece* V XXXIV/3, 939-947.

Mposkos, E., Kostopoulos, D. and Krohe, A., 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. *Bul.Geol.Soc. Greece* V. XXXIV/3, 949-958.

Mposkos, E., Krohe, A. and Perraki, M., 2003: Record of Variscan Low-P/High-T metamorphism in Alpine medium-P rocks of the Pelagonian zone. Greece. *EGS-AGU-EUG Joint Assembly*. Nice, France. Abstract.

Reischmann, T., Kostopoulos, D., Loos, S., Anders, B., Avgerinas, A. and Sklavounos, S., 2001: Late Palaeozoic magmatism in the basement rocks southwest of Mt. Olympos, central Pelagonian zone, Greece: Remnants of a Permo-Carboniferous magmatic arc. *Bull.Geol.Soc. Greece. XXXIV/3*, 985-993.

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. DE France* ., 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. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

EVOLUTION AND ORIGIN OF THE MARONIA PLUTON, THRACE, GREECE

Papadopoulou L.[1], Christofides G.[1], Koroneos A.[1], Bröcker M.[2], Soldatos T.[1] and Eleftheriadis G.[1]

[1] *Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24, Thessaloniki, lambrini@geo.auth.gr*

[2] *Institüt für Mineralogie, Correns Str. 24, 48149 Münster, Germany, brocker@nwz.uni-muenster.de*

ABSTRACT

The Maronia pluton is the youngest of the Tertiary plutons that occurred in Thrace. Three rock groups have been distinguished: a basic, an intermediate and an acid one. Based on geochemical and isotopic characteristics, the basic group probably represents a magma that isotopically equilibrated with the intermediate group at a certain point of its evolution. The evolution of the intermediate group can be described by an assimilation-fractional crystallization process (AFC). The acid group represents crustal melts that are not genetically related to the basic and intermediate groups. The emplacement of the pluton is related to post-collisional extension resulting from the subduction of the African under the European plate. The magma source of the basic and intermediate group is considered to be a LILE- and LREE-enriched subcontinental lithospheric mantle. The acid group has probably derived by the partial melting of crustal rocks and in particular, gneiss.

1 INTRODUCTION

During the Tertiary, the Rhodope Massif and the Circum Rhodope Belt in northeastern Greece have been characterized by intense Tertiary magmatism of calc-alkaline to shoshonitic affinity. In this study published and unpublished data are used in order to determine the evolution history of the Maronia pluton, occurring in the Circum Rhodope Belt, and to define the geotectonic environment and the origin of its parental magma.

2 GEOLOGY

The Circum Rhodope Belt has been considered a Mesozoic cover of the Rhodope Massif. Recent studies (Ricou et al. 1998) reject this concept and accept the existence of two distinct greenschist belts. In the area of Thrace, 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 1998).

The age of the Maronia pluton, based on Rb-Sr whole rock-biotite isochrones, has been determined as Oligocene (29 Ma) and is considered to be the youngest of the Tertiary plutons that intrude Thrace (Del Moro et al. 1988).

3 DESCRIPTION OF THE PLUTON

3.1 Petrography

Northwards and westwards the Maronia pluton intrudes marbles of the metasedimentary series of the Makri unit causing a rather wide zone of contact metamorphism (skarn) (Doryphoros 1990). Eastwards it intrudes a metamorphic sequence of phyllites, greenschists and gneisses of the overlying metavolcanosedimentary series of the same unit (Fig. 1) causing intense thermal metamor-

phism to the surrounding rocks (hornfelses), while southwards the pluton itself is intruded by a small body of porphyritic micro-granite.

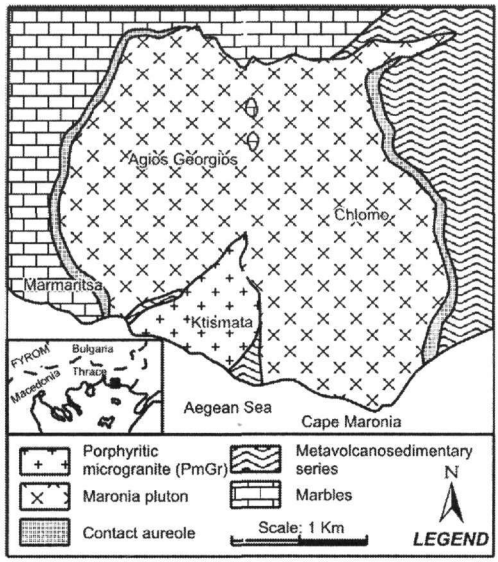


Figure 1. Petrological map of the Maronia pluton.

The petrology and mineralogy of the Maronia pluton have been discussed by Papadopoulou et al. (2001). Here the main rock types and their minerals are described briefly.

Based on the Q'/ANOR classification diagram of Streckeisen & Le Maitre (1979) (Fig. 2), three main rock groups have been distinguished:

a) *The basic group* that consists of gabbro (Gb), b) *the intermediate group* that consists of monzogabbro (Mzg), quartz monzogabbro (QMzg), monzonite (Mz), quartz monzonite (QMz) and mafic microgranular enclaves (MME) of Mzg composition, and c) *the acid group* that consists of granite (Gr) and porphyritic micro-granite (PmGr).

The relationships among the different rock types are not always clear. A few exposures of gabbro are found in the central part of the pluton with no clear relations to the rocks of the intermediate group. The porphyritic micro-granite intrudes both the pluton and the rocks of the metamorphic basement. Granite intrudes and encloses rocks of the intermediate group. In the same group MME are found.

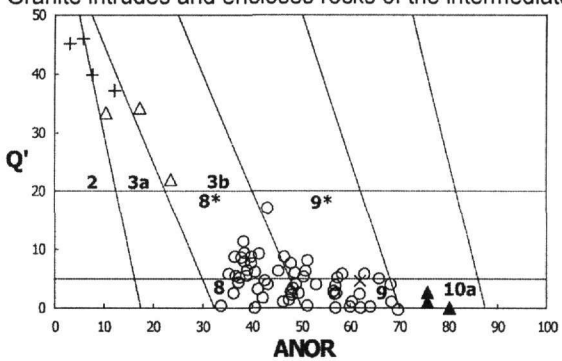


Figure 2. Q'/ANOR classification diagram. ▲ = basic group, o = intermediate group, Δ = acid group (granite), + = acid group (porphyritic micro-granite), ✕ = enclave.

a) *The basic group.* Gb consists mainly of pyroxenes, biotite, plagioclase and Fe-Ti oxides and apatite as accessory minerals. K-feldspar is also present in small amounts while olivine is rare.

b) *The intermediate group.* Mzg shifts to QMzg with an increase of interstitial quartz. Both rock types consist of the same minerals at different proportions, i.e plagioclase, K-feldspar, small amounts of quartz, pyroxenes, biotite, amphibole, Fe-Ti oxides and apatite. The same stands for Mz which grades to QMz with a small increase of interstitial quartz. These rock types consist of plagioclase, K-feldspar, small amounts of quartz, pyroxenes, biotite, amphibole, Fe-Ti oxides, apatite and in some cases titanite, chlorite and sericite. The MME are classified as monzogabbro and consist of plagioclase, K-feldspar, small amounts of quartz, amphibole, biotite and clinopyroxene. Titanite, epidote, apatite and Fe-Ti oxides are found as accessory minerals while actinolite and chlorite appear as alteration products.

c) *The acid group.* Gr appears in the form of dykes containing quartz, K-feldspar, plagioclase, biotite and zircon, rutile, titanite and apatite as accessory minerals. Chlorite, epidote and calcite exist as secondary minerals. PmGr contains phenocrysts of quartz, K-feldspar and a few phenocrysts of plagioclase in a fine-grained groundmass that constitutes of the same minerals. Biotite, epidote, apatite, titanite, zircon and Fe-Ti oxides are also present as accessory minerals.

3.2 Geochemistry

3.2.1 *Major, trace elements and REE*

Representative samples from the plutonic and basement rocks were selected on the basis of their mineralogy, texture, freshness and areal distribution and were analyzed for major, trace elements and REE (Papadopoulou 2003). Average values of each rock type are given in table 1.The REE patterns are shown in figure 3.

Table 1. Average analyses (aver) and standard deviation (std) of each rock type of the Maronia pluton.

	Basic group				Intermediate group						Acid group			
	Gb (3)*		Mzg (20)		Mz (12)		QMzg (10)		QMz (14)		Gr (3)		PmGr (4)	
	aver	std	aver	std	aver	std	aver	std	aver	std	aver	std	aver	std
SiO_2	48.29	1.57	52.02	1.70	54.94	0.81	55.57	2.75	56.98	0.91	70.91	4.48	76.24	2.07
TiO_2	0.99	0.06	0.96	0.09	0.94	0.06	0.88	0.12	0.83	0.07	0.31	0.15	0.23	0.07
Al_2O_3	15.30	1.51	16.20	1.35	15.69	0.69	16.41	0.28	16.14	0.53	14.25	0.34	13.06	1.13
Fe_2O_3	3.82	0.56	3.94	0.86	3.09	0.43	3.29	0.69	3.21	0.43	1.14	0.56	0.56	0.13
FeO	6.08	0.75	4.98	0.89	4.46	0.41	4.48	0.88	3.89	0.37	1.34	0.66	0.65	0.15
MnO	0.17	0.01	0.16	0.02	0.14	0.01	0.15	0.01	0.12	0.01	0.03	0.02	0.11	0.07
MgO	7.69	1.81	5.60	1.05	4.73	0.62	4.21	0.57	3.73	0.57	1.06	0.72	0.25	0.18
CaO	12.28	1.88	9.34	1.28	7.77	1.03	7.29	1.18	6.31	0.72	1.98	1.32	0.53	0.27
Na_2O	1.91	0.53	2.55	0.41	2.74	0.29	2.80	0.20	2.80	0.17	2.60	0.30	2.44	0.40
K_2O	1.61	0.44	2.90	0.53	4.28	0.42	3.46	0.46	4.68	0.31	5.87	0.22	5.36	0.28
P_2O_5	0.74	0.10	0.55	0.12	0.49	0.05	0.43	0.05	0.50	0.11	0.16	0.06	0.05	0.02
LOI	1.14	0.45	0.72	0.39	0.50	0.47	0.70	0.30	0.46	0.27	1.46	0.60	1.52	0.21

(3)*: average of 3 analyses

A genetic relationship between the basic and intermediate group is supported by their geological relationships, mineralogy and their continuous evolutionary trends on Harker diagrams (not shown). On the other hand, although the rocks of the acid group seem to relate genetically to the previous rock groups, the compositional gaps and the subparallel trends observed in certain diagrams as well as the geological relationships do not support any evolutionary relation between this and the other groups (Papadopoulou 2003).

Furthermore, the difference in REE content between Gr and PmGr may indicate a possible non-genetic relationship between these two rock types.

On the AFM diagram (Fig. 4) the Maronia pluton exhibits typical calc-alkaline character. The analyzed samples of the Maronia pluton show high K_2O contents. The rocks of the basic group are classified as high K calc-alkaline and those of the intermediate group as shoshonitic on the diagram of Peccerillo & Taylor (1976) while the rocks of the acid group are classified as ultrapotassic on the diagram of Rickwood (1989) (Fig. 5).

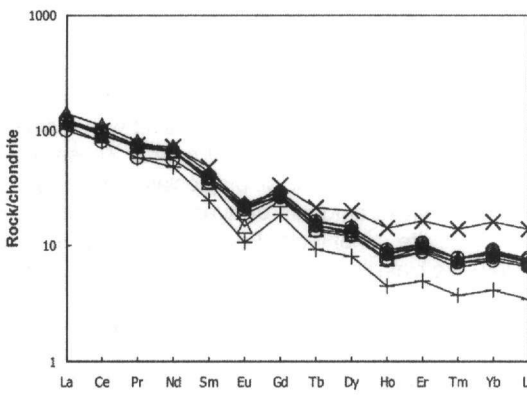


Figure 3. Chondrite-normalised REE patterns selected samples of the Maronia pluton. Normalisation as in figure 2.

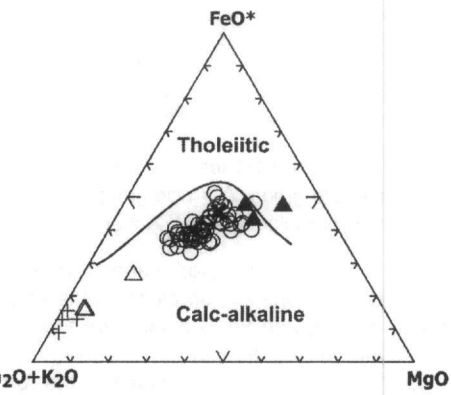


Figure 4. AFM diagram of the Maronia pluton. Symbols factors after Boynton (1984). Symbols as in figure 2.

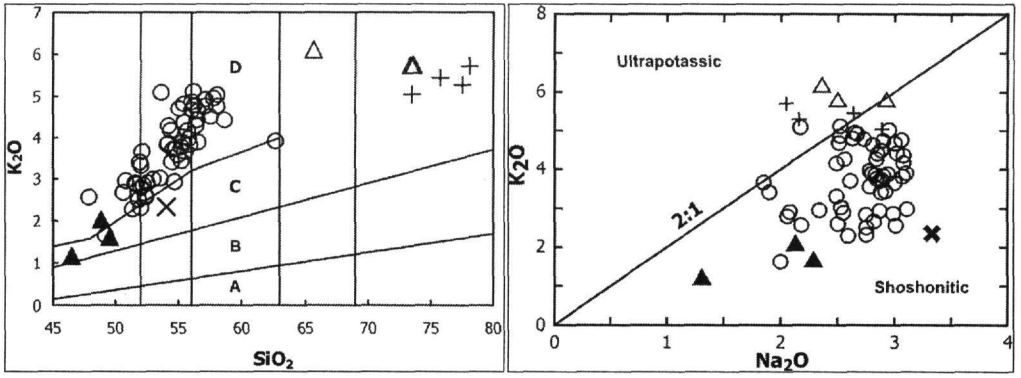


Figure 5. (a) K_2O vs silica diagram (Peccerillo & Taylor 1976). A = Low-K series, B = Calc-alkaline series, C = High-K calc-alkaline series, D = Shoshonite series. (b) K_2O vs Na_2O diagram (Rickwood 1989). Symbols as in figure 2.

3.2.2 *Isotopic data*

Representative whole rock samples were analyzed for Sr, O (cf. Papadopoulou et al. 2001) and Nd isotopes (Tab. 2).

Table 2. Isotopic analyses Sm-Nd of representative rock samples of the Maronia pluton.

Sample	Group	Sm (ppm)	Nd (ppm)	$^{147}Sm/^{144}Nd$	$^{143}Nd/^{144}Nd$	2σ	$(^{143}Nd/^{144}Nd)_o$ T = 29 Ma	ε^t_{Nd}
MP-9A	Intermediate	9.52	44.43	0.129551	0.512611	0.000032	0.512586	-3.27
MP-81	Intermediate	7.98	40.07	0.120391	0.512459	0.000027	0.512436	0.29
MP-14	Intermediate	8.62	48.96	0.106475	0.512424	0.000043	0.512404	-2.64
MP-62	Intermediate	7.06	36.41	0.117246	0.512514	0.000023	0.512492	-3.44
MP-74	Intermediate	7.09	36.85	0.116252	0.512501	0.000051	0.512479	-1.56
MP-98	Intermediate	6.79	34.24	0.119796	0.512418	0.000054	0.512395	-1.81
MP-90	Acid	6.6	38.16	0.104552	0.512442	0.000042	0.512422	-2.92
MR-6	Acid	4.35	24.54	0.107227	0.512477	0.000050	0.512457	-2.24
MT-7	Basement	7.54	52.69	0.086512	0.512289	0.000044	0.512273	-5.83

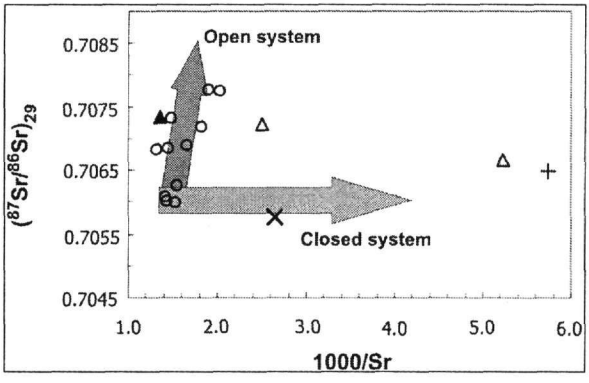


Figure 6. $(^{87}Sr/^{86}Sr)_o$ vs SiO_2 variation diagram. Symbols as in figure 2.

Accepting an emplacement age of 29 Ma for the plutonite (Del Moro et al. 1988, Papadopoulou et al. 2001) the 29 Ma-based Sr initial isotopic ratios of the analyzed samples increase with 1000/Sr (Fig. 6). The Nd initial isotopic ratios, based on the 29 Ma emplacement age of the pluton, are plotted against SiO_2 (Fig 7). As shown, the enclave has the highest Nd initial isotopic ratio while the rocks of the intermediate and acid group have lower values ranging from 0.51239 to 0.51249. 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 8).

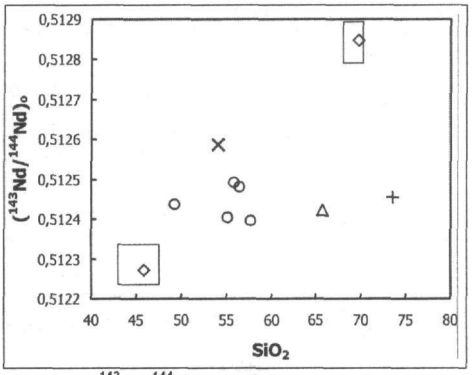


Figure 7. $(^{143}Nd/^{144}Nd)_o$ vs SiO_2 variation diagram. Symbols as in figure 2.

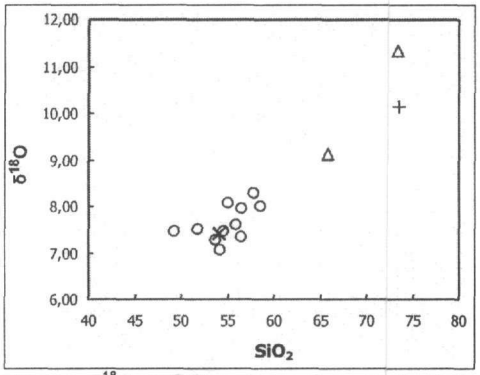


Figure 8. $\delta^{18}O$ vs SiO_2 variation diagram. Symbols as in figure 2.

4 EVOLUTION

In the diagram $(^{87}Sr/^{86}Sr)_o$ vs 1000/Sr (Fig. 6), the members of the acid group have lower Sr initial isotopic values than the more evolved members of the intermediate group. This supports the suggestion that the rocks of the acid group are not genetically related to the rocks of the basic-intermediate group, as observed on certain Harker diagrams.

The monzogabbroic enclave has the lowest Sr and the highest Nd isotopic ratio suggesting that it is the less evolved sample of the plutonic suite. It might represent a separate magma that intruded the pluton at some point of its crystallization history.

The steep trend shown by the basic-intermediate group (Fig. 6) indicates an open-system evolution. Three are the possible evolution processes that account for the Sr initial isotopic variability: a) mixing of magmas (MM), b) assimilation and fractionational crystallization (AFC) and c) mixing and fractionational crystallization (MFC). In the two latter cases, one end member should be a mafic magma with a low initial isotopic ratio. If MFC is the evolution process, then the other end member should be an acid magma with a high isotopic ratio while in the case of AFC, the other end member should be a rock that represents the crust.

What can be seen in figure 6 is that the Gb sample has higher Sr initial isotopic value than the more mafic members of the intermediate group. So, although it is more mafic based on major and trace elements, it cannot represent the mafic end member of the evolution process. Therefore, the rocks of the basic group possibly represent a magma that isotopically equilibrated with the members of the intermediate group at a certain point of their evolvement history.

In order to determine the evolution process among the members of the intermediate group logarithmic diagrams of compatible vs incompatible elements were plotted (Fig. 9).

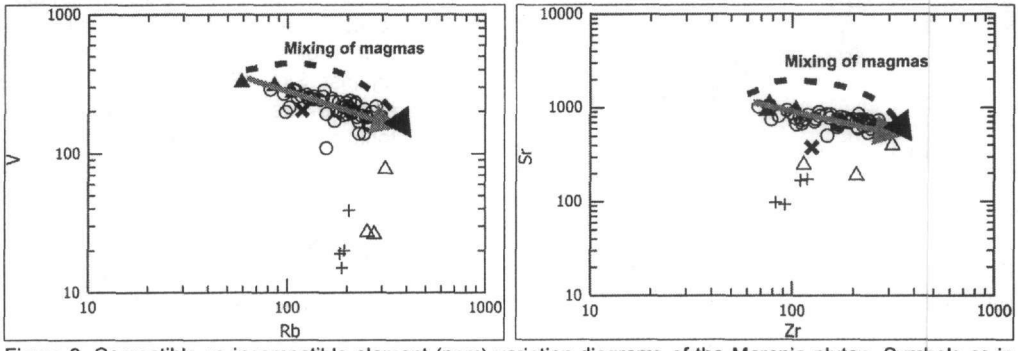


Figure 9. Compatible vs incompatible element (ppm) variation diagrams of the Maronia pluton. Symbols as in figure 2.

According to Visonà & Zanferrari (2000), constancy of incompatible trace element ratios exclude crustal contamination of magmas and provide evidence that fractional crystallization is the dominant evolution process. The same stands for the ratio K/Rb (Davidson et al. 1988, Mohamed et al. 2000). The linear trends observed on these diagrams rule out a simple mixing process between two magmas. As shown in figure 10, the dispersion of the intermediate group is attributed to crustal contamination through an AFC process. As a result, an AFC process is considered more likely to have accounted for the evolution of the intermediate group of the Maronia pluton.

To test the AFC process the trace element abundances of sample MP-62 were used as the initial composition ($C^{o;m}$) along with those of sample MT-7 that was chosen as the assimilant (C_a) in the De Paolo (1981) equation. The latter is a schist from the metamorphic basement and is considered to represent the crust (cf. Mason et al. 1996). The intense increase of Sr isotopic ratio led to the acceptance of a value r = 0.4 while the values of the distribution coefficient (D) and the residual melt (F) were allowed to vary in order to simulate the AFC process. Parameters are given in table 3. The curve drawn in figure 11 represents the crystallization path of the intermediate group during AFC process.

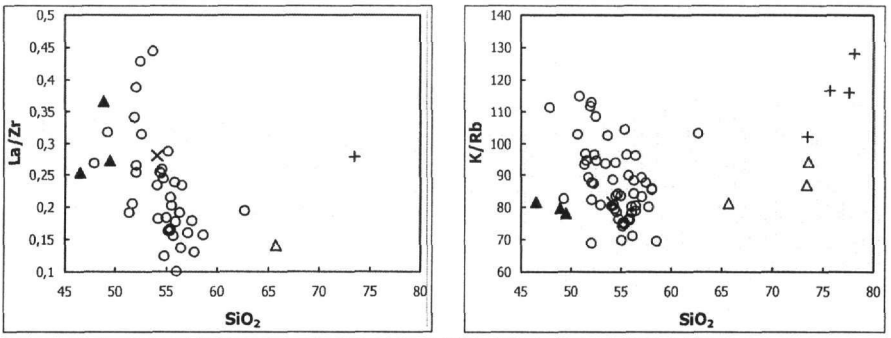


Figure 10. La/Zr and K/Rb ratios plotted against SiO_2. Symbols as in figure 2.

Table 3. Parameters used in AFC calculations based on trace element concentrations.

	V	Rb	Sr	Zr
$C^{o;m}$	259	117	863	100
C_a	230	192	787	354
D	1.3	0.61	1.3	0.82

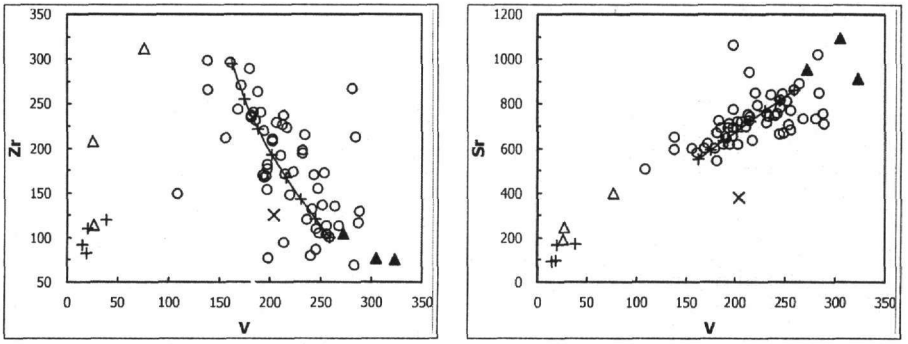


Figure 11. Plots of Zr and Sr vs SiO_2. Curves show the outcome of AFC modelling involving the crystallisation of the intermediate group assimilating schist from the metamorphic basement. Symbols as in figure 2.

Isotopic abundances were also used to simulate the AFC process of the intermediate group. The same samples were chosen as the initial magma and the assimilant (Tab. 4). The theoretical curve in figure 12 represents the AFC process and was drawn for values r = 0.4, D_{Sr} = 1.3, D_{Nd} =

0.1 and F = 1-0.3. In figure 13, sample MP-90, which seems to vary from the rest of the acid group, can result from the intermediate group through an AFC process. The AFC curve was constructed for values r = 0.45, D_{Sr} = 1.85, D_{Nd} = 0.1 and F = 1-0.6. An alternative hypothesis is that this acid member can result through a simple fractional crystallization process from a member of the intermediate group with the same initial Sr isotopic ratio.

Table 4. Parameters used in AFC modelling based on isotopic concentrations.

	Sr	Nd	$(^{87}Sr/^{86}Sr)_o$	$(^{143}Nd/^{144}Nd)_o$
MP-62	699	36.41	0.705998	0.512492
MT-7	775.7	52.69	0.708608	0.512273

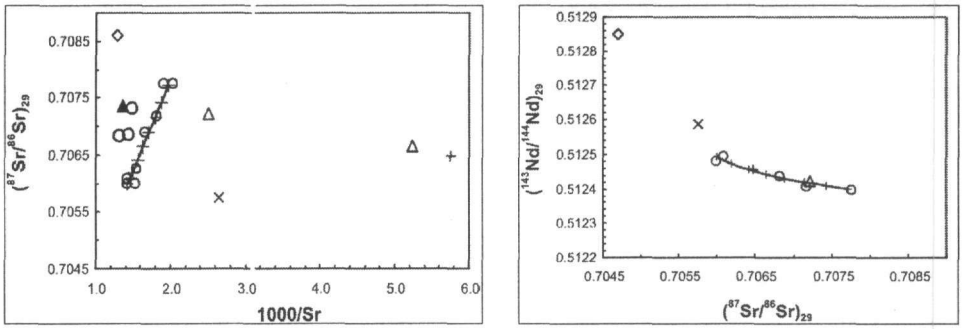


Figure 12. (a) $(^{87}Sr/^{86}Sr)_{29}$ vs 1000/Sr and (b) $(^{143}Nd/^{144}Nd)_{29}$ vs $(^{87}Sr/^{86}Sr)_{29}$. Curves show the outcome of AFC modelling involving the crystallisation of the intermediate group assimilating schist from the metamorphic basement. Symbols as in figure 2, ◇ = metamorphic basement.

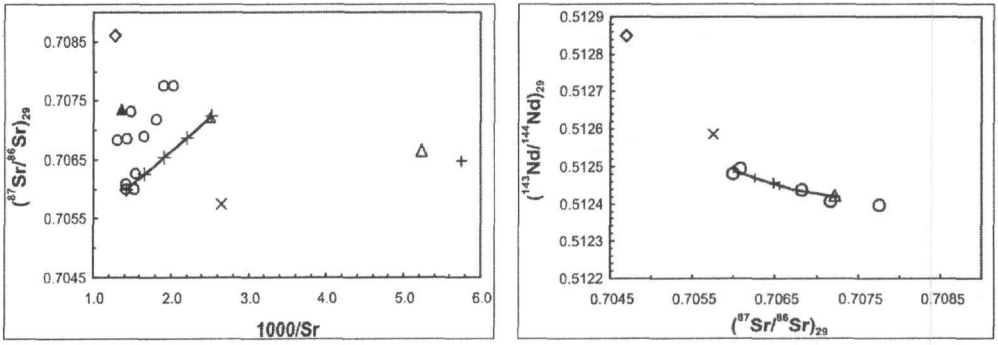


Figure 13. (a) $(^{87}Sr/^{86}Sr)_{29}$ vs 1000/Sr and (b) $(^{143}Nd/^{144}Nd)_{29}$ vs $(^{87}Sr/^{86}Sr)_{29}$. Curves show the outcome of AFC modelling involving the crystallisation of Gr (MP-90) from the intermediate group assimilating schist from the metamorphic basement. Symbols as in figure 2, ◇ = metamorphic basement.

5 GEOTECTONIC ENVIRONMENT

Spider patterns normalized to primitive mantle exhibit Nb and Ti negative anomalies pointing to a subduction related environment (Fig. 14). On the R1-R2 diagram of Batchelor & Bowden (1985) the basic-intermediate groups plot in the fields of pre-plate collision and post-collision uplift while the acid group plots in the syn-collision field (Fig. 15). However, any conclusions regarding the geotectonic setting must be in accordance to the geological history of the broader area (Christofides et al. 1999). In general, potassium-rich igneous activity is a common feature of post-collisional extensional orogens. The magmatic activity that took place in the Rhodope Massif during Lower Oligocene-Upper Miocene is considered to be the result of intensive extension (Pe-Piper et al. 1998, Pe-Piper & Piper 2001). Based on these aspects, the emplacement of the Maronia pluton is related to

post-collisional extension resulting from the underthrusting of the African plate under the European margin.

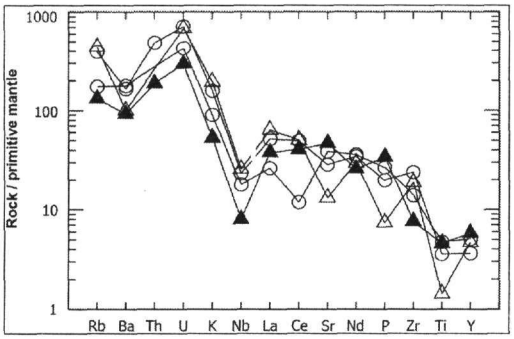


Figure 14. Primitive mantle-normalised trace element diagram of selected samples of the Maronia pluton, normalisation factors after Sun & McDonough (1989). Symbols as in figure 2.

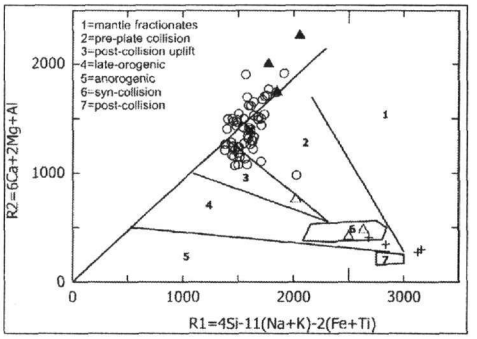


Figure 15. Plot of Maronia samples on the diagram R1-R2 (Batchelor & Bowden 1985). Symbols as in figure 2.

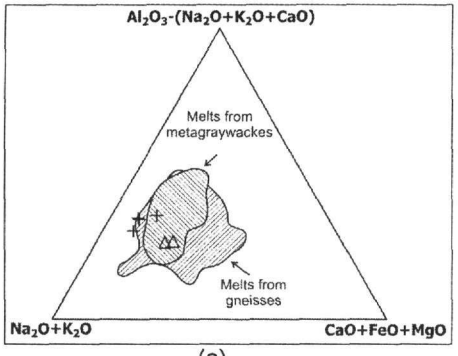
6 ORIGIN

Basic-intermediate group.

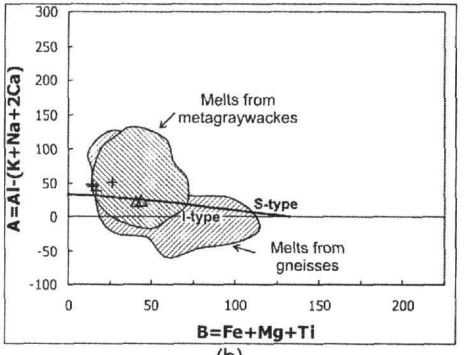
High incompatible element concentrations, enrichment of LREE (Fig. 3) and LILE (Fig. 14), low Nd initial isotopic values and high Sr initial isotopic values suggest either an enriched lithospheric mantle source (De Lima & Nardi 1998, Chen et al. 2002) or derivation from alkaline mafic crustal rocks under large degrees of partial melting (Altherr et al. 2000). Such melts are generally characterized by low Mg# (<44.0) and high Na_2O contents which are features not shown by the Maronia rocks.

Studies that have been conducted in the Aegean region have shown that shoshonitic and calc-alkaline rocks that are emplaced in extensional environments can originate from the partial melting of an enriched hydrous mantle peridotite in the stability field of phlogopite, amphibole and garnet (Christofides et al. 1998, Pe-Piper & Piper 2001). The existence of such a lithospheric mantle enriched in LREE and LILE has been accepted in the North Aegean region by studies of Nd and Pb isotopes (Pe-Piper et al 1998) and is considered as the source of the basic-intermediate group of the Maronia pluton.

Acid group.



(a)



(b)

Figure 16. (a) Plot of the acid group on AFM diagram. (b) Plot of the acid group on the diagram A=Al-(K+Na+2Ca) vs B=Fe+Mg+Ti. Symbols as in figure 2.

The geological relationships, the high SiO_2 content, the compositional gaps observed in certain Harker diagrams and the lower Sr initial isotopic ratios exclude a genetic relationship between this and the basic-intermediate group.

The high $\delta^{18}O$ isotopes suggest a crustal origin for these rocks (Altherr et al. 1998, Altherr & Siebel 2002).

Peraluminous melts with SiO_2 concentrations 68-72 wt.%, similar in composition to the rocks of the acid group can derive from metagraywackes or gneisses, as shown in figure 16. Since metagraywackes are absent from the broader area, gneisses are believed to be potential source rocks of the acid group.

A divergence between the Gr and the PmGr of the acid group, supported by REE patterns (Fig. 3), may be attributed to the formation of the latter at greater depths resulting in the increase of residual garnet reflected by the decrease of HREE.

7 CONCLUSIONS

Three main rock groups have been distinguished for the Maronia pluton: a) the basic, b) the intermediate and c) the acid group. The rocks of the basic group show a high-K, calc-alkaline affinity while those of the intermediate group are characterized as shoshonites. The rocks of the acid group are considered as ultra-potassic.

Field relations, geochemical, and isotopic characteristics of the Maronia pluton indicate a rather composite evolution history. The rocks of the basic group, although more mafic than the other rocks comprising the pluton, show higher Sr isotopic values than the members of the intermediate group. Based on this observation, the basic group probably represents a magma that isotopically equilibrated with the members of the intermediate group at a certain point of their evolution. The evolution of the intermediate group can be described by an assimilation-fractional crystallization process (AFC) supported by theoretical isotopic and trace element modelling. The members of the acid group, with the exception of sample MP-90, possibly represent crustal melts (oxygen isotopic values >10‰) that intruded the pluton. The granite sample MP-90 can result from fractional crystallization of an intermediate rock member or it can represent a separate magma cogenetic with the intermediate group. The mafic microgranular enclave displays the more primitive isotopic characteristics compared to the other Maronia rocks. It possibly represents a magma that intruded the Maronia pluton and crystallized near the emplacement level of the pluton. Rapid cooling prohibited isotopic equilibration between the enclaves and the pluton.

Geochemical characteristics of the Maronia pluton point to a subduction environment and reflect the composition of the magma source. The emplacement of the pluton is related to post-collisional extension resulting from the underthrusting of the African plate under the European margin.

A LILE- and LREE-enriched subcontinental lithospheric mantle is considered as the magma source of the basic and intermediate group.

The acid group probably has derived by the partial melting of crustal rocks and in particular, gneiss. A differentiation among the granite and porphyritic microgranite, supported by geochemical and isotopic signatures, is possibly due to the formation of the latter at greater depths.

REFERENCES

Altherr R., Henjes-Kunst F. Matthews A., Friedrichsen H. & Hansen B.T. 1988. O-Sr isotopic variations in Miocene granitoids from the Aegean: evidence for an origin by combined assimilation and fractional crystallization. Contrib. Mineral. Petrol., 100, 528-541.

Altherr R., Holl A., Hegner E., Langer C. & Kreuzer H. 2000. High-potassium, calc-alkaline I-type plutonism in the European Variscides: northern Vosges (France) and northern Schwarzwald (Germany). Lithos, 50, 51-73.

Altherr R. & Siebel W. 2002. I-type plutonism in a continental back-arc setting: Miocene granitoids and monzonites from the central Aegean Sea, Greece. Contrib. Mineral. Petrol., 143, 397-415.

Batchelor R.A. & Bowden P. (1985). Petrogenetic interpretation of granitoid rock series using multicationic parameters. Chem. Geol., 48, 43-55.

Boynton V.W. (1984). Geochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies. In: Henderson P. (ed.), Rare earth element geochemistry. Elsevier, 63-114.

Chen B., Jahn, B. & Wei C. (2002). Petrogenesis of Mesozoic granitoids in the Dabie UHP complex, Central China: trace element and Nd-Sr isotope evidence. Lithos, 60, 67-88.

Christofides, G., Koroneos, A., Pe-Piper, G., Katirtzoglou, K. & Chatzikirkou, A. (1999). Pre-Tertiary A-Type magmatism in the Serbomacedonian massif (N. Greece): Kerkini granitic complex. Bull. Geol. Soc. Greece, 33, 131-148.

Christofides, G., Soldatos, T., Eleftheriadis, G. & Koroneos, A. (1998). Chemical and isotopic evidence for source contamination and crustal assimilation in the Hellenic Rhodope plutonic rocks. Acta Vulcanologica, 10(2), 305-318.

Davidson, J.P., Ferguson, K.M., Colucci, M.T. & Dungan, M.A. (1988). The origin and evolution of magmas from the San Pedro-Pellado volcanic complex, S. Chile: multicomponent sources and open system evolution. Contrib. Mineral. Petrol., 100, 429-445.

De Lima, E.F. & Nardi, L.V.S. (1998). The Lavras do Sul Shoshonitic Association: implications for the origin and evolution of Neoproterozoic shoshonitic magmatism in southernmost Brazil. J. South Amer. Earth Sci., 11(1), 67-77.

Del Moro, A., Innocenti, F., Kyriakopoulos, C., Manetti, P. & Papadopoulos, P. (1988). Tertiary granitoids from Thrace (Northern Greece): Sr isotopic and petrochemical data. N. Jb. Miner. Abh., 159, 2, 113-135.

DePaolo, D.J. (1981). Trace element and isotope effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallization. Earth Planet Sci. Letters, 53, 189-202.

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. & Kilias A. 1998. Study of metasedimentary formations of Upper Palaeozoic to Mesozoic age, from Nea Makri (Alexandroupolis area), W. Thrace/Greece. Bull. Geol. Soc. Greece, XXXII/3, 79-89 (in Greek with English abstract).

Kouris C. 1980. Geological map of Greece, Mesi-Xilagani sheet, scale 1:50.000. I.G.M.E., Athens.

Mason P.R.D., Downes H., Thirlwall M.F., Seghedi I., Szakács A., Lowry D. & Mattey D. 1996. Crustal assimilation as a major petrogenetic process in the east Carpathian Neogene and Quaternary continental margin arc, Romania. Journal of Petrology, 37(4), 927-959.

Mohamed F.H., Moghazi A.M. & Hassanen M.A. 2000. Geochemistry, petrogenesis and tectonic setting of late Neoproterozoic Dokhan-type volcanic rocks in the Fatira area, eastern Egypt. Int. Journ. Earth Sciences, 88, 764-777.

Papadopoulos P. 1982. Geological map of Greece, Maronia sheet, scale 1:50.000. I.G.M.E., Athens.

Papadopoulou L. 2003. Mineral phase equilibria, crystallization conditions and evolution of the Maronia pluton, Thrace, Greece. Ph.D. thesis, University of Thessaloniki, 342pp (in Greek with English abstract).

Papadopoulou L., Christofides G., Bröcker M., Koroneos A., Soldatos T. & Eleftheriadis G. 2001. Petrology, geochemistry and isotopic characteristics of the shoshonitic plutonic rocks from Maronia area, West Thrace, Greece. Bull. Geol. Soc. Greece, XXXIV/3, 967-976.

Peccerillo A. & Taylor T.S. 1976. Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from Kastamonu area, Northern Turkey. Contrib. Mineral. Petrol., 58, 63-81.

Pe-Piper G. 1998. The nature of Triassic extension-related magmatism in Greece: evidence from Nd and Pb isotope geochemistry. Geol. Mag., 135, 331-348.

Pe-Piper G. & Piper D.J.W. 2001. Late Cenozoic, post-collisional Aegean igneous rocks: Nd, Pb and Sr isotopic constraints on petrogenetic and tectonic models. Geol. Mag., 138(6), 653-668.

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

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, 6, 285-309.

Streckeisen A. & Le Maitre R.W. 1979. A chemical approximation to the modal QAPF classification of the igneous rocks. N. Jb. Min. Abh., 136, 169-206.

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. (ed.), Magmatism in the ocean basins, Geol. Soc. (Spec. Publ.), London, 42, 313-345.

Visonà D. & Zanferrari A. 2000. Some constraints on geochemical features in the Triassic mantle of the easternmost Austroalpine-Southalpine domain: evidence from the Karawanken pluton (Carinthia, Austria). Int. J. Earth Sci., 89, 40-51.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

CHEVRON-TYPE HALITE AND NODULAR ANHYDRITE IN THE TRIASSIC SUBSURFACE EVAPORITES OF THE IONIAN ZONE (WESTERN GREECE)

Pomoni-Papaioannou F.[1], Karakitsios V.[1], Kamberis E.[2] and Marnelis F.[2]

[1] *Department of Geology, University of Athens, Panepistimiopolis, 157 84 Athens, fpomoni@geol.uoa.gr, vkarak@geol.uoa.gr*

[2] *Hellenic Petroleum, 199, Kifissias Ave. 15124 Maroussi, ekamperis@hellenic-petroleum.gr. fmarnelis@hellenic-petroleum.gr*

ABSTRACT

Samples of the Ionian zone (western Greece) subsurface evaporites, obtained from well cores in salt bodies and in depths ranging from 1000 to 3500m, are texturally studied. Layered halite rocks consisting of chevron-type halite crystals represent most of the specimens. Between the chevron –type halite crystals, which are fluid inclusions-rich, clear halite without inclusions has been diagenetically formed by dissolution and precipitation processes. Anhydrite always accompanies the halite rocks as crystals or nodules. No-occurrence of gypsum has been detected. Along halite grain boundaries dolomite crystals occur. Dolomite grew on halite crystal surfaces as an early diagenetic mineral. Some dolomite crystals are clearly derived by replacement of anhydrite crystals. Halite layers are rich in clay and carbonaceous material favoring reducing environment (presence of pyrite crystals).

Chevron-type halite supports accumulation beneath a body of brine, possibly recording annual precipitation cycles. However, its close association with nodular anhydrite cannot exclude the possibility of halite development, in a shallow-water or emergent environment by displacement from capillary brines. Since the studied halite crystals show evidence of mineral replacements and displacement, we suggest an analogous mechanism including accumulation from a standing body of brine and subsequent textural modification in the groundwater zone.

Although, Ionian subsurface evaporites have undergone the above-mentioned diagenetical processes, they still retain their primary textural characteristics. Real brecciation has not been detected in subsurface, except of an *in-situ* pseudo-brecciation. This observation clearly shows that the outcropping evaporite solution-collapse breccias were formed in the realm of meteoric zone, after the Ionian zone orogenesis.

1 INTRODUCTION

The distinction between the evaporite sedimentary models, those relating structures and textures to hydrodynamic and other depositional parameters, and the post-depositional models that relate present mineralogical composition to the physico-chemical diagenetic processes, is a very difficult task. Of major interest are the early diagenetic changes that affect the sediments, which are controlled by the depositional settings. Concerning the depth of water in which evaporite deposits are formed, it is readily recognizable in the case of small, thin evaporite deposits. In contrast, the environment of formation of vast, thick, basin-central evaporites is not easily discernable. The interpretations of the original sedimentary facies are effectuated by detailed study of the sedimentological and petrographical characteristics based on rock textures and structures. However, it has to be seriously taken under consideration, that the primary sedimentary characteristics are commonly obliterated by variable diagenetical factors and are accentuated by the high solubility of evaporites and their susceptibility to flowage under burial conditions.

Early to Middle Triassic evaporites constitute the oldest of the known Ionian zone (western Greece) formations (Fig. 1 and 3). The "subevaporite beds" of the Ionian zone in western Greece do not crop out, neither are they penetrated by boreholes (IGRS-IFP 1966; BP 1971). These boreholes penetrated in some cases more than 3000 m of evaporites, proving the great thickness of the evaporitic series. However, the initial thickness of the evaporitic deposits owes to be lesser, because all the boreholes have been drilled in anticline zones, where diapiric phenomena are intense (Karakitsios 1992). Analogous evaporitic series are known in the Paxos (Preapulian) zone (Fig. 1), where the evaporites are located stratigraphically higher into the Liassic limestones (IGRS-IFP, 1966; BP, 1971), in Italy in the Cargano (Carissimo et al. 1963), in the Tuscan-Umbrian domain (Ciarapica et al. 1987) and in former Yugoslavia. These extensive evaporite deposits suggest that a huge evaporitic basin existed in this entire region. Modern sedimentary environments lack examples of such a great evaporitic basin. Actual evaporites are formed in logoons (e.g. sabkhas of north Africa) or deltas. In the Ionian zone, the evaporite deposits have been affected by complex post-depositional modifications and large-scale evaporite dissolution preventing a satisfactory reconstruction of the environment of deposition. The sedimentological study of outcropping evaporitic material suggests formation by lateral and vertical accretion within a depositional environment analogous to those of the present time, in supratidal flats and lagoons (Pomoni-Papaioannou 1983; 1985; Karakitsios & Pomoni-Papaioannou 1998).

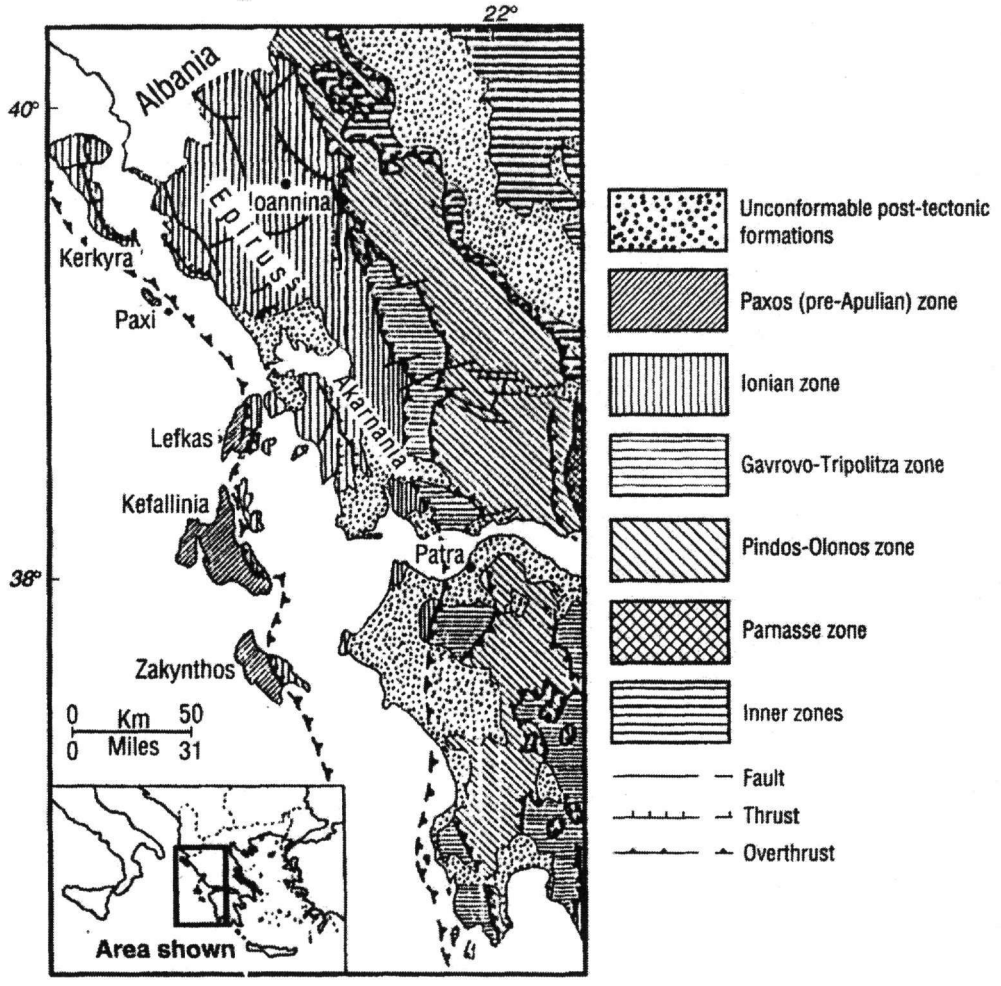


Figure 1. Simplified structural map of western continental Greece (Karakitsios 1995)

In the present paper, evaporite samples, composed of halite and anhydrite, obtained from well cores and cuttings (Parakalamos-1, Delvinaki-1, Filiates-1 Dimitra-1, Peristeri-1, Katakolo-101, -103, Lasteika-1, Achaia-1, and Myrtia-1 wells, Fig. 2), from depths between 1000 and 3500 m. They were texturally studied and new data arosed, concerning both the origin of the salt bodies of the Ionian zone and the diagenetical processes that were responsible for their present appearance at depth. Emphasis has been given in the study of the brecciation process that gave birth to the so-called "Triassic Breccias Formation", aiming to clarify whether it started already in the realm of the early diagenesis or is the result of a post-depositional mechanism mainly related to post orogenic processes.

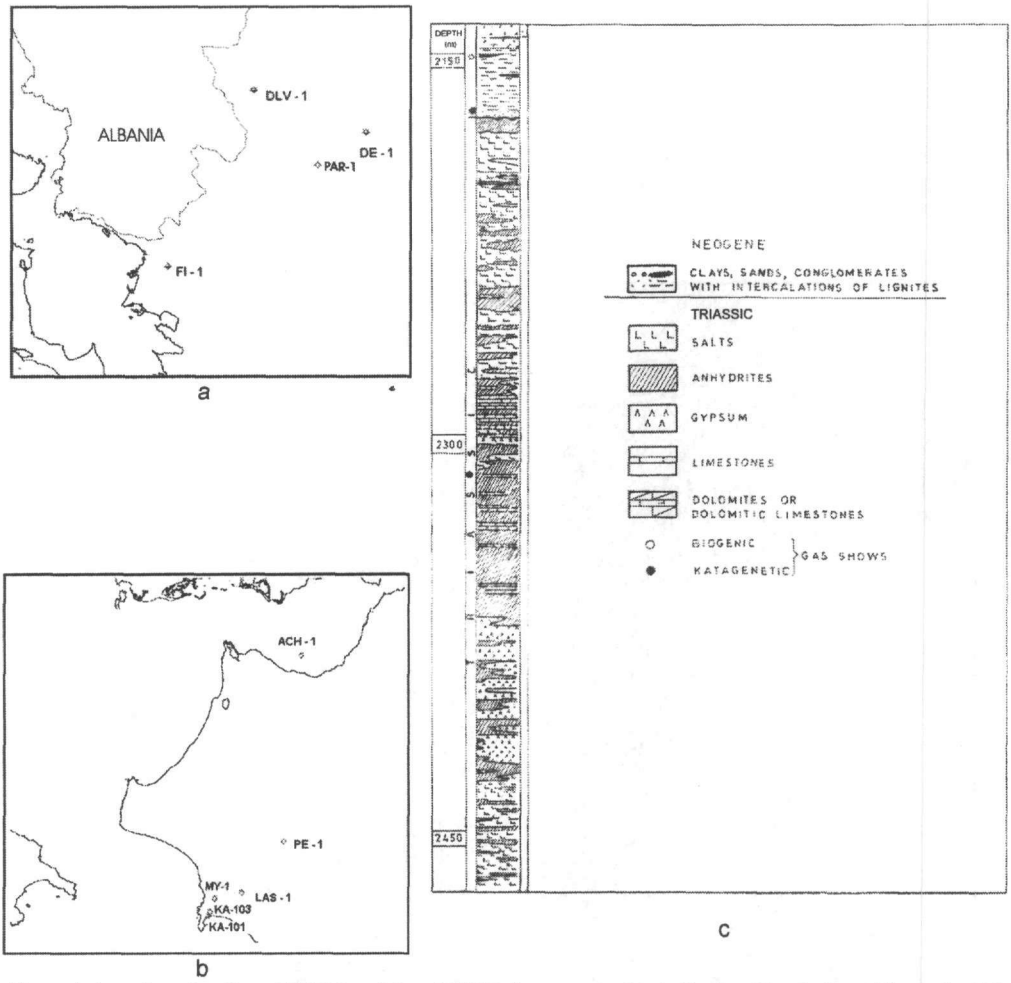


Figure 2. Location of wells in NW Epirus (a) and NW Peloponnesus (b). Indicative lithostratigraphic section (c) of Triassic Evaporites based on Myrtia-1 well (Katakolo region) data.

2 GEOLOGICAL SETTING

The stratigraphy of the Ionian zone exhibits three distinct sequences (Fig. 3).

a) A prerift sequence, which is represented by the early Liassic Pantokrator Limestones. These shallow water limestones overlie early to middle Triassic evaporites through Foustapidima Limestones of Ladinian-Rhetian age.

b) A synrift sequence that began with the deposition of the Siniais Limestones and their lateral equivalent, the Louros Limestones of Pliensbachian age. These formations correspond to the general sinking of the Ionian domain (formation of the Ionian basin), which was followed by an intrabasinal differentiation that separated the initial basin into smaller paleogeographic units presenting, in general, a half-graben geometry. This is recorded in the abruptly changing thickness of the synrift formations, forming prismatic synsedimentary wedges, which, in the deeper part of the half-grabens, include complete Toarcian to Tithonian successions, while in the elevated part of the half-grabens hiatuses and unconformities are located. Deposition was controlled both by structures formed during the extensional tectonic phase (related to the opening of the Neotethys Ocean), and the halokinesis of the Ionian zone evaporitic base.

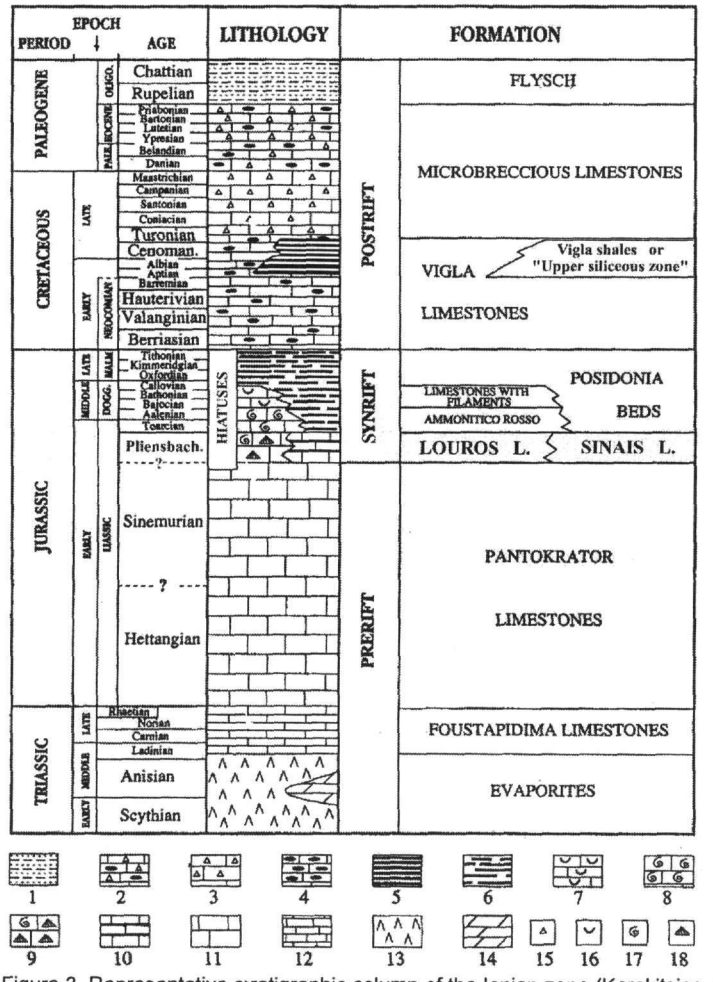


Figure 3. Representative stratigraphic column of the Ionian zone (Karakitsios, 1995). 1. pelites and sandstones; 2. cherty limestone with clastic material; 3. pelagic limestones with clastic material; 4. pelagic cherty limestones, 5. cherty beds with green and red clay, sometimes shaly; 6. pelagic limestones, 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 lamellibranches (filament); 17. ammonite; 18. brachiopod.

c) A postrift sequence is defined by an Early Barriasian breakup that is marked by an unconformity at the base of the Vigla Limestones (over the elevated part of the synrift half grabens). 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. The permanence of differential subsidence during the deposition of the Vigla Limestones as shown by the strong variation in the thickness of this formation, is probably due to the continuation of halokinetic phenomena of the Ionian zone evaporitic base. 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.

The main orogenic movements took place at the end of the Burdigalian (IGRS-IFP, 1966). The Ionian basin evolution constitutes a good example of inversion tectonics of a basin with evaporitic base (Karakitsios 1995).

3 FACIES ANALYSIS

Most specimens are represented by layered halite crystals appearing to be contemporaneously grown from a brine surface. Halite layers are considered being formed by superposition of crusts. The layers are composed of vertically elongate crystals, due to an upward competitive growth. Crystals are characterized by compromise curved boundaries, forming a puzzle texture (Fig. 4). Such a fabric is unlikely to develop by displacement of host sediment. Halite crystals contain abundant fluid (brine) inclusions concentrated in layers parallel to cube faces (100), so that zoning appears as chevron, giving birth to chevron-type halite crystals. Cavities are created by dissolution of preexisted halite, due to under-saturated brines. These cavities have been filled by clear halite. In some cases halite crystals seem to have undergone fracture and redeposition.

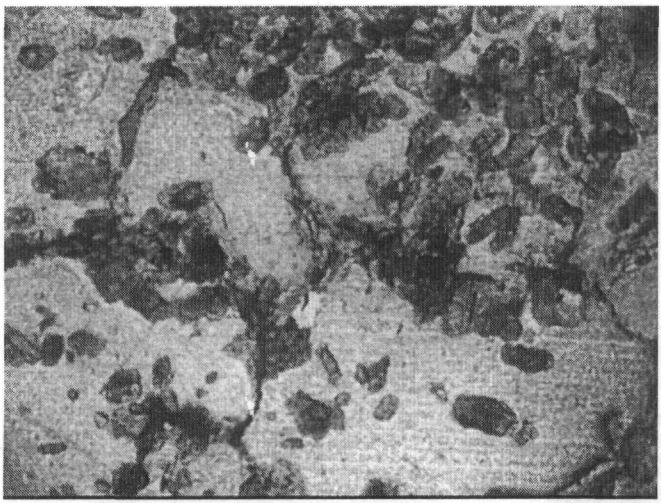


Figure 4. Halite crystals characterized by compromise curved boundaries, forming a puzzle texture. Brownish dolomite crystals occur along halite grain boundaries. Parallel nicols, 1.6 X.

Anhydrite always accompanies the halite crystals occurring as dispersed euhedral to subhedral crystals or as nodules in the form of spherical to ellipsoidal masses (1-5 mm in diameter). Nodules are characterized by mosaic of variable-sized anhedral crystals (Fig. 5), partially or entirely, replaced by dolo-microsparite. Gypsum has been not detected.

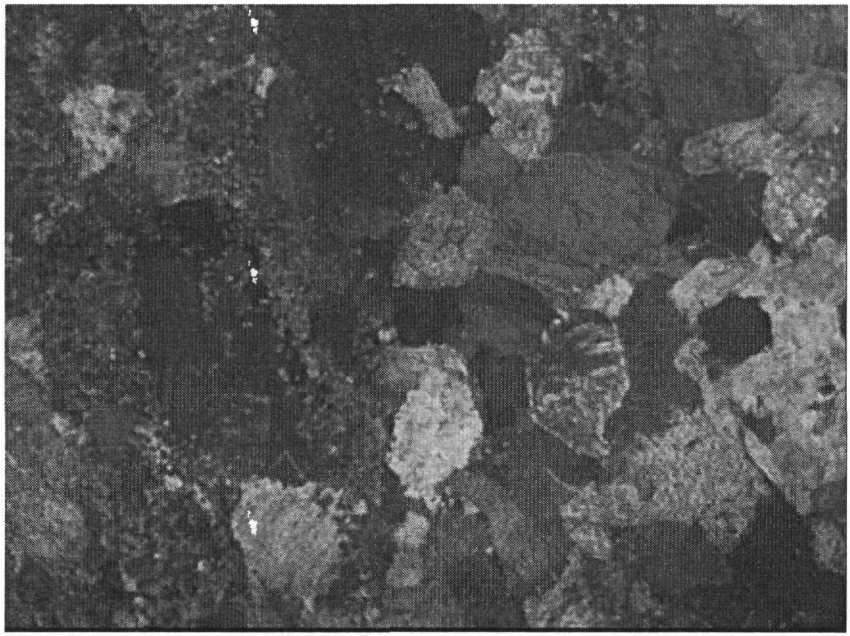


Figure 5. Mosaic consisted of euhedral to subhedral anhydrite crystals. Crossed nicols, 1.6X.

Along halite grain boundaries or sutures, brownish dolomite crystals occur (averaging 30 μm in size), either as non-zoned individual rhombs or clusters of crystals (Fig. 6).



Figure 6. Chevron-like halite crystals developed in zones parallel to cube facies. Note a dolomite pseudomorph after rectangular anhydrite crystal. Parallel nicols, 1.6 X.

Dolomite grows on halite crystal surfaces as an early diagenetic mineral (El Tabakh et al. 2003). Some dolomite crystals are clearly derived by replacement of anhydrite laths or rectangular shaped anhydrite crystals (Fig. 7). Halite layers are rich in clay and carbonaceous material, which favors

the development of reducing environment attested by the presence of euhedral to subhedral pyrite crystals.

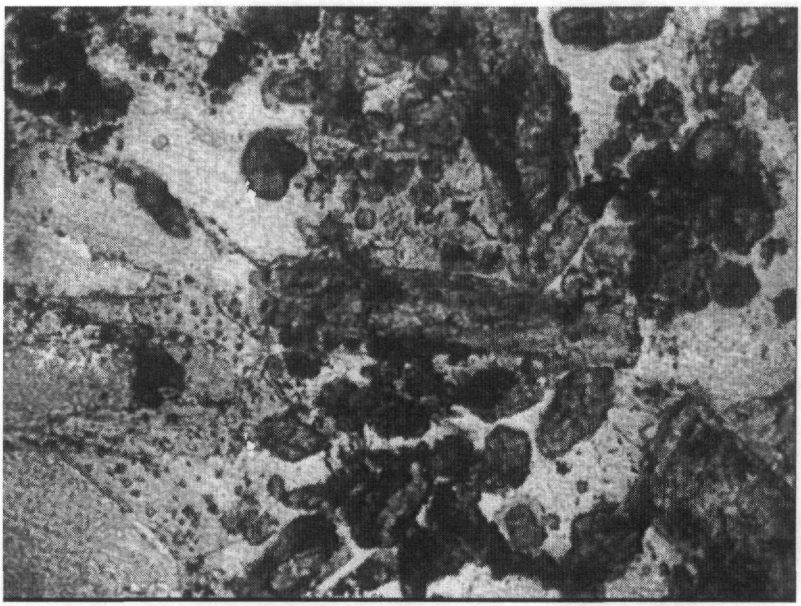


Figure 7. Dolomite pseudomorph after an anhydrite lath. Parallel nicols, 1.6X.

Anhydrite-bearing rocks occur in-between the halite layers. The matrix consists of subhedral to euhedral anhydrite crystals and / or nodules floating in a matrix of smaller-sized anhydrite crystals (Fig. 8). Anhydrite is characterized by high birefringence. Argillaceous matrix is enclosed between the crystals suggesting that both crystals and nodules have been clearly formed by displacement (Fig. 8)

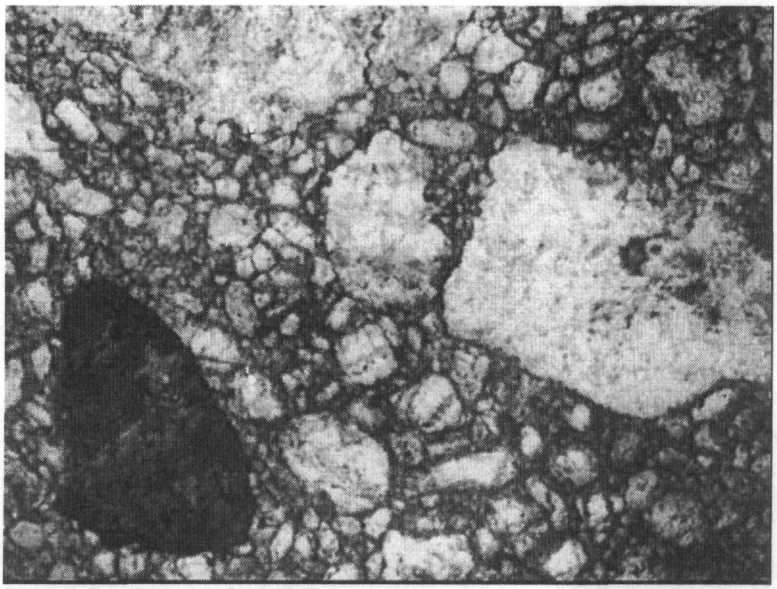


Figure 8. Development of anhydrite nodules and crystals in an argillaceous matrix. Parallel nicols, 1.6 X.

4 DEPOSITIONAL ENVIRONMENT

Layered halite layers of the Ionian zone subsurface evaporites present remarkable similarities with halite crusts observed at the "seasonal layers" of the Middle Devonian Prairie Evaporite Formation of Saskatchevan (Wardlaw & Schwerdtner 1966), and at Recent salt pans (Shearman 1970). In those cases, halite crusts are considered to be formed either by growth on the brine surface or by upward and lateral growth of floor-nucleated crystals, possibly recording annual precipitation. Inclusion-rich zones of halite crystals are formed when brines are over-saturated and consequently growth is rapid. On the contrary, reduced brine concentrations allow inclusion-free halite crystals deposition. Brine reconcentration can only occur by subsequent brine evaporation. Such a process can be achieved only in brines of small volume. Thus the alternation of inclusion-rich and inclusion-poor layers in halite is an indicator of shallow water precipitation.

On the other hand, the anhydrite nodules show clear indices of having been formed by displacement. Thus, the close association of layered halite with nodular anhydrite cannot exclude the possibility of halite development, in an emergent environment by displacement from capillary brines (Shearman 1966; Holliday 1967). Halite displacement has been recorded in the Dead Sea floor. Indication, that halite grew within host sediments by displacement, constitutes the zonal arrangement of the inclusions.

On shallow stable shelves with arid climates and low aeolian sand influx, the seaward progradation of subtidal and intertidal facies, generates broad coastal flats (or sabkhas) that lie just above high tide level and extend between the offshore water body (commonly with coastal lagoons) and regions of arid continental sedimentation. This environment is the consequence of both depositional and diagenetic processes. The most important of the diagenetic processes is the displacive growth of early diagenetic calcium sulphate or halite. Modern cratonic areas, such as the Arabian coasts of Persian Gulf and the coasts of Australia and North Africa, provide the most favorable settings for Recent sabkhas.

Halite deposits may become consolidated early in their history by crystallization and recrystallization processes. Garrett (1970), concluded that in shallow water deposits, much of the salt deposited in the evening redissolves during the day and subsequently recrystallizes, tending to consolidate the deposit.

Taking into consideration all the above data and since the studied halite crystals show evidence of mineral replacement and displacement, an analogous mechanism with that described by Shearman (1970) is suggested: accumulation from a standing body of brine and subsequent textural modification in the groundwater zone. In that case, the achievement of great thickness of the Ionian zone evaporites would require excessively high rates of relative subsidence.

Although, Ionian subsurface evaporites have undergone the above-mentioned diagenetic processes, they still retain their primary textural characteristics. Real brecciation has not been detected in subsurface, except of an *in-situ* pseudo-brecciation, attributed to desiccation in subaerial environment. This observation clearly shows that the outcropping evaporite solution-collapse breccias (Pomoni-Papaioannou 1980; Karakitsios & Pomoni-Papaioannou 1998) were formed in the realm of meteoric zone, after the Ionian zone orogenesis.

5 DISCUSSION

In a previous work (Karakitsios & Pomoni-Papaioannou 1998), based on outcropping material, it was shown that the Triassic subsurface evaporites appear on the surface as evaporite dissolution-collapse breccias. These observations had verified different stages of brecciation, starting from early diagenesis to post-orogenic "carneulisation"(formation of rauhwackes), without knowing the participation degree of each stage. The present work, carried out on subsurface evaporites, showed no real brecciation, except of a minor *in-situ* pseudo-brecciation. Consequently, the outcropping evaporite solution-collapse breccias were formed mainly in the realm of meteoric zone, after the Ionian zone orogenesis. This is in accordance with: a) the halokinesis that took place from Early Jurassic (the synrift sequence indicates that deposition was controlled both by structures formed during the extensional tectonic phase, related to the opening of the Neotethys Ocean, and the halokinesis of the Ionian zone evaporitic base) and b) the diapirism and inversion tectonics of the Ionian basin during orogenesis (Karakitsios 1992; Karakitsios 1995).

6 CONCLUSIONS

- Halite crystals of the Ionian evaporites present remarkable similarities with the "seasonal layers" of Recent halite formations (sabkha type).
- Chevron-type halite supports accumulation beneath a body of brine, possibly recording annual precipitation cycles. However, its close association with nodular anhydrite cannot exclude the possibility of halite development, in a shallow-water or emergent environment by displacement from capillary brines. In that case, the great thickness of the Ionian zone evaporites would require excessively high rates of relative subsidence. Nevertheless, since the studied halite crystals show evidence of mineral replacements and displacement, we suggest a mechanism which includes accumulation from a standing body of brine and subsequent textural modification in the groundwater zone. Although, Ionian subsurface evaporites have undergone the above-mentioned diagenetical processes, they still retain their primary textural characteristics. Real brecciation has not been detected in subsurface, except of an *in-situ* pseudo-brecciation, attributed to desiccation, in subaerial environment. This observation clearly shows that the outcropping evaporite solution-collapse breccias were formed in the realm of meteoric zone, after the Ionian zone orogenesis.

REFERENCES

BP 1971. The geological results of petroleum exploration in western Greece. *Inst. Geol. Subs. Res., 10, 1-73.*

Carissimo L., Agostino O. d', Loddo C. & Pieri M. 1963. Petroleum Exploration by AGIP Mineraria and new geological information in central and southern Italy from the Abruzzi to the Taranto gulf. VI Congres Mondial du Petrole, Frankfurt-am-Main, sect. I, (27).

Ciarapica G., Cirilli S., Passeri L., Trincianti E. & Zaninetti L. 1987. «Anidriti di Burano» et «formation du Monte Cetona» (nouvelle formation), biostratigraphie de deux séries-types du Trias supérieur dans l' Apennin septentrional. Revue Paléobiologie, 6, (2), 341-409.

El Tabakh M., Utha-Aroon C., Warren J.K. & Screiber B.C. 2003. Origin of dolomites in the Cretaceous Maha Sarakham evaporites of the Khorat Plateau, northern Thailand. *Sed. Geol., 3-4, 235-252.*

Garrett, D.E. 1970. The chemistry and origin of potash salts. *In:* Rau, J.L. and Dellwig, L.F., (eds), 3rd Symp. Salt. *Northern Ohio Geol. Soc, 1, 211-222.*

Holliday D.W. 1967. Contribution to discussion of reference Shearman (1966). *Trans. Inst. Min. Metall. (Sect. B: Appl. Earth sci.), 76, B179-180.*

IGRS-IFP 1966. Etude géologique de l'Epire (Grèce nord-occidentale). Paris, Ed. Technip, 1-306.

Karakitsios V. 1992. Ouverture et inversion tectonique du bassin ionien (Epire, Grèce). *Ann. Geol. Pays Hell.* 35, 185-318.

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* 79, 960-980.

Karakitsios V. 2003. Evolution and Petroleum Potential of the Ionian Basin (Northwest Greece). International Conference & Exhibition, *AAPG*, p 47.

Karakitsios V. & Pomoni-Papaioannou F. 1998. Sedimentological study of the Triassic solution-collapse breccias of the Ionian zone (NW Greece). *Carbonates & Evaporites, 13(2), 207-218.*

Pomoni-Papaioannou F. 1980. Genesis-Diagenesis of Triassic Breccia and nodular Gypsum of Epirus. *Miner. & Petrogr. Research, Inst. Geol. & Miner. Exploration, 30p.*

Pomoni-Papaioannou F. 1983. Studiul Petrographic si Sedimentologic al Evaporitelor Triasice din Regiunea Epir. *Teza de Doctorat, Universitatea Bucuresti, 190p., (unpublished).*

Pomoni-Papaioannou F. 1985. The sedimentology and depositional environment of the Triassic dolomite-gypsum facies of western Greece. *6th Eur. Reg. Meet. Int. Ass. Sed., 367-368.*

Shearman D.J. 1966. Origin of marine evaporites by diagenesis. *Trans. Inst. Min. Metall. (Sect. B: Appl. Earth sci., 75, B208-215).*

Shearman D.J. 1970. Recent halite rock, Baja California, Mexico. *Trans Inst. Min. Metall., 79, 155-162.*

Wardlaw N.C. & Schwerdtner W.M. 1966. Halite-anhydrite seasonal layers in Middle Devonian Prairie Evaporite Formation, Saskatchevan, Canada. *Bull. Geol. Soc. Am., 77, 331-342.*

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

COMPARATIVE GEOCHEMICAL STUDY OF THE TRIASSIC TRACHYANDESITES OF GLYKOMILIA AND ALKALI BASALTS FROM THE KOZIAKAS OPHIOLITE MÉLANGE (W. THESSALY): IMPLICATIONS FOR THEIR ORIGIN

Pomonis P., Tsikouras V. and Hatzipanagiotou K.
Section of Earth Materials, Department of Geology, University of Patras, 265 00, Patras, PPomonis@upatras.gr, V.Tsikouras@upatras.gr, K.Hatzipanagiotou@upatras.gr

ABSTRACT

The Triassic Glykomilia trachyandesites of the Koziakas mountain range (western Thessaly) are parts of the oldest volcanic series in continental central Greece. Rock fragments and blocks of pillowed alkali basalts, which are dispersed into the Koziakas ophiolite mélange, display similar subparallel chondrite-normalized trace and rare earth element patterns to the trachyandesites, suggesting cogenetic origin. However, the Glykomilia trachyandesites are more differentiated than the Koziakas alkali basalts, which display a different petrogenetic evolution from the basalts occurring in the Koziakas Ophiolite Unit. REE patterns and discrimination diagram plots reveal significant similarities to Triassic volcanic rocks from the Hellenides, suggesting also a VAB signature for the Glykomilia trachyandesites and a WPB affinity for the alkali basalts. Partial melting of a LILE-enriched hydrous mantle under spreading conditions is suggested to give rise to Glykomilia trachyandesites. This partial melting episode was probably induced by the uplift of an OIB-type mantle plume, which subsequently produced the WPB alkali basalts of the Koziakas ophiolite mélange. The close association of both the Glykomilia trachyandesites and the Koziakas alkali basalts with cherts lead to the hypothesis of eruption in a deep rift basin.

1 INTRODUCTION

In Greece, the oldest volcanic rocks associated with the Alpine orogenesis are of Palaeozoic to Early Mesozoic age. Hercynian (c. 300 Ma) subduction of Palaeotethys at an Andean-type margin (Finger & Streyrer, 1990) was followed by Late Carboniferous, Permian and Triassic continental rifting of northeastern Gondwana, eventually leading to the creation of a mosaic of late Triassic to Jurassic small Red Sea-type ocean basins. The main rifting event took place in early to mid-Triassic times (Mountrakis et al., 1983; Robertson et al., 1991). Upper Scythian and Lower Anisian submarine lavas are usually associated with red limestones and cherts. Volcanic activity in places continued to the late Triassic (Pe-Piper, 1998).

The petrographic and geochemical data reported so far on the Triassic volcanic rocks from different outcrops of both external (Gavrovo-Tripolis and Pindos Units) and intermediate (Western Thessaly, Parnassos, Maliac and Eastern Greece Units) zones of Hellenides, indicate a wide compositional spectrum with rocks ranging from calc-alkaline to transitional alkaline and alkaline (e.g., Ardaens, 1978; Ferrière, 1982; Pe-Piper, 1982, 1983; Pe-Piper and Panagos, 1989; Pe-Piper and Mavronichi, 1990; Magganas et al., 1997; Capedri et al., 1997).

The Triassic volcanic rocks of the Koziakas mountain range (western Thessaly) are parts of the oldest volcanic series, associated with the Alpine orogenesis, in continental central Greece. In this study we attempt a geochemical comparison between Triassic trachyandesites found at the northern part of the Koziakas range and alkali basalts, found into the ophiolitic mélange of the Koziakas ophiolite. Our aim is to investigate their petrogenetic evolutions and the tectonic regime of their origin.

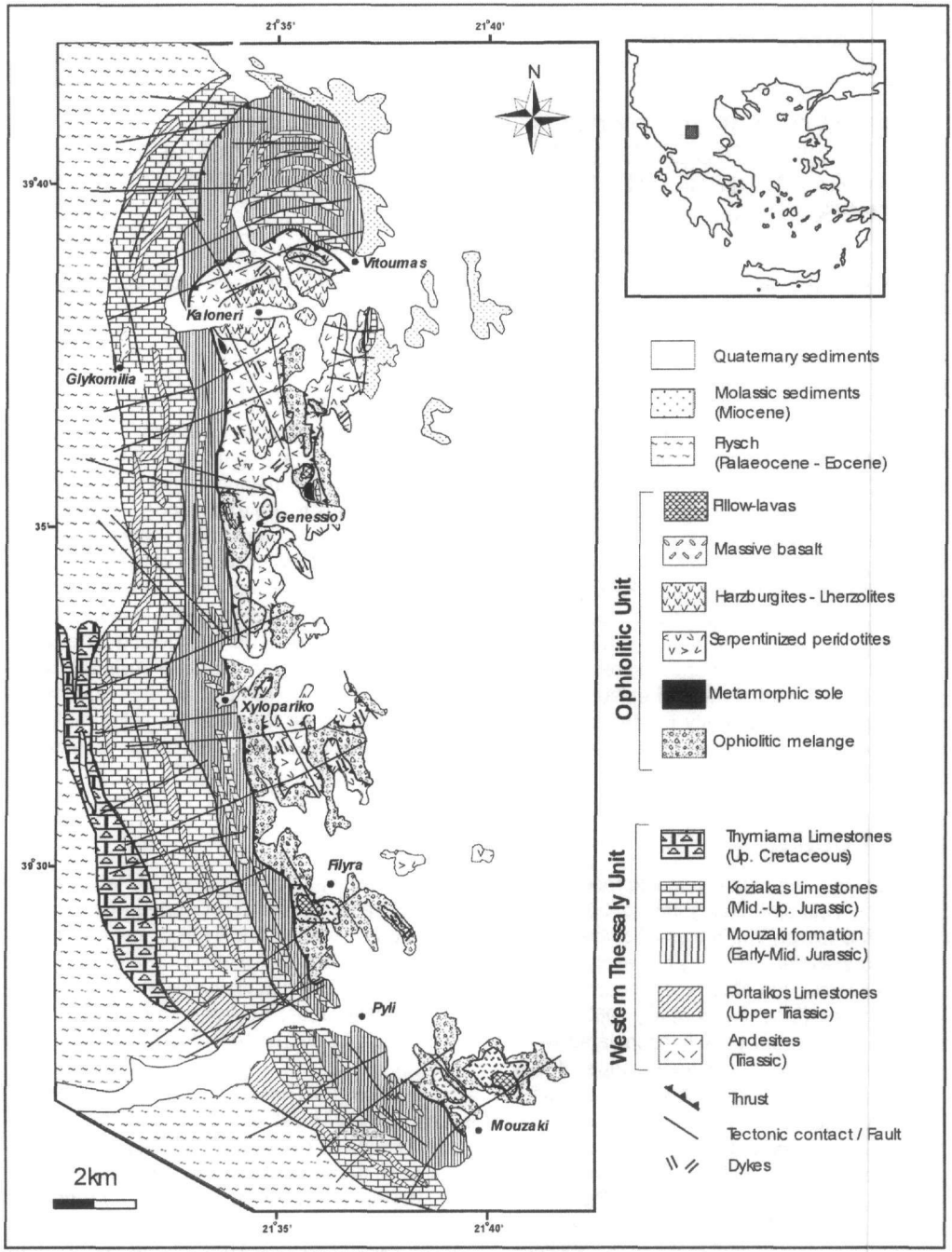


Figure 1. Geological map of the Koziakas ophiolite complex.

2 FIELD OCCURRENCE

The Koziakas ophiolite belongs to the Western Thessaly Unit – W.T.U. (Papanikolaou & Sideris, 1979), a series of sedimentary and volcanic rocks of Upper Triassic – Eocene age. Extensive field-

work in the ophiolitic complex of Koziakas focused on the distribution and mode of development of the ophiolitic rocks and produced a detailed geological map (Fig.1).

The basement of the Koziakas ophiolite is represented by Alpine-type sedimentary rocks of the W.T.U., which occurs in the western part of the Koziakas mountain range. The Portaikos limestones of Upper Triassic age, comprises the lower member of the W.T.U. These rocks are overlain by the Mouzaki formation, which consists of medium-bedded sequences of cherts, siltstones and oolithic limestones of Lower – Middle Jurassic age. The Koziakas limestone formation is composed of oolithic limestones of Middle-Upper Jurassic age. It is tectonically overlain by the Mouzaki formation and locally underlain the Thymiama limestones of Upper Cretaceous age (indicated by the occurrence of microfossils). Finally, both the Koziakas and the Thymiama limestones are thrusted over the upper part of the W.T.U, consisting of Palaeocene-Eocene flysch, which is transitional to the Pindos flysch (Papanikolaou and Sideris, 1979; Lekkas, 1991).

The Koziakas ophiolitic complex is an uncompleted ophiolite unit with an ophiolitic mélange at its base. The ophiolite mélange is thrusted over the W.T.U. while it is also in thrust contact with the overlying ophiolitic unit. It comprises a chaotic, multicoloured mixture of rock-fragments of variable lithology, shape and size in the form of tectonic blocks. These blocks include serpentinites, peridotites, gabbros, dolerites, pillow-lavas, amphibolites, radiolarites, limestones, argillitic schists and sandstones. Small outcrops of sub-ophiolitic metamorphic rocks are thrusted over the ophiolite mélange. They are in tectonic contact with the overlying ophiolitic unit consisting a metamorphic sole. The lower parts of the dismembered ophiolite unit consists of serpentinites, serpentinized peridotites (harzburgites and lherzolites) intruded by gabbroic, rodingitized gabbro and plagiogranitic veins up to 0.5 m width (not shown on the map). Its upper parts include small outcrops of olivine gabbro, dolerites and pillow lavas interlayered with Mn-rich radiolarites (Pomonis, 2003).

The Koziakas alkali basalts were detected into the ophiolitic mélange (Fig.1) only, as dispersed fragments, locally associated with red limestones fragments of Upper Triassic age (Portaikos limestones) and radiolarites. In cases, there are fragments of pillow alkali basalts associated with radiolarites, the later following all their surface anomalies. The alkali basalts are usually purplish with amygdules, or blue-grey when fresh. Few samples display amygdules.

The Triassic trachyandesites occur in in the NW part of the Koziakas mountain range, near Glykomilia village (Fig.1). They form small lava flows, about 50m in thickness concordantly associated with Norian conodonts bearing red limestones (Portaikos limestones) and radiolarites (Magganas et al., 1997). The colour of these volcanics is light brown to grey-beige, while in fractured areas, due to oxidation, it is dark brown to black. They show porphyritic structure with well-observed phenocrysts of feldspars and pyroxenes, with a size of 2-3 mm and rarely up to 1cm.

3 PETROGRAPHY

The Koziakas alkali basalts display a range of textures from aphyric and variolitic to plagioclase-porphyritic. When texture is porphyritic, the proportion of phenocrysts to groundmass is variable. Subhedral laths of plagioclase and interstitial clinopyroxene, are settled in an intergranular to intersertal groundmass with microlites of plagioclase and clinopyroxene. The plagioclase and clinopyroxene crystals present variable alteration or replacement signs by secondary minerals. Locally feldspar crystals are almost completely altered to calcite. Fe-Ti oxides are the opaque phases present and they have a strong association with the altered crystals. Secondary minerals due to low-grade ocean metamorphism found: quartz, albite, epidote, chlorite, pumpellyite, calcite, hematite, titanite and actinolite. Some samples display calcite-chlorite-filled amygdules. Carbonate veins cutting all mineral phases have also been seen.

The Glykomilia trachyandesites are unusually fresh with porphyritic texture (~40 vol.% phenocrysts). Local accumulation of feldspars and pyroxenes phenocrysts creates a glomeroporphyric structure. Their groundmass is hypocrystalline, composed mainly of brownish glass. The feldspars are weakly altered to smectite and celadonite, and consist mainly of plagioclase, whereas in smaller amounts K-feldspars occur. The celadonite, however, might well represent altered pyroxene inclusions within the feldspars. Twinning and zoning are common in all feldspars. Other alteration products are: calcite, albite, pumpellyite, Fe-oxides, quartz, chlorite and rarely epidote and

white mica. Locally, chlorite replaces partly or totally phenocrysts of pyroxenes and feldspars. Veinlets of chlorite, calcite and quartz, cross cut the rock.

4 ANALYTICAL TECHNIQUES

Whole-rock major element analyses were performed using a JY24 Sequential Spectrometer (ICP-AES), while Si was determined by X-ray fluorescence, using a Spectro Analytical X-Lab 2000 XRF spectrometer. Detection limits for most elements were less than 0.005 wt.% in the sample and analytical errors characteristically varied from 2% to 5%, depending on the element determined and its concentration.

Trace and Rare Earth Elements (REE) were determined on totally digested samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) using a VG Elemental Plasma Quad II, following techniques described in Bailey et al. (1993) and Lewis et al. (1997). Detection limits were generally sub ppb in solution, equivalent to sub ppm levels in rock samples, taking into account dilution factors. Precision varied from 5 to 10%, depending on the element determined and its concentration.

All analyses were performed at the University of Bristol, Department of Earth Sciences.

5 GEOCHEMISTRY

Major-, trace- and rare-earth element analyses of representative samples from the Koziakas alkali basalts and trachyandesites are reported in Table 1. Loss on ignition (L.O.I.), which is generally considered as an index of alteration, is rather low in the analyzed samples (with few exceptions mainly in alkali basalts with about 3-6.9). However, studies of low-temperature, seawater-dominated alteration of rocks have shown that the mobility of several elements is affected by seawater interaction (e.g., Seyfried & Mottl, 1982; Alt et al., 1986; Lecuyer et al., 1990). Besides, the alteration seems to have affected the potassium concentration of Glykomilia volcanic rocks, which shows, in comparison with many other elements, a wider range from 3.94% wt. up to 5.33% wt. Thus, in order to constrain on the petrogenesis of these lavas, we based our investigation mostly on the immobile elements.

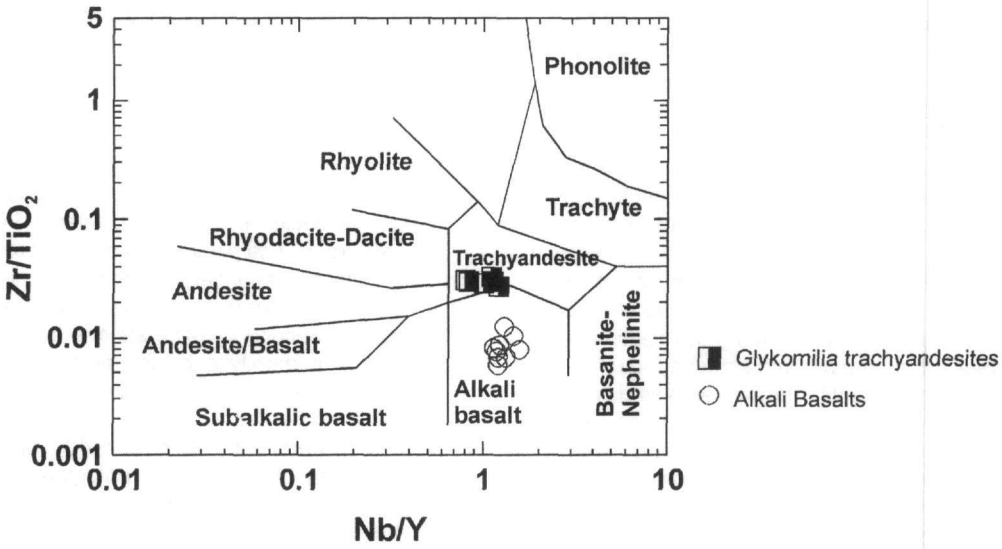


Figure 2. Zr/TiO_2 vs Nb/Y plot of Winchester and Floyd (1977) for the Koziakas alkali basalts and Glykomilia trachyandesites.

Table 1. Geochemical analyses of representative trachyandesites and alkali basalts from the Koziakas mountain range (- :below detection limit, *:not determined).

Major Elements (%wt)								
	Alkali Basalts				Trachyandesites			
	F17	*F38b*	*A176*	*A177*	*GL7*	*GL20*	*GL21*	*GL23*
SiO_2	45.22	46.53	46.83	47.36	69.51	65.82	66.68	65.34
TiO_2	1.30	1.57	1.57	1.41	0.68	0.69	0.61	0.70
Al_2O_3	16.97	17.27	15.34	16.83	13.64	14.40	14.07	14.76
$Fe_2O_3^t$	8.32	7.94	8.52	8.97	3.30	4.18	4.59	4.44
MnO	0.14	0.12	0.14	0.22	0.05	0.08	0.17	0.10
MgO	4.90	5.90	5.91	4.06	1.24	1.92	2.05	2.01
CaO	11.16	10.46	11.16	11.87	2.22	3.05	2.52	1.42
Na_2O	4.26	4.23	5.03	5.44	2.88	3.98	4.21	3.81
K_2O	0.21	0.14	0.12	0.33	4.46	3.94	3.98	5.33
P_2O_5	0.21	0.27	0.30	0.24	0.13	0.27	0.24	0.26
LOI	6.89	5.59	4.60	3.05	1.96	1.00	0.90	1.70
Total	99.58	100.02	99.52	99.78	100.07	99.32	100.02	99.86
Trace Elements (ppm)								
V	267	252	360	276	81	116	107	113
Cr	350	300	149	243	38	30	27	31
Co	30	26	-	17	*	*	*	*
Cu	66	75	-	39	*	*	*	*
Ni	138	125	231	135	25	32	21	27
Zn	84	60	-	72	*	*	*	*
Rb	4	-	2	-	114	113	128	129
Sr	224	164	159	80	194	268	255	171
Y	27	21	19	24	9	8	9	8
Zr	96	104	116	121	187	205	196	199
Nb	27	36	34	44	11	9	10	8
Ba	50	54	40	26	595	544	681	702
Sc	29	34	29	28	11	21	27	18
Hf	3	3	3.2	3.2	5	5	4	5
Ta	2	2	4.9	2.7	1	1	2	1
Th	2.7	2	4.8	4.2	12	12	13	13
U	0.8	1	-	1.1	*	*	*	*
Rare Earth Elements (ppm)								
La	22	28	33	33	30	34	35	44
Ce	41	53	33	60	63	66	66	58
Pr	5	6	9	7	7	10	11	16
Nd	20	23	24	25	26	29	27	41
Sm	4.40	4.20	4.98	4.80	4.70	5.76	5.78	8.29
Eu	1.30	1.37	1.47	1.40	1.00	1.14	1.10	1.73
Gd	4.90	4.70	6.23	4.70	4.80	7.06	7.22	9.93
Tb	0.80	0.70	0.65	0.80	0.60	0.66	0.63	0.86
Dy	4.60	3.70	4.27	4.20	3.20	3.80	3.68	5.42
Ho	0.90	0.70	0.73	0.80	0.70	0.71	0.70	0.89
Er	2.90	2.40	2.14	2.50	2.20	2.11	1.89	2.71
Tm	0.46	0.33	0.29	0.37	0.31	0.23	0.29	0.35
Yb	2.80	2.00	1.87	2.30	1.90	1.92	2.16	2.62
Lu	0.43	0.33	0.29	0.36	0.32	0.27	0.35	0.38

According to Zr/TiO_2 *vs.* Nb/Y diagram (Winchester & Floyd, 1977, Fig.2), which uses immobile elements only, the analyzed volcanic rocks from Glykomilia plot in the field of trachyandesite, whereas the analyzed volcanic rocks from the Koziakas ophiolitic mélange are classified as alkali basalts. The alkali basalts display higher values in TiO_2, Al_2O_3, $Fe_2O_3^t$, MgO, CaO and Na_2O and lower SiO_2 and K_2O values relative to trachyandesites. On the other hand, the high Si and K contents indicate a transitional alkaline geochemical character for the Glykomilia lavas.

The low MgO/ FeO^t ratio (0.38-0.48) of Glykomilia lavas, relative to alkali basalts (0.41-0.88) indicates a more evolved geochemical character for the trachyandesites. Moreover, the trachyandesites display higher Th/La (0.29-0.40), Th/Yb(4.85-6.32), Th/Ta(7.56-19.67) and La/Nb(2.73-5.46) incompatible element ratios relative to alkali basalts (Th/La:0.07-0.14, Th/Yb:0.96-2.57, Th/Ta:0.84-1.55, La/Nb:0.75-0.98).

Rare earth element patterns of both rock types normalized to chondrite, are plotted in Figure 3. In this figure the patterns of alkali basalts are represented for comparison by an envelope, which outlines their maximum and minimum normalized REE values. The Glykomilia trachyandesites characterized by a strong enrichment in LREE and slightly fractionated HREE ($(Ce/Yb)_N$:5.35-3.79). Similar REE profiles present the Koziakas alkali basalts with slightly lower LREE values ($(Ce/Yb)_N$:3.75-7.72) relative to trachyandesites. Moreover, both rock types display subparallel fractionated HREE ($(Tb/Yb)_N$:1.37-1.83). The well pronounced negative Eu anomaly of Glykomilia trachyandesites indicates rather plagioclase separation.

6 DISCUSSION

As evidenced by the overall geochemical features, the petrogenetic evolution of Glykomilia trachyandesites is related with this of the alkali basalts from the Koziakas ophiolitic mélange. Their relatively low MgO/FeO^t ratio in association with the low to very low Cr and Ni values, suggest that they were formed by fractional crystallization of mafic phases.

The high Th/La, Th/Yb, Th/Ta and La/Nb ratios of Glykomilia trachyandesites, which are higher than the Koziakas alkali basalts is an evidence that trachyandesites probably underwent significant chemical interaction with a continental crust, or a subducted slab activity is involved to their genesis. These ratios are higher than in mantle-derived magmas unaffected by crust interaction. Analogous geochemical signatures present the Triassic volcanic rocks from Vardoussia and Argolis (Capedri et al., 1997). On the other hand, the above incompatible element ratios are lower in the Koziakas alkali basalts (<1) and analogous to those from basalts unaffected by crust contamination (Pearce, 1982). The absence of a "crustal signature" in the Koziakas alkali basalts is consistent with either emplacement onto an ocean floor, or intrusion through the continental crust via rapid ascent that prevented extensive differentiation and crustal contamination.

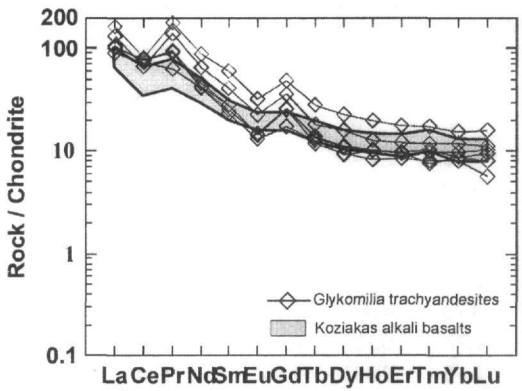


Figure 3. Chondrite-normalized REE diagram for the Glykomilia trachyandesites and Koziakas alkali basalts (normalized values after Nakamura et al., 1974).

In the diagram Th/Yb vs Ta/Yb (modified from Menzies and Kyle, 1990, Fig.4), the analyzed samples of Glykomilia trachyandesites plot at high Th/Yb values, in the field of rocks affected by crustal recycling or contamination, close to the Triassic volcanic rocks of Argolis and Othrys (Capedri et al., 1997). On the other hand, the Koziakas alkali basalts plot in the field of rocks with MORB and WPB affinities, which are unaffected by crust interaction, close to the alkali basalts of Avdella mélange (Pindos) and those of Evia (Capedri et al., 1997).

The alkali character of both studied volcanic rock-types is also consistent with the chondrite-normalized patterns (Fig.5). In this diagram, the patterns of alkali basalts are represented for comparison by an envelope, which outlines their maximum and minimum chondrite-normalized values. The patterns of both Glykomilia trachyandesites and Koziakas alkali basalts are subparallel with several enrichments particularly for LIL elements, whereas the HFSE are fractionated. Moreover, the trachyandesites are slightly richer in LIL elements than alkali basalts and display strong negative Nb, P, Ti and Y anomalies. We note that Nb depleted basalts with high Th values call for a descending slab activity (Dercourt, 1980; Rocci et al., 1980; Pe-Piper and Panagos, 1989). The similar and subparallel chondrite-normalized trace and REE patterns of both rock types, in combination with the distinct HREE-fractionation (see Fig.3) suggest a common mantle-source origin.

In the Hf/3-Th-Ta discrimination diagram (Wood, 1980; Fig.6) the alkali basalts plot in the field of Within Plate Basalts (WPB), whereas the Glykomilia trachyandesites plot in the field of Volcanic Arc Basalts (VAB), suggesting again that a subduction related environment has been involved in their genesis. The WPB geochemical affinities of the alkali basalts are also consistent with their REE and trace element patterns, which are similar to Ocean Island Basalts (OIB). Alkali basalt with OIB-like trace element assemblages is known from the Avdella mélange (Jones and Robertson, 1991), interpreted by Robertson et al. (1990) as seamounts in the Pindos ocean.

Our geochemical data could lead to the hypothesis that the trachyandesitic extrusive rocks of Glykomilia probably derived by partial melting of a LILE-enriched hydrous mantle, under spreading conditions (Pe-Piper, 1998; Turner and Hawkersworth, 1995). The small volume of these rocks is consistent with such an origin rather than by subduction. Furthermore, several authors believe that there is only little independent regional evidence for subduction in the Triassic Pindos basin (Hynes, 1974; Bebien et al., 1980; Duncan, 1987; Robertson et al., 1990). However, isotope and geochemical features suggest that hydration of the mantle may has been taken place during an earlier Hercynian subduction (Pe-Piper 1998). This partial melting episode was probably induced by the uplift of an OIB-type

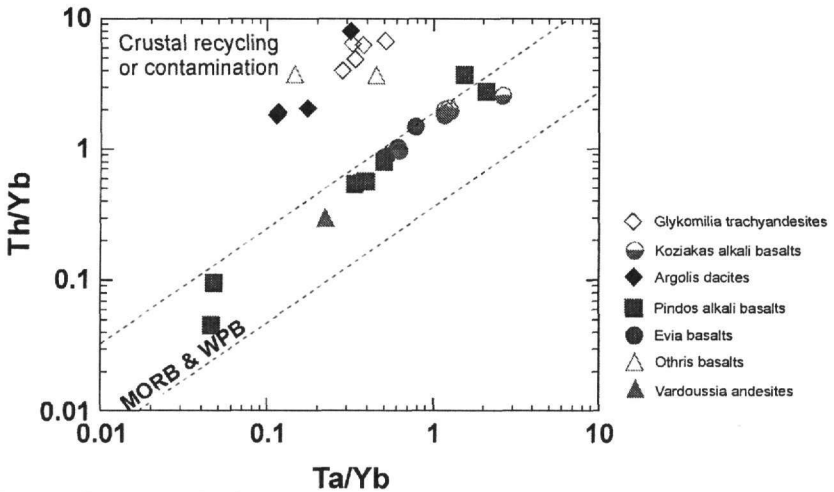


Figure 4. Th/Yb vs Ta/Yb (modified from Menzies and Kyle, 1990) for the Koziakas alkali basalts and Glykomilia trachyandesites, compared to other Triassic volcanic rocks from Greece and to Mid-Ocean ridge and Within plate volcanic rocks (diagonal dotted band of constant Th/ta ratio).

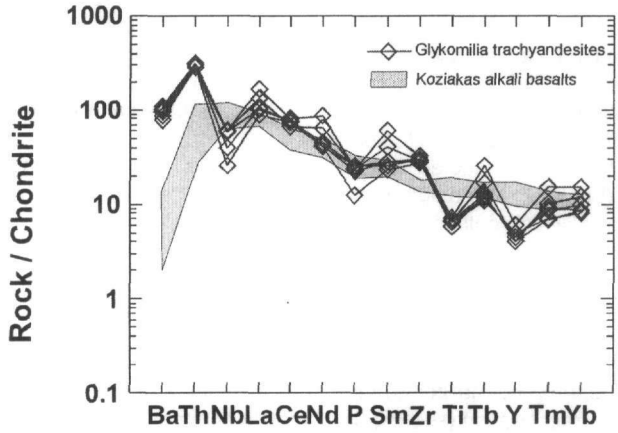


Figure 5. Chondrite-normalized trace-element diagram for the Glykomilia trachyandesites and Koziakas alkali basalts (normalized values after Thompson et al., 1984).

mantle plume, which subsequently gave rise to the WPB alkali basalts of the Koziakas ophiolite mélange.

The close association of both the Glykomilia trachyandesites and the Koziakas alkali basalts with cherts lead to the hypothesis of eruption in a deep rift basin. Since the Glykomilia trachyandesites contain a "crustal" component, this occurred during a relatively short transitional period between the ending of continental rifting and the opening of the Pindos ocean. The presence of pillow textures and the absence of any "crustal" signature in alkali basalts support their extrusion onto the floor of an already evolved ocean basin, hence the alkali basalts evolved after the trachyandesites. In such a case, to explain the less differentiated nature of the Koziakas alkali basalts, we suggest that mixing of a primitive magma, produced from melting of a subducted lithosphere, with the already differentiated magma is required.

A contemporary formation of the Glykomilia trachyandesites and Koziakas alkali basalts is an also plausible hypothesis. In this case, the absence of the "crustal" component from the chemistry of the Koziakas alkali basalts could be explained if they had risen rapidly to the surface. On the other hand a relatively slower rise of Glykomilia trachyandesites, which characterized by extensive fractional crystallization, accompanied by "crustal" contamination.

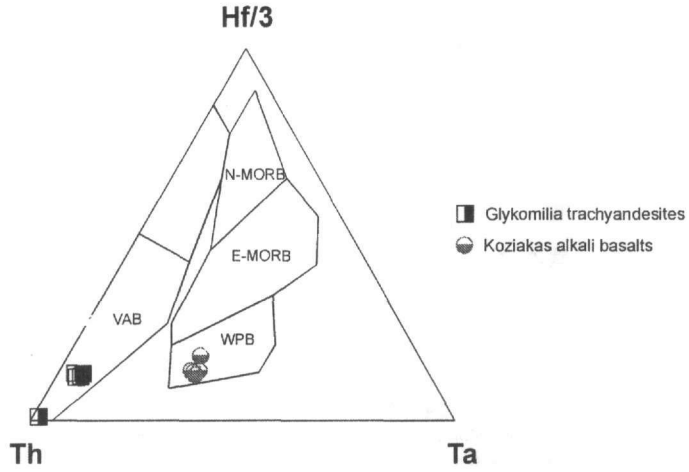


Figure 6. Hf/3-Th-Ta diagram (Wood, 1980) for the Glykomilia trachyandesites and Koziakas alkali basalts.

7 CONCLUSIONS

The Triassic trachyandesite found at the northern part of the Koziakas range and the alkali basalts, located into the ophiolitic mélange of the Koziakas ophiolite display similar alkaline geochemical characteristics. Although, the Glykomilia trachyandesites are more differentiated than the Koziakas alkali basalts and they have been affected by "crustal" contamination.

Both rock-types display similar, subparallel chondrite-normalized trace and rare earth element patterns, suggesting cogenetic origin. They illustrate LILE-enrichments and HFSE-depletions, resulted by their alkaline character. REE patterns are subparallel, enriched in LREE and show distinct HREE-fractionation, suggesting a common mantle-source origin for the trachyandesites and the alkali basalts. Furthermore, REE patterns and discrimination diagram plots reveal significant similarities to Triassic volcanic rocks from the Hellenides, suggesting also an island-arc signature for the Glykomilia trachyandesites and a WPB affinity for the alkali basalts.

The geochemical data presented here indicate that the trachyandesitic extrusive rocks of Glykomilia were probably derived by partial melting of a LILE-enriched hydrous mantle, under spreading conditions in a deep rift basin. This partial melting episode was probably induced by the uplift of an OIB-type mantle plume, which subsequently gave rise to the WPB alkali basalts of the Koziakas ophiolite mélange. The presence of pillow textures and the absence of any "crustal" signature in alkali basalts support their extrusion onto the floor of an already evolved ocean basin, hence the alkali basalts possibly evolved after the trachyandesites. In opposite, a contemporary formation of the Glykomilia trachyandesites and the Koziakas alkali basalts could be explained if the latter had risen rapidly to the surface.

ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank Prof. Dr. B.J. Wood and the researchers of the University of Bristol, Department of Earth Sciences, for their assistance in elaborating whole-rock analyses, under financial support of a TMR Programme. This study was supported through the Caratheodory Programme of the University of Patras.

REFERENCES

Alt, J.C., Honnorez, J., Laverne, C. and Emmermann, R., 1986. Hydrothermal alteration of a 1Km section through the upper oceanic crust, Deep Sea Drilling Project Hole 504B : mineralogy, chemistry and evolution of seawater-basalt interactions, *J. Geoph. Res.*, 91, 309-335.

Ardaens, R., 1978. Géologie de la chaîne du Vardoussia, comparaison avec le massif du Koziakas (Grèce continentale), *Thèse 3^{cd} cycle*, Univ. Lille, 222pp.

Bailey, E.H., Kemp, A.J., and Ragnarsdottir, K.V., 1993. Determination of uranium and thorium in basalts and uranium in aqueous solution by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. Atomic Spectrom.*, 8, 551-556.

Bébien, J., Ohnenstetter, D., Ohnenstetter, M., and Vergely, D., 1980. Diversity of the Greek ophiolites: Birth of oceanic basins in transcurrent systems, *Ofioliti*, 2, 129-197.

Capedri, S., Toscani, L., Grandi, R., Venturelli, G., Papanikolaou, D. and Skarpelis, N.S., 1997. Triassic Volcanic Rocks of some Type-localities from the Hellenides, *Chem. Erde*, 57, 257-276.

Dercourt, J., 1980. Les zones externes de l' édifice hellenique. In: *Géologie des pays européens*, Dunod, Paris, 4, 361-371.

Duncan, A.R., 1987. The Karoo igneous province – a problem area for inferring tectonic setting from basalt geochemistry, *J. Volc. Geoth. Res.*, 32, 13-34.

Ferrière, J., 1982. Paléogéographies et tectoniques superposées dans les Hellénides internes: les massifs de l'Othrys et de Pélion, *Soc. Geol. Nord. Publ.* 8, 970pp.

Finger, F. and Steyrer, H.P., 1990. I-type granitoids as indicators of a late Paleozoic convergent ocean-continent margin along the southern flank of the central European Variscan orogen, *Geology*, 18, 1207-1210.

Hynes, A., 1974. Igneous activity at the birth of an ocean basin in eastern Greece, *Can. J. Earth Sci.*, 11, 842-853.

Jones, G., and Robertson, A.H.F., 1991. Tectono-stratigraphy and evolution of the Mesozoic Pindos ophiolite and related units, northwestern Greece, *J. Geol. Soc. London*, 148, 267-288

Lecuyer, C., Brouxel, M., and Albarede, F., 1990. Elemental fluxes during hydrothermal alteration of the Trinity ophiolite (California, USA) by seawater, *Chem. Geol.*, 89, 87-115.

Lekkas, E.L., 1991. The presence of Western Thessaly Unit at Dafnospilia-Ktimeni area (S. Thessaly, Greece), *Bull. Geol. Soc. Greece* 25/1, 231-344.

Lewis, A.J., Palmer, M.R., Sturchio, N.C., and Kemp, A.J., 1997. The rare earth element geochemistry of acid-sulphate and acid-sulphate-chloride geothermal systems from Yellowstone National Park, Wyoming, USA, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 695-706.

Magganas, A., Kyriakopoulos, K. and Lekkas, E., 1997. Early Alpine Rift Volcanism in Continental Greece: the Case of Glykomilia Area (Koziakas Mountain), *Chem Erde*, 57, 243-255.

Menzies, M.A., and Kyle, P.R., 1990. Continental volcanism: a crust-mantle probe. In: *Continental Mantle*, Menzies, M.A., (ed.), Oxford Science Publications, Oxford Monographs on Geology and Geophysics, Claredon Press, Oxford, 157-177.

Mountrakis, D., Sapountzis, E., Killias, A., Eleftheriadis, and C., Christofides, G., 1983. Palaeogeographic conditions in the western pelagonian margin in Greece during the initial rifting of the continental area, *Can. J. Earth Sci.*, 20, 1673-1681.

Nakamura, N., 1974. Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 757-775.

Papanikolaou, D., and Sideris, C., 1979. Sur la signification des zones « ultrapindique » et « béotienne » d'après la géologie de la région de Karditsa : l'unité de Thessalie Occidentale, *Ecl. geol. Helv.*, 72/1, 251-261.

Pearce, J.A., 1982. Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries, In: Thorpe R.S. (ed.), *Andesites*. Wiley and Sons, 525-548.

Pe-Piper, G., 1982. Geochemistry, tectonic setting and metamorphism of mid-Triassic volcanic rocks of Greece, *Tectonophysics*, 85, 253-272.

Pe-Piper, G., 1983. Triassic shoshonites and andesites, Lakmon Mnt., western continental Greece. Differences in primary geochemistry and sheet silicate alteration products, *Lithos*, 16, 23-33.

Pe-Piper, G., 1998. The nature of Triassic extension-related magmatism in Greece: evidence from Nd and Pb isotope geochemistry, *Geol. Mag.*, 135(3), 331-348.

Pe-Piper, G. and Mavronichi, M., 1990. Petrology, geochemistry and regional significance of the Triassic volcanic rocks of the W. Parnassos isopic zone of Greece, *Ofioliti*, 15-2, 269-285.

Pe-Piper, G. and Panagos, A., 1989. Geochemical characteristics of the Triassic volcanic rocks of Evia: petrogenetic and tectonic implications, *Ofioliti*, 14, 33-50.

Pomonis, P., 2003. The Koziakas Ophiolite: Geological study, Petrogenetic evolution, Geotectonic Interpretation, *Ph.D. Thesis*, Univ. of Patras, 328pp.

Robertson, A.H.F., Clift, P.D., Degnan, P.J., and Jones, G., 1990. Tectonic and sedimentary evolution of the Mesozoic-Tertiary Pindos ocean: Greece, In: Savascin, M. Y. and Eronat, A.H. (eds.), *IESCA-1990 Proceedings*, Ismir, 2, 253-263.

Robertson, A.H.F., Clift, P.D., Degnan, P.J., and Jones, G., 1991. Palaeogeographic, and palaeotectonic evolution of the Eastern Mediterranean Neotethys., *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 87, 289-343.

Rocci, G., Paroz, F., Bebien, J., Desmet, A., Lapierre, H., Ohnenstetter, D., Ohnenstetter, M., amd Parrot, J.F., 1980. The Mediterranean ophiolites and their related Mesozoic volcanosedimentary sequences. In: Panayiotou, A. (ed), *Ophiolites, proc. Intern. Ophiolite Symp. Cyprus, 1979*, 273-286.

Seyfried, W.E., and Mottl, M.J., 1982. Hydrothermal alteration of basalt by seawater under seawater-dominated conditions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 985-1002.

Thompson, R.N., Morrison, M.A., Hendry, C.N., and Parry, S.J. 1984. A new assessment of the relative roles of crust and mantle in magma genesis: an elemental approach, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lon, ser. A*, 310, 549-590.

Turner, S. and Hawkersworth, C., 1995. The nature of the sub-continental mantle: constaints from the major-element composition of continental flood basalts, *Chem. Geol.*, 120, 295-314.

Winchester, J.A., and Floyd, P.A., 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements, *Chem. Geol.*, 20, 325-343.

Wood, D.A., 1980. The application of a Th-Hf-Ta diagram to problems of tectonomagmatic classification and to establishing the nature of crustal contamination of basaltic lavas of the British Tertiary volcanic province., *Earth Planet. Sci. Lett.*, 50, 11-30.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

ORIGIN AND EVOLUTION OF THE OPHIOLITIC COMPLEX OF ŽDRALJICA (CENTRAL SERBIA)

K. Resimić-Šarić[1,2], A. Koroneos[1], V. Cvetković[2] and K. Balogh[3]

[1]*Department of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 54 621 Thessaloniki, kristinas@mkpg.rgf.bg.ac.yu, koroneos@geo.auth.gr*

[2]*Faculty of Mining and Geology, Belgrade University, Đušina 7, 11000 Belgrade, Serbia and Montenegro, cvladica@mkpg.rgf.bg.ac.yu*

[3]*Institute for Nuclear Research ATOMKI of Hungarian Academy of Sciences, Bem ter. 18/c, 4026 Debrecen, balogh@moon.atomki.hu*

ABSTRACT

The ophiolitic complex of Ždraljica (Central Serbia) belongs to the Eastern Branch of the Vardar suture zone. It was emplaced during the Upper Jurassic. The complex consists predominately of a MORB/VAB-like tholeiitic suite, represented mostly by gabbros and diabases. Small occurrences of cummulitic peridotites, basalts and plagiogranites also appear. The tholeiitic suite is intruded by calc-alkaline intermediate and acid magmas. Geochemical data suggest that the ŽOC tholeiitic rocks originated by partial melting of a spinel-lherzolite source. Non-modal batch melting modeling indicates 10 to 15 % of partial melting of such a source. The magmas were later modified by fractional crystallization. One-step major element modeling requires 40% (F=0.60) of fractional crystallization of a mineral assemblage: $Pl_{52.9}Cpx_{12.5}Ol_{26.1}Ttn_{2.9}Ap_{4.4}Mgt_{1.0}$. The model is supported by the variation patterns of most trace elements.

1 INTRODUCTION

The Ždraljica Ophiolitic Complex (ŽOC) is situated near Kragujevac (Central Serbia), about 150 km south of Belgrade. Geotectonically, it belongs to the Eastern Branch of the Vardar Zone Composite Terrane - VZCT (Karamata et al. 1994, Resimić-Šarić et al. 2000), marking, with other similar occurrences, the suture zone of the Vardar ocean and boundary between the VZCT and the Serbo-Macedonian Massive (Fig. 1). The continuation of ophiolitic occurrences can be followed further to the south in Southern Serbia, F.Y.R. of Macedonia and Greece (e.g. Bébien 1977). Northwards, this zone continues as the Mures ophiolites in the Apuseni Mountains in Romania (Zacher & Lupu 1999 and references therein).

The ŽOC covers about 30 km^2, representing middle and upper parts of the oceanic crust. It mostly consists of gabbros and diabases. The complex is associated with the Upper Jurassic diabase-chert formation (Marković et al. 1968, Dolić et al. 1981) and it is covered by Tithonian limestones and Lower Cretaceous paraflysch sediments as an over-step sequence (Karamata et al. 1999).

The ŽOC started to be investigated in detail few years ago and the first results and interpretation about the evolution of tholeiitic series rocks will be given in this paper. Special attention will be given to processes in the source, magma modification processes and geotectonic setting of the complex. It is argued that the tholeiitic series originated by a moderate degree of partial melting of a lherzolitic upper mantle source. Crystal fractionation was recognized as a main process of magma modification and present major and trace element modeling. Available data suggest that the ŽOC formed in a MORB-like setting, although VA setting cannot be entirely excluded.

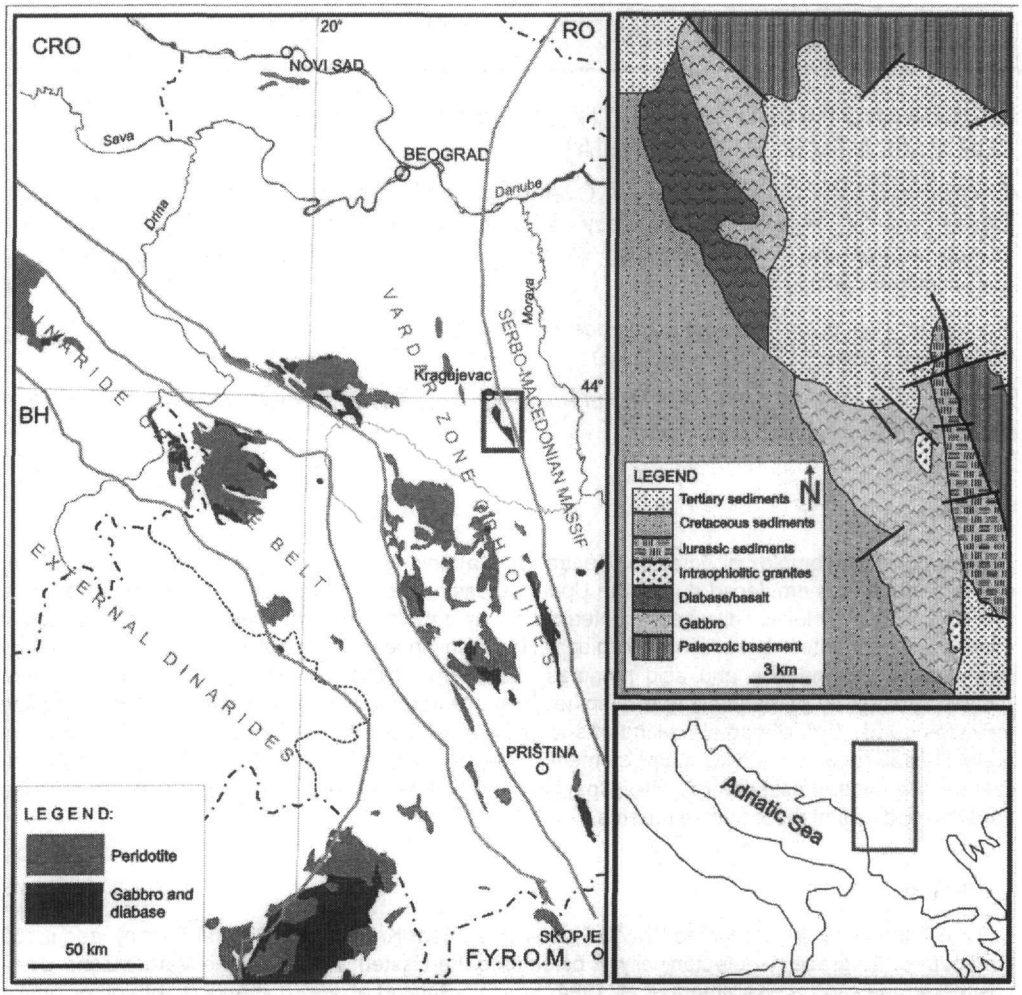


Figure 1. Geotectonic position of the Ždraljica Ophiolitic Complex (ŽOC). The terrane boundaries and distribution of Mesozoic ophiolites are from Karamata et al. (1994) and Dimitrijević (1992). The simplified sketch (upper right) shows geology of the ŽOC after Marković et al. (1968) and Dolić et al. (1981).

2 ANALYTICAL PROCEDURE

Analyses of major and selected trace elements of whole rock samples were done by XRF method at the Department of Earth Sciences of the University of Perugia (Italy). The analyses have been performed using an X-ray tube completed with a Rn and W anode under conditions within a range of 40-45 mV I=30-35 mA. A LiF-200 crystal analizator and scincilating detector were used. Precision is better than 10% for V, Cr, Ni, Y, Zr and Ba, and better than 5% for all the other elements. The accuracy has been tested on international standards, and is better than 10%.

The mineral phases of the rocks were analyzed by Energy Dispersive Spectrometry (EDS) at the Aristotle University of Thessaloniki, Greece. Mineral phases were imaged with backscattered electrons (BSE) and quantitatively analyzed using a LINK AN 1000 EDS microanalyser attached to a JEOL JSM-840 Scanning Electron Microscope. Operating conditions were 15kV accelerating potential, beam current 3nA, surface electron beam 1μm^2 and counting time 80 seconds. The ZAF-4/FLS software provided by LINK was used for corrections. Minerals (albite, orthoclase, diopside, wollastonite, olivine, periclase) and pure metals were used as standards.

The samples were analyzed for K/Ar in the Institute for Nuclear Research ATOMKI of Hungarian Academy of Sciences in Debrecen (Hungary). The ages are reported in Resimić-Šarić et al. (2002) while the analytical procedure is given in Balogh (1985).

3 ROCK CLASSIFICATION AND PETROGRAPHY

Igneous rocks occurring in the ŽOC are generally divided into two genetically different suites: (1) suite of a tholeiitic and (2) suite of a calc-alkaline affinity (Resimić 2000). The first suite consists of serpentinised peridotites, cummulitic and massive gabbros, diabases and plagiogranites. The second group comprises intermediate and acid rocks (quartzdiorites, quartzmonzodiorites, granodiorites and leucocratic granites), and they cut the rocks of the tholeiitic suite. This paper is focused on the tholeiitic rocks of the ŽOC. A detailed study of the calc-alkaline magmatism intruding ophiolites is in progress and these data will be published in a subsequent paper.

Generally, the rocks of the tholeiitic suite show effects of extensive alteration and low- to medium-T metamorphic processes. Therefore, they have sometimes been classified as spilites and metabasalts, or even chlorite-epidote-albite schists and serpentinites. In the following text we will present petrography and mineral chemistry of most fresh igneous rocks of the ŽOC.

Wherlites are developed in the lower part of the Ždraljica ophiolitic complex. They occur as very rare and small cummulitic pods and layers within gabbros. They display allotriomorphic and orthocummulitic texture. The main mineral phases are olivine ($Fo_{85.73}$) and diopside (Mg# 89.8) and spinels as accessories.

Gabbros occur as irregular blocks or sheets of massive and cummulitic facies. They show coarse-grained, rarely fine-grained and poikilitic, coarse-grained ophitic and orthocummulitic texture. The main constituents are plagioclase (63.8-97.6 %An), sometimes albitized (3.7-19.6 %An), clinopyroxenes (diopside – Mg# 73.0-93.3 and augite – Mg# 62.4-86.7) and, only rarely, totally serpentinized olivine. Accessories are magnetite, sphene and apatite. Secondary minerals are epidote, uralite, chlorite, tremolite, calcite, serpentine, pyrite and rarely magnesiohornblende.

Diabases occur as single dykes or dyke-swarms intruding gabbros or as irregular massive bodies. They show ophitic, intergranular or intersertal texture, sometimes with glassy chilled margins. Plagioclase (70.2-85.7 %An) and augite (Mg# 61.3-80.2) are the main mineral phases, while accessories are magnetite, sphene and glass. Metamorphosed diabases are composed mostly of albite (2.3-6.9 %An), epidote/zoisite, uralite, tremolite, magnesiohornblende, calcite and pyrite.

Basalts appear as pillow lavas, primary and redeposited hyaloclastites and rarely as relicts of coherent lava flows. They show glomeroporphyritic, ophitic, aphyric and intersertal texture. Phenocrysts are ubiquitously albitized plagioclase (7.7-11.7 %An), relicts of augite (Mg# 60.2 and 77.7) and severely serpentinized olivine, while the groundmass is composed of chloritised glass, plagioclase microlites and opaque minerals.

Plagiogranites occur as small dyke- or sill-like intrusions and irregular bodies within diabases. They display hypidiomorphic and fine-grained granular texture. Albite and quartz are the main minerals, accessories are magnesiohornblende, magnetite and apatite, while epidote/zoisite and chlorite are secondary products.

4 AGE OF THE ŽOC

Radiometric age determinations of ŽOC rocks were published in Resimić-Šarić et al. (2002) and here we shall present a brief summary. Previously, the ŽOC was mapped as a part of the diabase-chert formation, the age of which has been variously determined, from Archean to Tertiary (Ćirić 1955, Gočanin 1938, Terzić 1962, Marković et al. 1968).

The presence of an Upper Jurassic over-step sequence proves that the emplacement of the ŽOC occurred before the Upper Jurassic. It is in agreement with the presumed closure of the Eastern Branch of the Vardar Zone (Karamata et al. 1999) and the emplacement of Mures ophiolites (e.g. Bortolotti et al. 2002).

K/Ar analyses on various mineral and whole rock samples of both ŽOC tholeiitic and calc-alkaline suites range from 168.4 Ma to 77.3 Ma (Fig. 2). The oldest radiometric age (168.4±6.7 Ma – magnesiohornblende from calc-alkaline quartzdiorite) may correspond to the crystallization age or

a minimum age of the ŽOC ophiolite emplacement. The latter is in agreement with the age of the overstep sequence. To better constrain the significance of these radiometric ages we have to know more about the origin and evolution of the calc-alkaline granitoid rocks. On the other hand, all younger ages (152±21 – 77.3±3.6 Ma) may comprise processes of ocean floor metamorphism or post-emplacement events.

Similar K/Ar ages have been reported on the ophiolitic rocks of the Bükk Mts., N Hungary; 166 ± 8 Ma has been measured on hornblende from gabbro at Szarvaskő and muscovite from the contact of the gabbro resulted 165 ± 5 Ma (Árva-Sós et al. 1987). On the same muscovite an Ar/Ar plateau age of 162.9 ± 0.9 Ma has been published by Balogh & Pécskay (2001). In the SE foreland of the Bükk Mts. borehole Hejőszalonta-1 reached spilitized basalt at 1650.3 m, its age was determined with K/Ar isochron method as 160.6 ± 11.6 Ma and 159.4 ± 3.2 Ma (Balogh & Pécskay 2001).

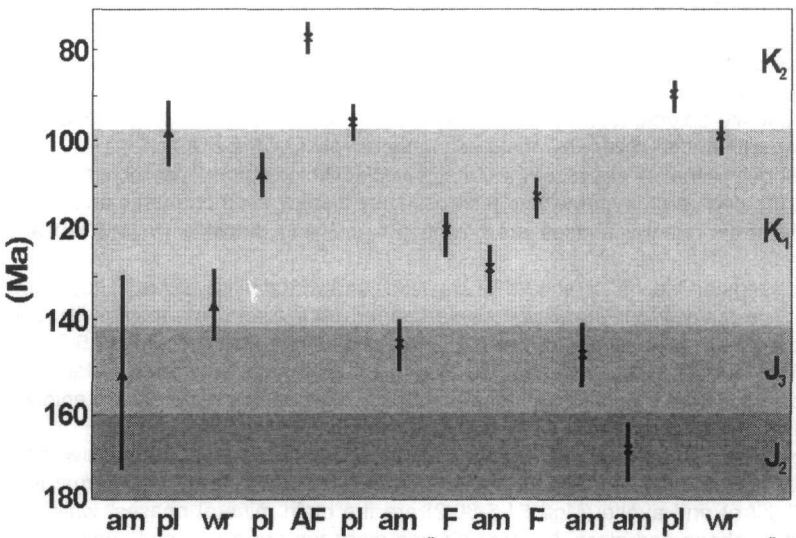


Figure 2. K/Ar data for analysed rocks of the Ždraljica ophiolitic complex (Resimić-Šarić et al. 2002). Explanation: ▲ - gabbros and diabases, × - calc-alkaline suite; Abbreviations: am – amphibole, pl – plagioclase, AF – alkali feldspar, F – feldspars, wr – whole rock, J_2 – Middle Jurassic, J_3 – Upper Jurassic, K_1 – Lower Cretaceous, K_2 – Upper Cretaceous.

5 GEOCHEMISTRY

Analyses of major element oxides and selected trace elements of 14 samples of basic and one sample of acid tholeiitic rocks are given in table 1.

Their SiO_2 contents range from 30.82 wt.% to 51.31 wt.% while the silica content of plagiogranite is 71.57%. Chemical behavior of major and trace elements is described using MgO as differentiation index. The contents of TiO_2, CaO, FeO_t and P_2O_5 decrease with decreasing of MgO concentrations. SiO_2 and Al_2O_3 contents increase from the most primitive sample to the most evolved one, while contents of Na_2O are rather constant. K_2O contents are scattered. Concentrations of V, Co, Cu, Zn and Ga decrease with decreasing MgO contents while Y and Nb concentrations slightly decrease. Pb and Th contents increase with some scattering, Sr, Ba, Cr and Ni contents are highly scattered while Zr and Ce concentracions do not show changes in their contents during the evolution.

6 DISCUSSION

Analyses of nine selected samples of basic rocks will be included in the discussion. The samples were screened by taking into consideration effects of alteration and metamorphism.

The tholeiitic suite rocks of the ŽOC were plotted on a MORB-normalized (Pearce 1983) spider diagram (Fig. 3). Generally, three groups of rocks can be distinguished: (1) cummulitic gabbros, (2) primitive and evolved gabbros and diabases and (3) a plagiogranite sample.

All the basic rocks show subparallel trace element pattern with cummulitic samples having lower concetrations of most trace elements. The least evolved gabbros and diabases have similar concentrations of most trace elements to MORB. N-MORB affinity of the ŽOC mafic rocks is also inffered from HFSE ratios, e.g. Zr/Y(around 2.5) and Ti/Y (around 240) (Saunders & Turney 1984). In addition, according to (Y+Nb) vs. Rb and Y vs. Nb (Pearce et al. 1984) discrimination diagrams, the ŽOC plagiogranite shows an ORG affinity.

Table 1. Major (wt%) and trace (ppm) element data of rocks of the ŽOC.

Rock-type	p	g									d			b	pl-g
Sam-ple	V371a	V315	4	M102	8B	V367b	2A	3B	A607	A602	8A	2F	E536d	E521a	E509
SiO_2	30.82	47.54	50.75	49.03	49.85	46.14	39.45	41.67	49.64	49.64	51.31	39.88	44.07	38.65	71.57
TiO_2	0.11	1.03	0.53	0.86	0.76	1.05	1.10	0.92	0.28	0.62	1.09	2.21	1.25	2.23	0.42
Al_2O_3	3.13	15.37	15.05	15.76	15.93	22.26	8.52	11.44	15.57	15.75	14.34	8.16	14.61	9.41	12.48
FeO_t	16.39	9.63	11.87	8.76	9.31	5.04	17.18	16.13	7.66	9,85	10.05	18.74	12.98	19.16	5.12
MnO	0.39	0.2	0.14	0.18	0.18	0.11	0.39	0.32	0.15	0.18	0.18	0.44	0.25	0.33	0.11
MgO	34.38	9.71	8.76	8.90	8.71	8.98	8.40	8.06	11.4	8.21	8.46	10.63	9.54	6.92	0.86
CaO	2.56	11.76	13.61	11.57	10.21	11.34	18.05	16.52	11.02	10.19	9.87	11.48	13.88	14.4	2.00
Na_2O	0.07	2.15	1.14	1.95	1.75	1.31	2.28	1.93	1.4	1.86	2.08	4.33	1.35	2.97	5.61
K_2O	0.03	0.12	0.03	0.11	0.16	0.08	1.31	0.84	0.08	0.12	0.09	0.72	0.03	0.15	0.03
P_2O_5	0.04	0.27	0.15	0.23	0.17	0.19	0.18	0.16	0.17	0.21	0.19	0.21	0.22	0.28	0.08
LOI	10.37	1.69	2.08	2.16	2.75	4.01	1.90	0.86	2.23	2.73	2.03	1.73	1.08	3.84	1.19
V	46	273	247	263	215	50	224	212	155	208	282	279	334	262	43
Cr	2032	451	443	381	358	112	673	603	564	351	244	157	188	115	13
Co	159	45	39	47	38	35	61	68	42	41	42	49	51	68	10
Ni	1813	125	156	112	83	171	228	200	153	100	88	70	62	78	30
Cu	29	73	37	61	74	68	128	123	61	19	15	144	72	81	52
Zn	107	60	39	47	50	27	87	85	36	35	51	129	76	136	45
Ga	4	18	1)	14	12	10	24	17	11	13	16	29	16	25	14
Rb	1	1	1	1	1	1	24	19	3	1	1	6	1	1	2
Sr	21	159	265	197	129	156	482	336	142	150	119	207	79	147	77
Y	6	22	12	25	18	4	25	18	10	17	24	37	25	55	133
Zr	13	73	26	67	48	16	47	35	15	39	71	117	29	130	624
Nb	3	5	0,1	6	3	0,1	3	4	2	3	3	8	4	9	17
Ba	2	8	4	8	4	2	60	29	2	2	10	66	2	21	7
La	0	4	6	4	6	3	13	16	5	7	0	6	13	20	10
Pb	23	7	14	5	9	9	27	20	5	9	8	26	7	22	12
Ce	3	3	2	3	2	3	2	2	3	3	2	2	3	3	89
Th	6	0	1	1	3	3	11	1	2	0	3	5	1	7	4

FeO_t: total iron as ferrous, Abbreviations: p – peridotite, g – gabbro, d – diabase, b – basalt, pl-g - plagiogranite

6.1 Modeling of partial melting and fractionation processes

In order to further elaborate the source and low-pressure modification processes, major and trace element modeling was performed.

Firstly, the Cr vs. Y log-log diagram was used to distinguish rocks, which may represent primary mantle-derived melts from those representing magmas that underwent processes of fractionation (Fig. 4). The non-modal equilibrium (batch) melting equation was used in order to calculate the Cr and Y concentrations for range of 0-40% melting (F=0.0-0.4) of a spinel lherzolite with modal mineralogy $Ol_{57}Opx_{25.5}Cpx_{15}Sp_{2.5}$. Computer iterations were carried out for every 1% melting-step, by recalculation of the mineralogical composition of the source, according to the method proposed by Kostopoulos & James (1992).

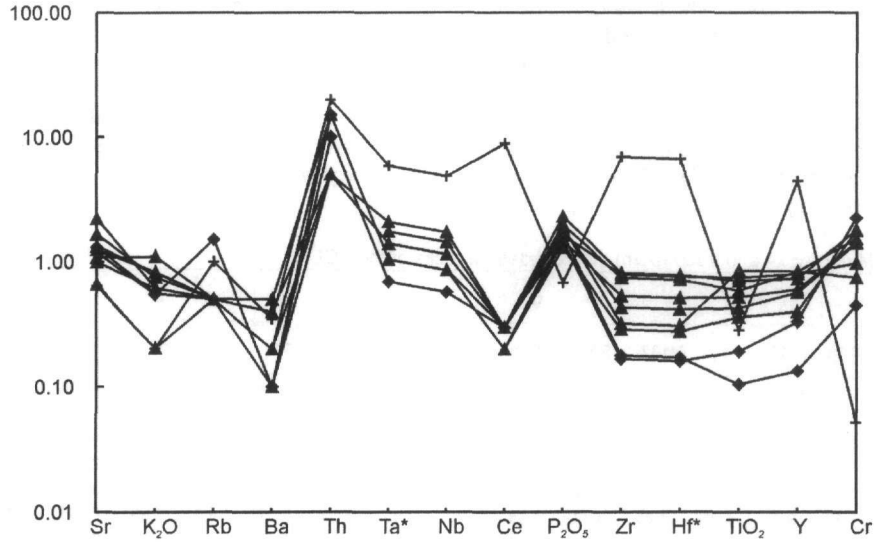


Figure 3. Spider-diagram normalized on MORB (Pearce 1983) for selected samples of the ophiolitic complex of the ŽOC. Explanation: Ta* and Hf* are calculated according to Rollinson (1993) - Ta*=Nb/16, and Hf*=Zr/39. ◆: cummulitic rocks, ▲: gabbros and diabases, +: plagiogranite.

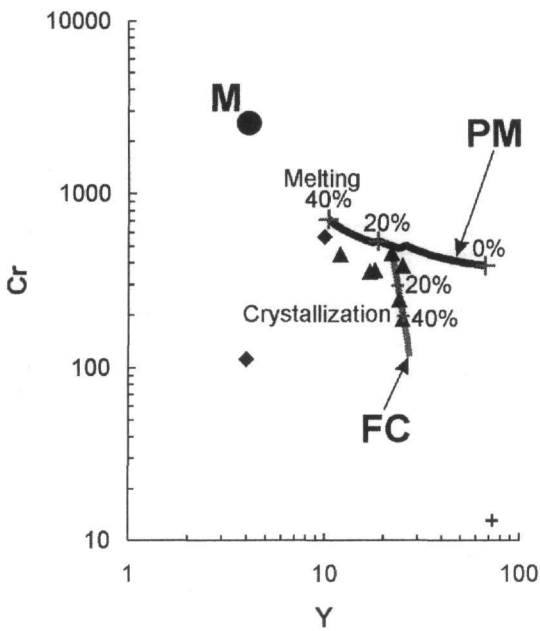


Figure 4. Partial melting model based on Cr and Y contents of the mantle source composition (M) and fractional crystallization model of a magma originated by partial melting. Line PM represents a non modal batch partial melting model within the range F=0.0 to 0.4 (0% - 40% melting). Line FC represents a fractional crystallization model within the range F=0.0 to 0.6 (0% - 40% crystallization). Symbols as in figure 3.

The plot of the calculated Cr and Y concentrations along with those of the analyzed samples supports that the Cr-richer samples could represent primary melts after 10 to 15% mantle-partial melting. Other samples show effects of modification processes.

The presence of glomeroporphyritic texture indicates that crystal fractionation was most important for magma modification. The major element model requires 40% (F=0.6) crystallization of a presumed primary magma (gabbro V-315) resulting in a mineral assemblage of $Pl_{52.9}Cpx_{12.5}Ol_{26.1}Ttn_{2.9}Ap_{4.4}Mgt_{1.0}$ to reproduce the major element composition of the more evolved

sample (diabase 8-A) (Tab. 2). Such a process explains satisfactorily the geochemical behaviour of most trace elements (Fig. 5).

Table 2. Major element modeling of the fractional crystallization process.

	Parental magma		Evolved magma		Composition of minerals crystallized						
	obs	calc		d^2=							
	Gabbro		Diabase	$(obs-calc)^2$	Pl	Cpx	Fo	Fa	Tit	Ap	Mt
Sample	V-315		8-A		V-315	E-536d	*	*	*	*	E-536d
SiO_2	48.64	48.87	52.55	0.05	49.36	51.73	41.85	30.09	29.28	0.03	0.00
TiO_2	1.05	1.18	1.12	0.02	0.00	0.70	0.07	0.00	38.78	0.06	3.32
Al_2O_3	15.73	15.59	14.69	0.02	31.59	1.35	0.00	0.00	1.67	0.02	0.53
FeO_t	9.80	9.72	10.27	0.01	0.20	9.49	2.05	69.42	1.18	0.00	86.93
MnO	0.20	0.16	0.18	0.00	0.00	0.30	0.21	0.28	0.45	0.00	0.00
MgO	9.94	9.79	8.66	0.02	0.06	14.27	56.17	0.91	0.21	0.00	0.00
CaO	12.03	11.68	10.11	0.13	14.85	21.50	0.00	0.08	28.25	59.58	0.00
Na_2O	2.20	2.09	2.13	0.01	3.72	0.46	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00
K_2O	0.12	0.06	0.09	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.05	0.20	0.00
P_2O_5	0.28	0.83	0.19	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	40.10	0.00
				Σd^2=0.56							

F	60%
Pl	52.9
Cpx	12.6
Fo	17.0
Fa	9.1
Tit	2.9
Ap	4.4
Mt	1.0

* from Deer et al. (1992).

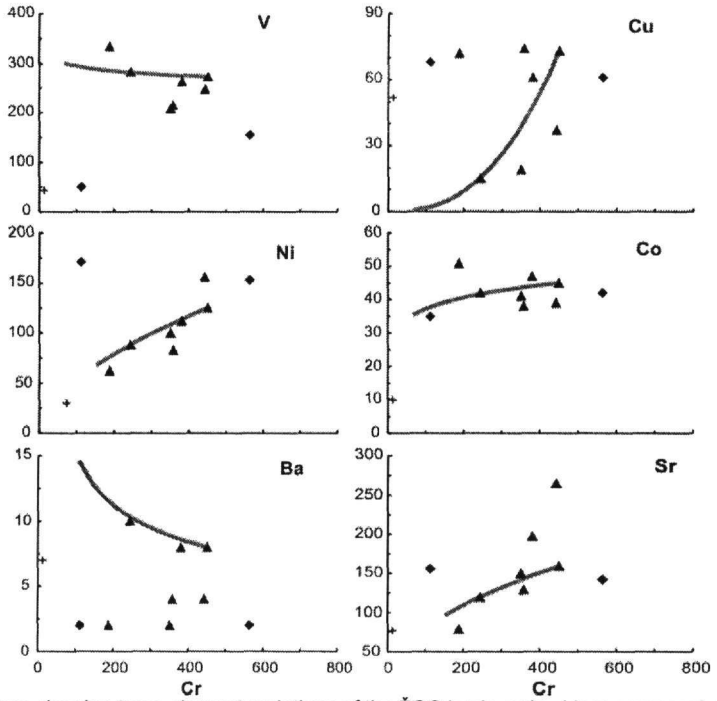


Figure 5. Diagrams showing trace element variations of the ŽOC basic rocks. Lines represent a fractional crystallization model within the range F=0.0 to 0.6 (0% - 40% crystallization) of an assemblage $Pl_{52.9}Cpx_{12.5}Ol_{26.1}Ttn_{2.9}Ap_{4.4}Mgt_{1.0}$ using partition coefficients from the literature. Symbols as in figure 3.

6.2 Geotectonic setting

The available analytical data at the moment cannot provide an unambiguous answer about geotectonic setting of the ŽOC. Analysed gabbro and diabase samples, which have been plotted on Nb*2-Zr/4-Y (Meshede 1986) and V vs. Ti (Shervais 1982) diagrams occupy both MORB and VAB fields. The same is confirmed by chemical compositions of clinopyroxenes plotted on the Ti+Cr vs. Ca (Letterier at al. 1982) and F_1 vs. F_2 (Nisbet & Pearce 1977). More precise data could be expected in future, after analyzing REE contents and isotope composition of the ŽOC rocks.

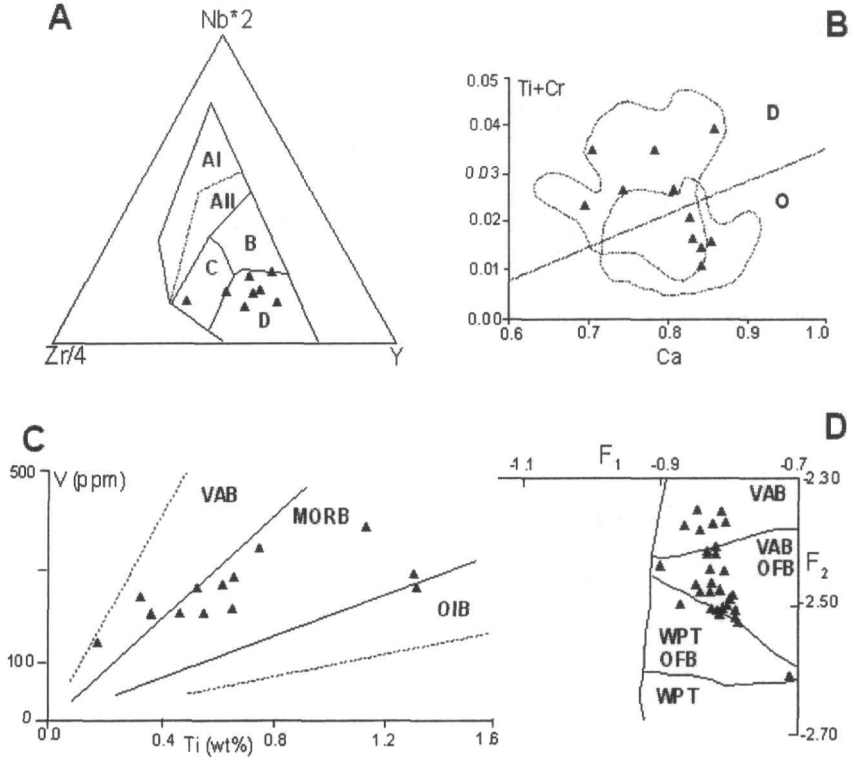


Figure 6. Diagrams for analyzed rocks (a-c) and clinopyroxenes (b-d) showing the geotectonic setting of the ŽOC. **A.** Nb*2-Zr/4-Y (Meshede 1986). AI: within-plate alkali basalts, AII, within-plate alkali basalts and within-plate tholeiites, B: E-type MORB, C: within-plate tholeiites and volcanic-arc basalts, D: N- type MORB and volcanic-arc basalts. **B.** Ti+Cr vs. Ca (Letterier et al. 1982). D: field of MORB and other tholeiites from a spreading zone, O: volcanic arc basalts. **C.** V vs. Ti (Shervais 1982). VAB: volcanic arc basalts, MORB: mid-ocean ridge basalts, OIB: ocean island basalts. **D.** F_1 vs. F_2 (Nisbet & Pearce 1977). VAB: volcanic arc basalts, OFB: ocean floor basalts, WPT: within-plate tholeiites. ▲: diabases and gabbros

7 SUMMARY

The ophiolitic complex of Ždraljica belongs to the Eastern Branch of the Vardar Zone Composite Terrane. It is composed mostly of gabbros and diabases with small occurrences of serpentinised wherlites, basalts and plagiogranites. This tholeiitic suite of rocks is intruded by intermediate and acid magmas of calc-alkaline character.

The emplacement of the ŽOC was before Upper Jurassic. Available K/Ar data gave a probable age of crystallization of about 168 Ma. The time of different metamorphic events are also recorded.

The tholeiitic magmas of the ŽOC may have been formed by partial melting of the spinel-lherzolite ($Ol_{57}Opx_{25.5}Cpx_{15}Sp_{2.5}$) source. The results of a non-modal batch melting imply that the most primitive samples of the ŽOC have similar composition to melts formed by 10-15 % of partial

melting of such a source. More evolved magmas are modified by fractional crystallization (F=0.6) with the following fractionating assemblage: $Pl_{52.9}Cpx_{12.5}Ol_{26.1}Ttn_{2.9}Ap_{4.4}Mgt_{1.0}$.

Geochemical characteristics show that tholeiitic magmas have a MORB and VA affinity. Therefore, determination of a geotectonic setting cannot be done precisely.

ACKNOWLEDGMENT

This study was supported by Serbian Academy of Sciences and Arts (Project "Geodynamics"), Ministry of Sciences, Technology and Development of Serbian Government, Ministry of Sciences and Environment (Project No. 1767) as well as Hungarian Science Fund No. T029897.

The authors thank to Prof. Dr Giampiero Poli (Department of Earth Sciences, University of Perugia) for providing XRF analyses and Dr Eleni Pavlidou (Department of Physics, Aristotle University of Thessaloniki), who analysed chemical composition of minerals.

REFERENCES

Árva-Sós E., Balogh K., Ravasz-Baranyai L. & Ravasz Cs. 1987. K/Ar dates of Mesozoic igneous rocks in some areas of Hungary. Ann. Rep. of Hung. Geol. Inst. on 1985, 295-307 (in Hungarian with English abstract).

Balogh K. 1985. K/Ar dating of Neogene volcanic activity in Hungary: experimental technique, expiriences and methods of chronological studies. ATOMKI report, D/1, 277-288.

Balogh K. & Pécskay Z. 2001. K/Ar and Ar/Ar geochronological studies in the Pannonian-Carpathians-Dinarides (PANCARDI) region. Acta Geol. Hung., 44/2-3, 281-299.

Bébien J., 1977. Mafic and ultramafic rocks associated with granites in the Vardar zone. Nature, 270, 232-234.

Bortolotti V., Marroni M., Nicolae I., Pandolfi L., Principi G. & Saccani E. 2002. Geodynamic Implications of Jurassic Ophiolites Associated with Island-Arc Volcanics, South Apuseni Mountains, Western Romania. International Geology Review, 44, 10, 938-955.

Ćirić B., 1955. Some observations about diabase-chert formation of Dinarides. Vesnik Zav. za geol. i geofiz. istraž. N.R. Srbije. XI, 31-88.

Deer W.A., Howie R.A. & Zussman J. 1992. An introduction to the rock-forming minerals. Longman Scientific & Technical, 696p.

Dimitrijević M.D. 1992. Geological atlas of Serbia, 1:2.000.000. Republic foundation of geological investigations and Geological Survey Gemini.

Dolić D., Kalenić M., Marković D., Dimitrijević M., Radojčić R. & Lončarević Č. 1981. *Explanatory book for sheet Paraćin, Basic Geological Map 1:100.000.* Federal Geological Survey, Belgrade. 54pp.

Gočanin M., 1938. Tectonic characteristics of the Vardar Zone. Referati VI savetovanja geologa Jugoslavije, Ohrid, I, 475-481.

Karamata S., Dimitrijević M.N. & Dimitrijević M.D. 1999. Oceanic realms in the central part of the Balkan Peninsula during Mesozoic. Slovak Geol. Magazine, 5,3, 173-177.

Karamata S., Knežević V., Memović E. & Popević A. 1994. The evolution of the northern part of the Vardar zone in Mesozoic. Bull. of the Geol. Soc. of Greece. Proceeding of the 7th Congress, Thessaloniki, May 1994, XXX/2, 479-486.

Kostopoulos D. & James S., 1992. Parametrization of the melting regime of the shallow upper mantle and the effects of variable lithospheric stretching on madle modal stratification and trace-element concentrations in magmas. Journal of Petrology, 33,3, 665-691.

Letterier J., Maury R.C., Thonon P., Girard D. & Marchal M. 1982. Clinopyroxene composition as a method of identification of the magmatic affinities of paleo-volcanic series. Earth Planet. Sci. Lett., 59, 139-154.

Marković B., Urošević M., Pavlović Z., Terzin V., Jovanović Ž., Karović Ž., Vujsić T., Antonijević R., Malešević M. & Rakić M. 1968. *Explanatory book for sheet Kraljevo, Basic Geological Map 1:100.000.* Federal Geological Survey, Belgrade. 63pp.

Meshede M. 1986. A method of discriminating between different types of mid-ocean ridge basalts and continental tholeiites with the Nb-Zr-Y diagrams. Chem. Geol., 56, 207-218.

Nisbet E.G. & Pearce J.A. 1977. Clinopyroxene Composition in Mafic Lavas from Different Tectonic Setting. Contrib. Mineral. Petrol., 63, 149-160.

Pearce J.A., 1983. Role of sub-continental lithosphere in magma genesis at active continental margins. In: Continental basalts and xenoliths. Hawkesworth C.J. & Norry M.J. eds, Shiva, Nantwich, 230-249.

Pearce J.A., Harris N.B.W. & Tindle A.G. 1984. Trace Element Discrimination Diagrams for the Tectonic interpretation of Granitic Rocks. Journal of Petrology, 24,4, 956-983.

Resimić K., 2000. Petrology of igneous rocks of diabase-chert formation near Ždraljica (Kragujevac). *Master thesis*, Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, 169pp (in Serbian with English abstract).

Resimić-Šarić K., Balogh K. & Cvetković V. 2002. Petrochemistry and age of the Ždraljica ophiolitic complex (Serbia). XVII Congress Of Carpathian-Balkan Geological Association, 1-4.9.2002. Bratislava. *Geologica Carpatica*, spec. iss., CD version, 53, index R, 1-6.

Resimić-Šarić K., Karamata S., Popević A. & Balogh K. 2000. The eastern branch of the Vardar zone – the scar of the Main Vardar ocean. In: Geology and Metallogeny of the Dinarides and the Vardar zone. Karamata S. & Janković S. eds, The Academy of Sciences and Arts of the Republic of Srpska, Banja Luka-Serbian Sarajevo, 81-85.

Rollinson H. 1993. Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation. Longman Group UK Ltd., Oxford, 352p.

Saunders A.D. & Tarney J. 1984. Geochemical characteristics of basaltic volcanism within back-arc basin. In: Marginal basin geology: volcanic associated sedimnetary and tectonic processes in modern and ancient marginal basins. Kokelaar B.P. & Howells M.F. eds, Geol. Soc. London, 16, 59-76.

Shervais J.W. 1982. Ti-V plots and the petrogenesis of modern and ophiolitic lavas. Earth Planet. Sci. Lett., 59, 101-118.

Terzić M. 1962. Characteristics of Serbian basic rocks. Glasnik Prir. muzeja, A,16-17, 127-137.

Zacher W. & Lupu M. 1999. Pitfalls on the race for an ultimate Tethys model. Int. Journ. Earth Sciences, 88, 111-115.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

PROVENANCE OF PINDOS FORELAND FLYSCH DEPOSITS USING SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND MICROANALYSIS

Vakalas I.[1], Ananiadis G.[1], Zelilidis A.[1], Kontopoulos N.[1] and Tsikouras B.[2]

[1]*Laboratory of Sedimentology, Department of Geology, University of Patras, 26500, Patra, Greece, ivakalas@upatras.gr, gananiad@upatras.gr, a.zelilidis@upatras.gr, kontopou@upatras.gr*

[2]*Section of Earth Materials, Department of Geology, University of Patras, 26500, Patra, Greece, v.tsikouras@upatras.gr*

ABSTRACT

A number of polished thin sections from two cross sections within the Pindos foreland deposits were petrographically examined while microanalyses on certain minerals were carried out. Chemistry of these minerals is compared to analogous phases occurring in several formations in the neighbourhood of the studied areas which can stand as source areas. Our results reveal that the most probable source materials include the Pindos, Koziakas (and probably and Vourinos) ophiolite complexes, as well as metamorphic sequences of the Pelagonian Zone.

1 INTRODUCTION

The flysch deposits of Pindos foreland (Fig. 1) have been interpreted as submarine fan deposits (Piper et al, 1978). Interpretation of palaeocurrent data and facies distributions (British Petroleum, 1970; Piper et al., 1978; Alexander et al., 1990) indicates that the provenance of Pindos foreland turbiditic deposits is the Pindos thrust belt to the east. Alexander et al. (1990) working on the conglomeratic deposits in the study area suggested, based on the composition of the conglomeratic clasts, that the origin of these deposits is located eastwards in the Pindos zone. Faupl et al. (1999) suggested also that the clastic material has an eastwards origin, examining heavy mineral distribution of samples deriving from turbiditic successions of Ionian, Gavrovo, Pindos and Parnassos-Ghiona zones. Flow within the basin was mainly axial (Richter et al., 1978; Leigh, 1991; Vakalas et al., 2001) with some perpendicular directions (Vakalas et al., 2001).

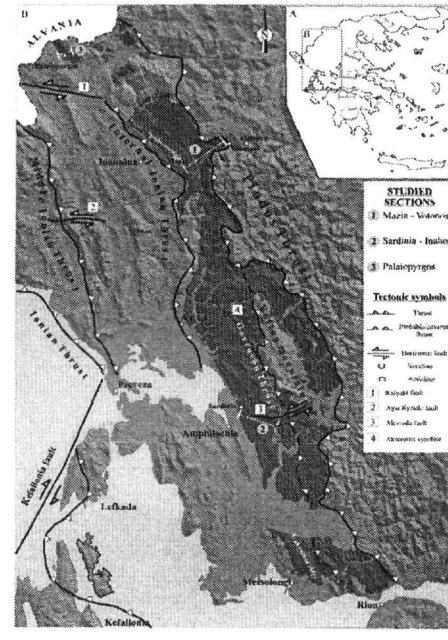


Figure 1. Simplified geological map showing the studied cross-sections.

Determination of the source areas which fed the Pindos foreland basin (Fig. 1) with clastic sediment, during Tertiary, was based on the examination of polished thin sections of sandstone turbiditic beds, under polarizing and scanning electron microscope, as well as by performing microanalyses in certain minerals. These beds have an average thickness of 15 cm and are characterized by the presence of the subdivision Ta of Bouma sequence. The sampling area covers two geological cross section located in Mazia-Votonosi road (Epirus region) and in Sardinia-Inahos river road (Akarnania region), respectively.

2 METHODOLOGY

The sampling area covers two geological cross section located in Mazia-Votonosi road (Epirus region) and in Sardinia-Inahos river road (Akarnania region) respectively. Polished thin sections were prepared for petrographic investigation and microanalytical work on certain minerals (feldspars, spinels, chlorites, tourmalines, titanites, muscovites, epidotes). Microanalyses were performed using a Jeol JSM-6300 SEM equipped with EDS and WDS, with accelerating voltage of 20kV and a beam current of 3nA, in the Laboratory of Electron Microscopy and Microanalysis, University of Patras. The results were compared with other similar data deriving from possible source rock areas.

3 PETROGRAPHY

The collected sandstone samples from both the Mazia-Votonosi and Sardinia-Inahos sections contain mainly quartz, alkali feldspars, plagioclase and minor muscovite. Detrital grains and lithic fragments are quite abundant in the first area (up to 60%) but are less frequent in the second one (<25%). The observed detrital grains include spinel, titanite, olivine, apatite, zircon, plagioclase, K-feldspar (including microcline), epidote, chlorite and tourmaline (only in the Sardinia-Inahos). The lithic fragments comprise serpentinites, basaltic rocks (usually displaying typical oceanic alteration), polycrystalline quartz, cherts, granitic rocks (sometimes with perthitic crystals and/or granophyric textures) and low-grade metapelitic rocks. The grains are cemented usually with micritic calcite while local sparite occurs, too.

4 MINERAL CHEMISTRY

4.1 Alkali feldspars

Twenty six spots analyses of alkali feldspars were performed from both the Sardinia-Inahos and Votonosi-Mazia sections (Table 1). Plot of the analysed crystals on a ternary Or-Ab-An diagram shows that most of them are rich in orthoclase content (Fig. 2). Few crystals contain significant Ab contents and plot in the area of high-temperature alkali feldspars thus advocating for an origin from volcanic rocks (Fig. 2).

Table 1: Representative feldspars microanalyses from the Sardinia – Inahos (A) and Mazia- Votonosi (MB) sections (-: below detection limit).

Sample	A4/1/2	A 4 / 2 / 8	A 7 / 3 / 4	MB15/6/3	MB3/4/7	MB15/1/2	MB15/4/8	A1/1/3	A4/4/8
SiO_2	64,09	64,83	65,91	64,54	63,69	65.88	69.59	54,88	67,61
TiO_2	0,37	0,75	-	-		-	-	-	-
Al_2O_3	18,58	18,79	17,92	17,66	17,88	22.24	20.12	28,57	20,58
FeO_t	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	-	0,52	-	-	-	3.43	0.35	10,34	0,79
Na_2O	0,61	1,57	1,58	2,50	0,34	7.41	10.07	5,30	11,17
K_2O	15,64	13,92	15,58	14,05	16,16	-	0.16	-	-
Total	99,29	100,38	100,99	98,75	98,07	98,96	100,29	99,09	100,9
				Structural formulae on the basis of 8 O					
Si	2,98	2,96	3,01	3,01	3,00	2,901	3,009	2,488	2,941
Al^{iv}	0,02	0,04	-	-	-	0,099	-	0,512	0,059
	3,00	3,00	3,01	3,01	3,00	3.000	3,009	3,00	3,00
Al^{vi}	1,00	0,97	0,97	0,97	0,99	1,044	1,025	1,013	0,995
Ti	0,01	0,03	-	-	-	-	-	-	-
Fe^t	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	-	0,03	-	-	-	0,163	0,016	0,502	0,037
Na	0,06	0,14	0,14	0,23	0,03	0,638	0,844	0,466	0,942
K	0,93	0,81	0,91	0,84	0,97	-	0,009	-	-
Ab	5,60	14,24	13,35	21,30	3,09	79,65	97,12	48,14	96,22
An	0,00	2,56	0,00	0,00	0,00	20,35	1,84	51,86	3,78
Or	94,40	83,20	86,65	78,70	96,91	0,00	1,04	0,00	0,00

4.2 Plagioclases

Representative microanalyses from detrital plagioclase crystals are listed in Table 1. Plot on the Or-Ab-An diagram shows that most of the crystals from the Mazia – Votonosi section are albites while few crystals are of oligoclase to andesine composition. The analysed crystals from the Sardinia – Inahos section display a different compositional pattern: there is a wide compositional range, from pure albite up to An_{54} (Fig. 2). The albitic crystals could have been derived either from metapelitic rocks or from altered basaltic rocks from ophiolitic sequences that exist in the broad area. The chemistry of the rest crystals is comparable to analogous crystals from igneous rocks of acid to intermediate composition and/or from amphibolites (of the subophiolitic metamorphic sole). Distinctly one analysed crystal is anorthite (Fig. 2). Such plagioclases can be fractionated only by a hydrous magma of primitive arc-tholeiitic composition (e.g. Wilson, 1989) and are commonly present in gabbroic and ultramafic rocks that are related to SSZ regime; such plagioclases occur in both Pindos and Koziakas gabbros.

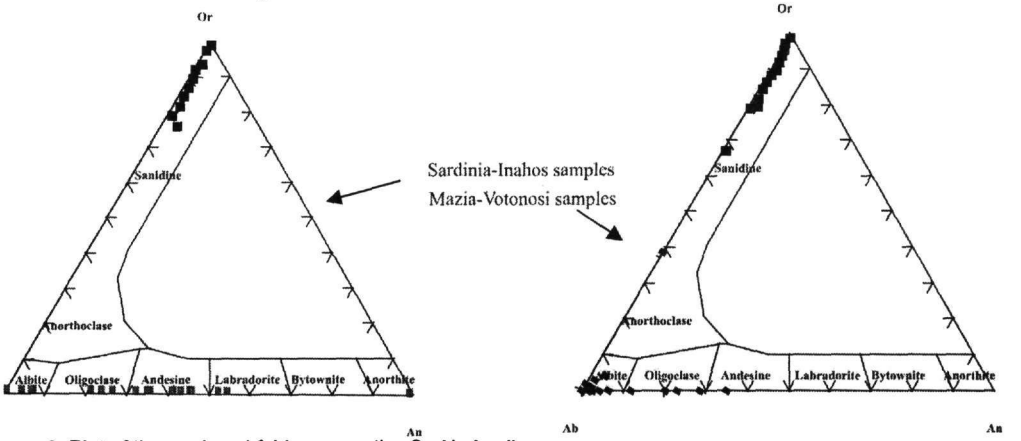


Figure 2: Plot of the analysed feldspars on the Or-Ab-An diagram.

4.3 Spinels

Detrital spinels were recognised within samples from both the investigated areas (Table 2). It is well know that spinels are typical minerals occuring in ophiolite complexes. Two groups of spinels were recognised in the samples from the Mazia-Votonosi section: a group rich in Cr and a group poorer in Cr (Fig. 3). The analysed crystals from the Sardinia-Inahos section are similar to the second group of spinels (Fig. 3). All samples are analogous to spinels from the Pindos ultramafic rocks while the rich in Cr spinels fron the Mazia-Votonosi section are also comparable to spinels occuring in the Vourinos ophiolite (Fig. 3).

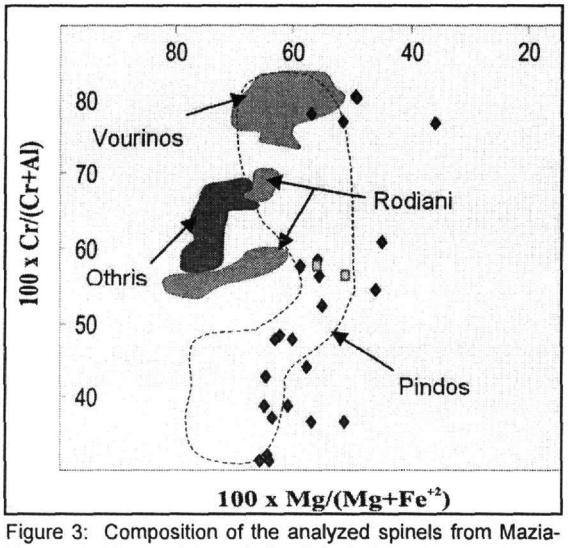


Figure 3: Composition of the analyzed spinels from Mazia-Votonosi (diamonds) and Sardinia-Inahos (squares) sections. For comparison fields defined by spinels from Pindos, Othris Vourinos and Rodiani ophiolites are shown (data from Economou et al. 1986, 1995, 1999, Gartzos et al. 1990 and Migiros et al. 1991).

4.4 Tourmalines

Tourmaline comprises a stable mineral that commonly exists in pelitic rocks as well as in granites, throughout the Pelagonian zone, the Attic-

Cycladic and the Serbomacedonian Zone in Greece. Detrital tourmaline has only found in samples from the Sardinia-Inahos section. Representative tourmaline analyses from that area are given in Table 3. B was calculated of based on a stoichiometric basis. The analysed tourmalines show cohesive results and are poor in Ca contents; therefore they can be compared to analogous crystals originating from metapelitic rocks (Fig. 4). Absence of published tourmaline data does not enable us to compare our analyses to other ones. We only can state that metapelitic rocks from the Pelagonian zone could stand as candidate sources, since it is the spatially closest region where tourmaline occurs in Greece.

Table 2. Representative spinel microanalyses from the Mazia- Votonosi (MB) and Sardinia – Inahos (A) sections (-: below detection limit).

Sample	MB14	MB14	MB14	MB14	A7	A7
Spot	5	7	61	4	2	2
Pos.	2	3	1	2	1	2
SiO_2	0.56	0.48	0.71	0.72	0.62	0.36
TiO_2	0.15	0.26	0.17	0.05	0.28	-
Al_2O_3	23.20	19.36	34.64	40.36	22.68	22.54
Cr_2O_3	42.18	44.72	29.75	27.44	43.76	45.44
FeO^t	23.25	24.54	22.63	15.25	19.58	17.00
MnO	0.38	0.26	0.25	0.29	-	0.30
MgO	9.37	9.23	10.99	14.23	11.50	12.12
CaO	0.24	0.27	0.15	0.15	0.15	-
Na_2O	0.19	0.25	0.20	0.27	0.71	1.08
K_2O	-	-	-	-	-	-
	99.52	99.37	99.49	98.76	99.28	98.84
Structural formulae on the basis of 32 O						
Si	0.142	0.124	0.169	0.165	0.155	0.090
Al	6.908	5.901	9.736	10.860	6.676	6.634
Cr	8.422	9.140	5.607	4.951	8.638	8.968
Fe^{+3}	0.499	0.784	0.457	0.015	0.478	0.308
Ti	0.029	0.051	0.031	0.009	0.053	-
O	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000
Fe^{+2}	4.417	4.527	4.060	2.899	3.615	3.245
Mn	0.081	0.057	0.051	0.056	-	0.064
Mg	3.532	3.561	3.910	4.847	4.285	4.516
Ca	0.065	0.075	0.038	0.037	0.040	-
Na	0.093	0.125	0.093	0.012	0.344	0.523
K	-	-	-	-	-	-

4.5 Epidotes

Only four epidote crystals were feasible to analyse from Sardinia-Inahos section since most of the observed crystals yielded low quality analyses probably due to secondary effects (Table 4). The Ps content in these crystals range from 14.8 to 25 and when plot on a Fe^t vs. Al^{VI} diagram they form a rather cohesive trend similar to that defined by epidotes from amphibolites, gabbros and basalts in the Koziakas ophiolite (Fig. 5).

Table 3. Representative detrital tourmaline analyses from the from the Sardinia – Inahos section (-: below detection limit).

Sample	A7	A4	A4
Spot	3	6	2
Pos.	3	2	6
SiO_2	36.87	37.56	36.77
TiO_2	-	0.82	-
B_2O_3	10.61	10.75	10.65
Al_2O_3	32.52	30.73	32.62
FeO	7.05	5.66	5.79
MnO	-	-	-
MgO	6.55	7.97	7.58
CaO	-	1.67	-
Na_2O	2.76	2.48	2.79
K_2O	-	-	-
Total	96.36	97.64	96.20
Structural formulae on the basis of 31 O			
B	3.000	3.000	3.000
Si	6.040	6.075	6.004
Al	6.278	5.857	6.277
Ti	-	0.100	-
Fe^{+2}	0.966	0.765	0.791
Mn	-	-	-
Mg	1.600	1.922	1.845
Ca	-	0.289	-
Na	0.877	0.778	0.883
K	-	-	-

Table 4. Epidote analyses from the Sardinia – Inahos (A) sections (-: below detection limit).

Sample	A1	A1	A1	A1
Spot	3	4	5	8
Pos.	8	1	2	1
SiO_2	39,24	40,02	40,35	39,49
TiO_2	-	0,09	-	2,19
Al_2O_3	23,33	24,50	27,65	22,46
Fe_2O_3	10,70	9,53	6,77	10,61
Cr_2O_3	0,32	-	0,11	0,54
MnO	-	-	-	-
MgO	0,13	-	-	-
CaO	23,22	22,31	22,57	23,61
Na_2O	0,63	0,17	-	-
K_2O	0,06	-	-	-
Total	97,63	96,62	97,45	98,90
Structural formulae on the basis of 25 O				
Si	6,16	6,27	6,21	6,12
Al^{IV}	-	-	-	-
	6,16	6,27	6,21	6,12
Al^{VI}	4,31	4,52	5,01	4,10
Ti	-	0,01	-	0,26
Fe^{+3}	1,40	1,25	0,87	1,37
Cr	0,04	-	0,01	0,07
Mn	-	-	-	-
Mg	0,03	-	-	-
Ca	3,91	3,75	3,72	3,92
Na	0,19	0,05	-	-
K	0,01	-	-	-
Ps	24,51	21,66	14,79	25,04

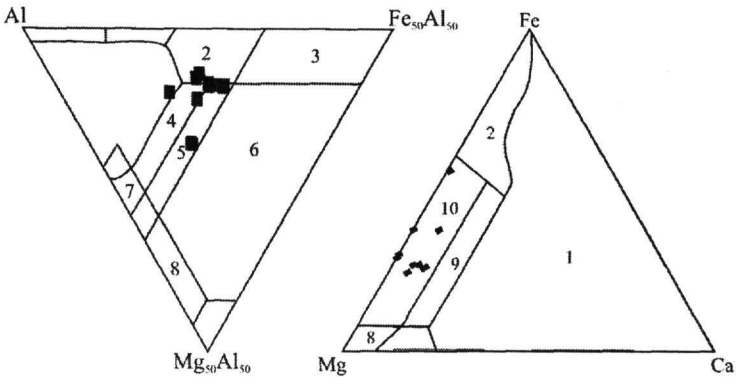


Figure 4. Composition of studied turmalines in relation with Al, Mg, Fe and Ca ions (after Henry & Guidotti, 1985). Fields represent: 1) Li-rich granitoid pegmatites and aplites, 2) Li-poor granitoids and associated pegmatites and aplites, 3) Fe^{+3}-rich quartz tourmaline rocks, 4) Metapelites and metapsammites coexisting with an Al- saturating phase, 5) Metapelites and metapsammites not coexisting with an Al- saturating phase, 6) Fe^{+3} – rich quartz-tourmaline rocks calc-silicate rocks and metapelites, 7) Low-Ca meta-ultramafics and Cr- V-rich metasediments, 8) Metacarbonates and metapyroxenites, 9) Ca-rich metapelites, 10) Ca-poor metapelites, metapsammites and quartz-tourmaline rocks.

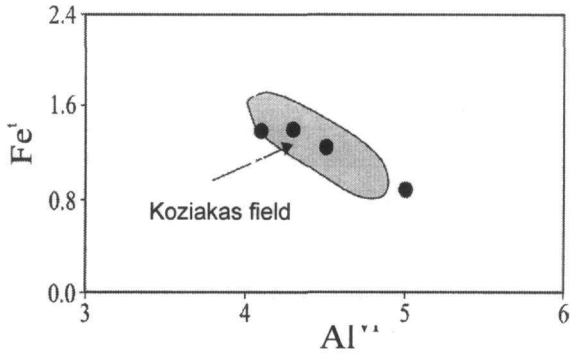


Figure 5. Plot of the analysed epidotes from the Sardinia-Inahos section on a Fe^t vs. Al^{VI} diagram. For comparison, the field defined by epidote analyses from the Koziakas ophiolite is shown (data after Pomonis, 2003).

4.6 Muscovites

Representative muscovite grain analyses are given in Table 5. The Si/Al^{IV} ratio of the studied muscovites is greater than 3, and Si lies between 3.2 and 3.6 (atoms p.f.u., on the basis of 11 oxygens) indicating increased phengitic component (Massone and Shreyer, 1986). Consequently, their original formation is related to relatively high pressure conditions (Guidotti & Sassi, 1976, Massone & Schreyer, 1983). Analogous muscovite crystals are widespread in metapelitic rocks from the Pelagonian Zone.

Table 5. Representative muscovite analyses from the Mazia-Votonosi (Mb) and Sardinia – Inahos (A) sections (-: below detection limit).

Sample	A1	A4	A7	Mb14	Mb14	Mb14	Mb3
Spot	1	5	4	2	2	3	3
Pos.	8	2	9	3	4	2	7
SiO_2	48,11	47,21	51,83	49,32	49,37	50,91	52,07
TiO_2	0,82	1,15	-	0,51	-	0,31	-
Al_2O_3	35,25	36,2	27,19	35,93	33,93	34,10	31,67
FeO	1,13	0,87	2,50	0,89	2,73	2,09	2,11
MnO	-	-	-	-	-	-	-
MgO	0,76	0,70	4,08	0,27	0,61	0,69	1,74
CaO	-	-	-	-	-	-	-
Na_2O	1,58	1,79	0,88	0,57	0,58	1,04	0,55
K_2O	9,30	8,82	10,30	9,80	9,86	8,02	9,40
Total	96,95	96,74	96,78	97,29	97,08	97,16	97,54
Structural formulae on the basis of 22 O							
Si	6,251	6,135	6,814	6,349	6,435	6,531	6,698
Al^{IV}	1,749	1,865	1,186	1,651	1,565	1,469	1,302
	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
Al^{VI}	1,710	1,744	0,973	2,051	1,796	2,042	1,759
Ti	0,080	0,112	-	0,049	-	0,030	-
Fe^{+2}	0,123	0,095	0,275	0,096	0,298	0,224	0,227
Mn	-	-	-	-	-	-	-
Mg	0,147	0,136	0,800	0,052	0,119	0,132	0,334
Ca	-	-	-	-	-	-	-
Na	0,398	0,451	0,224	0,142	0,147	0,259	0,137
K	1,542	1,462	1,728	1,61	1,64	1,313	1,543
Ce	0,13	0,07	0,41	0,17	0,22	0,27	0,35
Pg	20,52	23,58	11,48	8,11	8,23	16,48	8,15
Mu	79,36	76,36	88,12	91,72	91,56	83,26	91,50
Si/Al^{IV}	3,57	3,29	5,75	3,85	4,11	4,45	5,14

5 DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The detrital grains and lithic fragments found in sandstones from two sections in the Pindos foreland basin provide evidence for tracing the areas that sourced the clastic material. Occurrence of abundant serpentinites and basaltic fragments, as well as detrital spinel grains and calcic plagioclases (particularly the anorthitic one) are all compatible with major supply from ophiolitic sources. Chlorite grains analyses reported by Vakalas (2003) are mainly Mg- and Si-rich (talc-chlorite), analogous to those occurring in serpentinized peridotites.

Spinels from both sections show a good relation with these originating from the Pindos ophiolite complex. However, some of the analysed crystals from the Mazia-Votonosi are also related to spinels from the Vourinos ophiolitic complex. The fact that this area is in a distal region, reducing the possibility to work as a feeding source, can be overcome by the presence of Kastaniotikos line, which is a major pathway that transports sediments from distal eastern areas to the west (Vakalas 2003).

Evidence for additional supply of the Sardinia-Inahos section by the Koziakas ophiolite is emerged from the epidote chemistry. Although few crystals were possible to be analysed, it seems that all originate from a unique source, since they form a rather good Fe^{t}-Al^{VI} linear trend, similar to that formed by epidotes from the Koziakas suite. Moreover, there is strong evidence from study of paleocurrents that supports this hypothesis (Vakalas 2003).

Abundant petrographic evidence is strongly suggestive for a granitic source (i.e. granite fragments, microcline grains, granophyric textures), as well as for a volcanic source of intermediate composition ((Na,K)-feldspar grains). Albite and oligoclase grains could also have been derived by such rocks but since they are also abundant in altered basalts and amphibolitic rocks from the ophiolite suites mentioned above, their occurrence cannot be conclusive. Paleocurrent study of that area revealed that the most probable candidate plutonic body that also supplied the studied areas is the Varnountas plutonic body for te Mazia-Votonosi section and the Pieria or the Verdikousa pluton for the Sardinia-Inahos region (Vakalas 2003).

The involvement of metasedimentary rocks is apparent from the relevant clasts that are found within the collected samples. The analysed detrital muscovites are rather rich in the phengitic molecule, thus indicating a probable derivation from the Pelagonian Zone, where phengitic crystals commonly exist. Tourmaline, although not related to relevant crystals found in-situ, are most probably derived from the same geological area. Supply from the Pelagonian Zone is also suggested from paleocurrent data (Vakalas 2003).

REFERENCES

Alexander, J., Nichols, G. J., Leigh, S., (1990) The origins of marine conglomerates in the Pindus foreland basin, Greece. Sed. Geol., 66, 243-54

British Petroleum Co Ltd. (B.P.) (1971) The geological results of petroleum exploration in western Greece. Inst. for Geology and Subsurface Research, Special report no. 10, Athens.

Economou, M., Dimou, E., Economou, G., Migiros, G., Vacondios, I., Grivas, E., Rassios, A and Dabitzias, S.,1986. Chromite deposits of Greece. In: Cromites, IGCP 197 (Metallogeny of ophiolites), Athens, 129-159.

Economou-Eliopoulos, M. and Vakondios, I., 1995. Geochemistry of cromites and host rocks from the Pindos ophiolite complex, northwestern Greece. *Chemical Geology*, 122, 99-108.

Economou-Eliopoulos, M., Tarkian, M. and Sambanis, G., 1999. On the geochemistry of chromites from the Pindos ophiolite complex, Greece. *Chemie der Erde*, 59, 19-31.

Faupl P., Pavlopoulos A. and Migiros G., 1999. The Paleogene history of the Pelagonian zone S.L. (Hellenides, Greece): Heavy mineral study from terrigenous flysch sediments. *Geologica Carpathica* , 50, 6, 449-458

Gartzos, E., Migiros, G. and Parcharidis, I., 1990. Chromites from ultramafic rocks of northern Evia (Greece) and their geotectonic significance. *Schweiz. Miner. Petrograph. Mitt.*, 70, 301-307.

Guidotti, C.V. and Sassi, F.P., 1976. Muscovite as a petrogenetic indicator mineral in pelitic schists. *N. Jb. Mineral. Abh.*, 127, 97-142.

Henry, D.J. and Guidotti, C.V., 1985. Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: An example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. *Am. Mineral.*, 70, 1-15.

Hey, M.H., 1954. A new review on the Chlorites. *Min. Mag.*, 224, 277-298.

Leigh, S.P. 1991. The sedimentary evolution of the Pindos foreland basin, western Greece. Ph.D. Thesis, Univ. Wales.

Massone, H.J. and Schreyer, W., 1986. High pressure syntheses and X-ray properties of white micas in the system K_2O-MgO-Al_2O_5-H_2O. *N. Jb. Miner. Abh.*, 153/2, 177-215.

Migiros, G.P., Stasinoulias, E., Stasinoulias, V. and Tsagalidis, A., 1991. *The cromite occurrences in the ultrabasic rocks of Southern Pilio. Bull. Geol. Soc. Greece.*, 25, 2, 321-336.

Pomonis, P., 2003. The Koziakas ophiolite: Geological study, petrogenetic evolution, geotectonic interpretation. Ph.D. Thesis, Univ. Patras, 328pp.

Piper, D. J. W., Panagos, A. G., Pe, G. G., (1978), Conglomeratic Miocene flysch, western Greece. J. Sed. Petr., 48, 117-26

Richter, D., Mariolakos, I., Risch, H. (1978) The main flysch stages of the Hellenides, in: CLOSS, H., ROEDER, D., & SCHMIDT, K. (Eds) Alps, Apennines, Hellenides, E. Schweizerbatsche Verlagsbuch-handlung, 434-438

Vakalas, J., Ananiadis, G., Mpourlokas, J., Poulimenos, D., Getsos, K., Avramidis, P., Zelilidis, A. & Kontopoulos N. 2001. Palaeocurrent directions as an indicator of Pindos foreland evolution (central and southern part), Western Greece. *Bulletin of the Hellenic Geological Society*, vol. XXXIV/2, 785-791.

Vakalas J.P. , 2003. The Evolution of Foreland Basins in Western Greece, Ph.D thesis, University of Patras, 373 pp.

Wilson M. 1989. Igneous petrogenesis. Unwin Hyman, London, 466 pp.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004
Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004
Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

MINERALOGY AND PETROLOGY OF THE BRNJICA GRANITOIDS (EASTERN SERBIA)

N. Vaskovic[1], A. Koroneos[2], G. Christofides[2], D. Sreckovic-Batocanin[1] and D. Milovanovic[1]

[1]*Faculty of Mining and Geology, Djusina 7, 11000 Belgrade, Serbia and Montenegro, nadavask@eunet.yu.*

[2] *Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geolofy, Aristotle University of Thessaloniki, 546 21, Thessaloniki, koroneos@geo.auth.gr, christof@geo.auth.gr*

ABSTRACT

The Variscan Brnjica granitoids in East Serbia, occurring in the Kucaj Terrane of the Carpatho-Balkanides, are composed of hornblende – biotite tonalite (TON), biotite granodiorite (GRD), two-mica granite (TMG) and leucogranite (LG). The rocks analyzed are slightly peraluminous. A pre-plate collision tectonic environment is supported based on the R1-R2 discrimination diagram. A two-step mixing plus fractional crystallization (MFC) process is considered responsible for the evolution of the Brnjica granitoids. In the 1st step, the parental magma (having the composition of the more basic TON) is forming the mineral assemblage $Pl_{59.6}Bi_{10.3}Hb_{10.7}Mt_{0.7}Tit_{1.0}Qz_{17.7}$ by 44% crystallization, and at the same time is mixed (r=0.1) with a magma similar to TMG to give a melt similar to the composition of the less evolved GRD. In the 2nd step, 60% crystallization ($Pl_{39.0}Kf_{1.0}Bi_{25.0}Zr_{0.6}Ap_{1.8}Mt_{1.4}Tit_{1.0}Qz_{30.3}$) of the less evolved GRD and a simultaneous mixing with the same acid magma (TMG) but with higher r (0.6) is needed for the genesis of GRD group. The TON could originate in the crust by melting of amphibolites and basalts under various P-T conditions while the granites could be crustal melts produced by melting of amphibolites, gneisses, graywackes and pelites. Pressure of 2.3 to 4.1 kb and temperatures from 626 to 813 °C were calculated for TON, using hornblende and co-existing hornblende and plagioclase compositions respectively.

1 INTRODUCTION

The Variscan granitoids of East Serbia within the Carpathian-Balkan arc (Fig. 1), form a NNW-SSE elongated zone of about 200 km in length (Fig. 2) that starts from Danube to the north and extends up to the southern slopes of Mt. Stara Planina, at the Yugoslavian-Bulgarian border. The zone comprises eight, relatively large, granitoid plutons (Brnjica, Neresnica, Gornjane, Plavna, Ravno Bucje, Suvodol, Radicevo, Janja), and more than ten small intrusive bodies (Fig. 2). A number of authors assigned the granitoids to the synorogenic sialic magmatism (Petkovic 1960, Pavlovic et al. 1963, Deleon et al. 1962, Divljan & Divljan 1967). Although the East Serbia granitoids were studied by numerous researchers many features concerning magma origin, age, tectonic setting etc. are still unresolved. The age of the plutonites, according to K-Ar, Rb-Sr and U-Pb radiochronological data ranges between 290-310 Ma.

Geotectonicaly the area belongs to the Composite Terrane of the Carpatho-Balkanides (CBCT), comprising five terranes: Vrska Cuka-Miroc (VCMT), Stara Planina-Porec (SPPT), Kucaj (KT), Homolje (HT), and Ranovac-Vlasina-Osogovo (RVOT) (Karamata & Krstic 1996; Fig. 2). Among them the VCMT, SPPT and KT terranes are the most important regarding the Variscan granite magmatism (Fig. 1 and 2).

According to existing structural and petrological data it is accepted that the origin and intrusion of the Eastern Serbia granitoids and the formation of the East Serbian CBCT were related to the closure of oceanic regions (Karamata & Krstic 1996). Reported U/Pb, Rb/Sr and K/Ar ages of granites in the Carpathian-Balkan arc range from 259 to 342 Ma (Deleon et al. 1962).

Regarding the Brnjica granitoids (272-259 Ma – Rb/Sr, Deleon et al. 1962) they intruded mainly discordantly the Ripheo-Cambrian metavolcano-sedimentary rocks (Simic 1962). The same author distinguished leucocratic granites (the oldest phase), porphyritic granites, often followed by dykes of aplitic granites and quartz veins (the second phase) and granodiorites (*sensu lato*), followed by an additional younger dyke phase of fine- to medium-grained granites (the third magmatic phase).

In this paper new mineralogical, petrological and geochemical data are presented and an attempt is made to investigate the origin and evolution of the Brnjica Granitoids (BG), located in the Danube Gorges (Fig. 2), by using major and trace element numerical modelling.

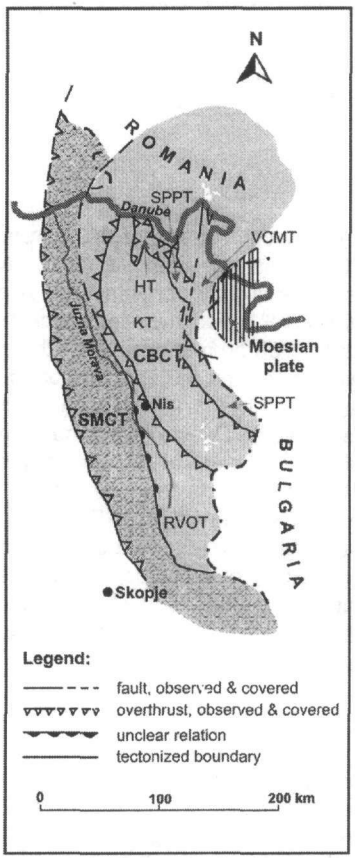


Figure 1. Terranes of East Serbia (after Karamata & Krstic 1996). See explanation in text.

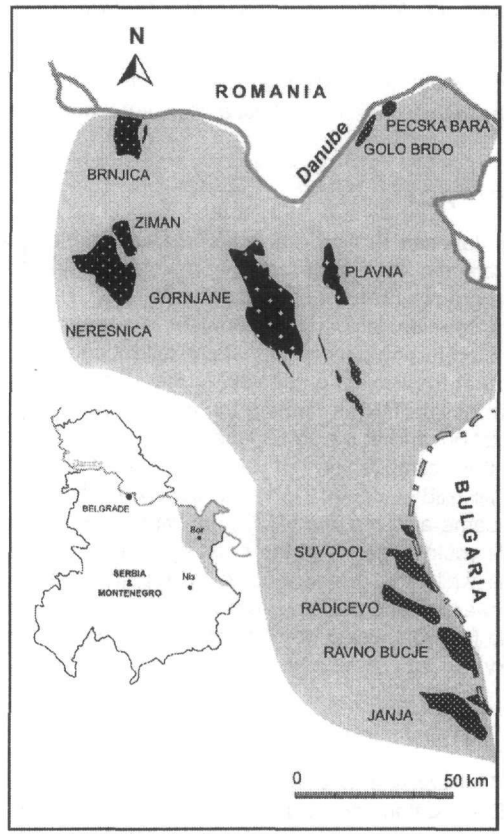


Figure 2. Distribution of Variscan Granitoids in East Serbia.

2 GEOLOGY AND TECTONIC SETTING

The Brnjica granitoids occur in the KT (Krstic & Karamata 1992, Fig. 2), the oldest rocks of which are the Proterozoic Osanica metamorphic rocks, followed by the late Proterozoic to early Cambrian "Green Complex" (Fig. 3). During the Variscan magmatism the Brnjica pluton intruded the above formations, as a late- to post-kinematic intrusion, causing a medium grade thermal metamorphism (Karamata & Krstic 1996, Vaskovic & Matovic 1997 and references therein).

The KT is characterized by a complex geological evolution. Its western and eastern boundary is an Alpine eastward thrust. It is composed of the Proterozoic Osanica medium- to high-grade metamorphics, and Late-Proterozoic to Early-Cambrian low-grade metamorphic rocks. From the Upper Ordovician to the Lower Carboniferous, on the crystalline basement, fossiliferous terrigenous sedi-

ments of the Caledonian-Variscan cycle were deposited in different environments (shallow-marine and deep sea). Small gabbro, diabase and plagiogranite bodies intruded these sediments. They are assumed as intrusions into fracture zones at the margins of an ocean region. The marine regime lasted until the end of the Visean stage, and then, after docking of the KT to the SPPT, the Variscan plutonism took place – the time when the Brnjica granitoids intruded the basement rocks. The Post-Variscan sequences comprise terrigenous sediments of Carboniferous and Permian age. Marine ingression at the beginning of the Lower Triassic initiated the Mesozoic Alpine sedimentary cycle. In some depressions and rifting zones along the reactivated terrane boundaries, flysh was deposited, and in the Upper Cretaceous, volcanic and volcano-sedimentary deposits were formed.

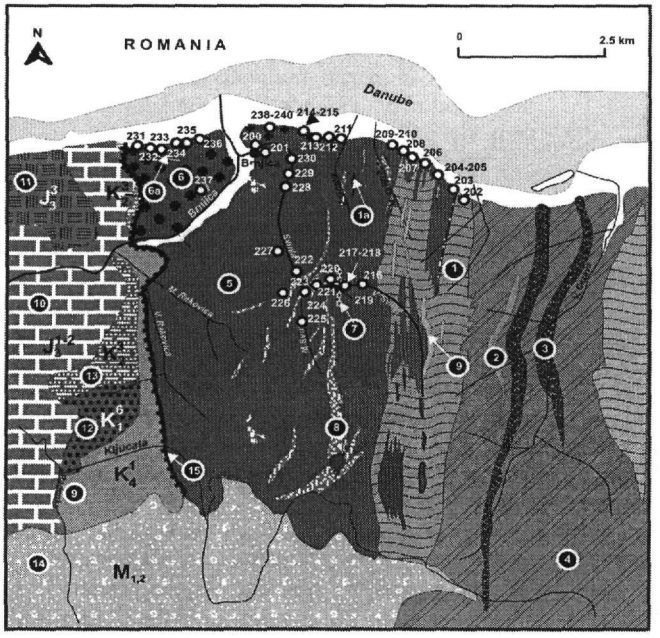


Figure 3. Simplified geological map of the Brnjica granitoids and surrounding area. 1. Gneiss and mica schist (Lower to Middle Proterozoic); 1a. Quartzite 2. Gneiss-granite; 3. Amphibolite (Upper Proterozoic); 4. Greenschist; 5. Tonalite and Granodiorite; 6. Biotite Granodiorite and Granite; 6a. Aplite; 7. Two-mica granite; 8. Contact metamorphosed mica schist and gneiss; 9. Leucogranite, aplite, pegmatite; 10. Limestone; 11. Marly limestone, dolomite and marl; 12. Marly limestone, marl; 13. Conglomerate, sandstone, sometimes glauconitic and claystone; 14. Conglomerate, sandstone and sandy claystone, marl (Neogen-Miocen); 15. Thrust; **O** - Location of samples analyzed in this study.

3 PETROGRAPHY

The Brnjica granitoid pluton has an exposed area of ca. 27 km^2 intruding Proterozoic medium- to high-grade gneisses (subordinate mica schist and amphibolite) and Ripheo-Cambrian meta-volcano-sedimentary series (Fig. 3) with a variety of green rocks (Kalenic et al. 1980). It comprises (±hornblende)-biotite tonalite (**TON**), (±muscovite)-biotite granodiorite (**GRD**), two-mica granite (**TMG**), and leucogranite (**LG**) (Fig. 4).

TON builds the main mass of the pluton (Fig. 3). At a few places, close to the contact zone with schists, on the east side and within the roof zone, inhomogeneities resembling mingling and mixing of tonalitic and granitic, mostly leucocratic, material were observed. Furthermore, in this area a lot of contact metamorphosed xenoliths of basement rocks and rare dark grey igneous enclaves of granodiorite and diorite to quartz diorite composition were also noted. Locally, gradual transitions from tonalite to granodiorite or granite with coarse megacrysts of K-feldspar (1-2.5 cm long) exist. The cryptic transition to granodiorite composition was also petrographically noted. The main tonalitic mass is crosscut by younger dykes of two-mica granites of 10 to 500 m thick (Fig. 3) or thin pegmatite and aplite dykes (10 cm to 1 m thick). Typical mineralogy is, plagioclase, quartz, K-feldspar, biotite, hornblende and apatite, zircon, xenotime and monazite as accessories. Sericite and chlorite are also present, in small quantity, as secondary minerals.

GRD occupies an area of about 1 km^2 in the northwestern part of the main mass (Fig. 3). In places, transitions to granite are found. It is composed of coarse-grained rocks with large, mostly euhedral K-feldspar megacrysts, plagioclase and quartz. Biotite is the only ferromagnesian mineral.

Late and/or subsolidus muscovite is also present in small quantities although some grains have features of primary muscovite. Accessory is apatite, zircon, monazite and magnetite.

TMG occurs in the form of dykes of 10 to 500 m thick, intruding the TON and GRD (Fig. 3). Generally, TMG is represented by medium- to coarse-grained rocks. TMG rocks are also found in the area close to the eastern contact zone of the mass with the crystalline schist (Fig. 3). At a few places, mixing of leucogranitic and tonalitic material was observed. Typical mineralogy is K-feldspar, plagioclase, quartz, biotite and muscovite with small amounts of accessory apatite, zircon and monazite and secondary sericite and chlorite.

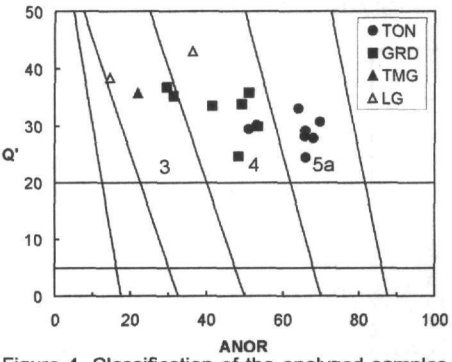


Figure 4. Classification of the analyzed samples of the Brnjica granitoids on the Q-ANOR diagram of Streckeisen & Le Maitre (1979). 3 – granite; 4 – granodiorite; 5a - tonalite.

LG appears as thin elongated bodies at the eastern margin of the pluton, intruding concordantly gneisses (Fig. 3). The rocks are composed of K-feldspar, plagioclase, quartz and muscovite. Apatite, zircon, monazite, magmatic epidote, allanite, titanite and opaques, mostly magnetite, occur as accessories.

4 MINERALOGY

Amphibole (1.5 – 5.6 vol. %) occurs as subhedral to euhedral crystals up to 0.5-1.25 mm long. Microprobe analyses show that amphiboles from the marginal part of the main pluton mass are magnesio-hornblende. Weak zoning within individual grains is reflected by enrichment of Ti in the core and fluctuation of Si and Al^{IV} between core and rim, marked by decrease of Al and increase of Si in the middle or vice versa. Based on Schmidt's (1992) Al-in-hornblende geobarometer and Holland & Blundy's (1994) geothermometer, pressure of 2.3 to 4.1 kb and temperatures up to 813 °C were calculated for the TON.

Biotite (6.5-15.5 vol.%) occurs interstitially to feldspar and quartz usually making fine- to medium-grained oval or elongated segregations up to 1 cm across, sometimes associated with few grains of amphibole. Apatite, zircon, opaques (mostly magnetite), and idiomorphic crystals of titanite appear as inclusions in biotite. Individual flakes are up to 0.5-3 mm long. In the TON, developed in the roof zone and close to the contact zone, biotite is the main ferromagnesian phase as well as in GRD and TMG. In porphyritic amphibole-bearing TON it occurs as fine-grained late-stage groundmass mineral up to 0.25 mm, usually forming elongated, occasionally foliated segregations, and as phenocrysts up to 1.5 mm long. Biotite from TMG (2-8 vol.%) is dark yellow to reddish brown, euhedral to subhedral up to 0.1-0.6 mm or 1- 2 mm long. The analyzed biotites classify as Fe-biotites. X_{Mg} ranges from 0.41 to 0.50. On the discrimination diagrams after Abdel-Rahmann (1994) plot in the calc-alkaline field (Fig. 5).

Muscovite (~ 1-5 vol. %) occurs as primary idiomorphic or secondary flakes, commonly 0.15 to 0.6 mm long and rarely up to 1.25 mm, emplaced between feldspar or intergrown with biotite in TMG, GDR and LG. Sometimes it forms fine-grained elongated segregations. According to their chemical composition some grains are TiO_2-rich (1.96–3.27 wt.%). The analysed white micas have fengitic composition slightly approaching the muscovite end-member. The fengite component ranges from 4 to 18 %. X_{Mg} ranges from 0.32 to 0.62. The mean composition of muscovite suggests that biotites with high Al content coexist with muscovite close to the ideal composition.

Quartz (TON and GDR, 21-26 vol. %, LG, 23-29 vol. %) is xenomorphic, commonly weakly deformed and undulatory. It mostly occurs as interstitial elongated grains up to 0.1-2 mm long.

Plagioclase occurs in all rock-types (50-55 vol.% in TON, 25-35 vol.% in GRD, 22-33 vol.% in TMG and 15-24 vol.% in LG). It forms euhedral to subhedral prismatic crystals, which sometimes enclose tiny flakes of biotite, apatite, zircon and rarely monazite. In GRD and TMG plagioclase is often normally zoned with GRD having higher An% differences between rim (19-28 An%) and core (24-38 An%) than TMG (rim, 24-30 An %; core, 26-31 An%). TON plagioclases show normal and oscillatory zoning either normal (core, 28-32 An%; intermediate, 30-38 An%; rim, 21-35 An%) or reverse (core, 30 An %; intermediate, 29 An%; rim, 34 An%).

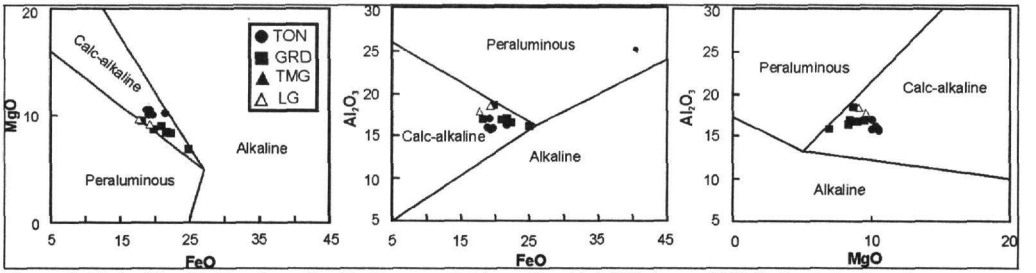


Figure 5. Plot of the biotites from the Brnjica granitoids on the Abdel-Rahman (1994) discrimination diagrams.

K-feldspar is the main constituent in GRD (30-43 vol.%), TMG (35-45 vol.%) and LG (42-56 vol. %), while in TON is present in small quantities (1.5 to 5.5 vol.%), although in rocks having only biotite as the ferromagnesian mineral is higher. It is mostly microcline perthite. Large grains enclose plagioclase and biotite. Its mean composition ranges from $Or_{95}Ab_5$ in TON to $Or_{91}Ab_8$ in LG. Ba content decreases in K-feldspar from TON (0.91-1.78 wt.%) to LG (0.40 wt.%).

5 GEOCHEMISTRY

The chemical composition of the analyzed rocks of Brnjica pluton is shown in table 1 while selected major and trace element variation diagrams are depicted in figure 6. SiO_2 in TON and GRD ranges from 64.2 to 68.2 wt.% and from 68.9 to 72.5 wt.% respectively, in TMG is 73.8 wt.% and in LG ranges from 75.7 to 75.9 wt.%. In TON and GRD, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3t, MgO and CaO, decrease with differentiation forming well-correlated trends. Alkalies and P_2O_5 are rather scattered in TON. In GRD Na_2O decreases and K_2O increases. In TMG and LG most of the elements (e.g. TiO_2, Fe_2O_3t, MgO, CaO, Na_2O) follow the general trend of GRD. In the K_2O diagram the TMG sample and one LG sample follow the increasing trend of GRD. TMG and LG have low P_2O_5 contents. All samples analyzed are slightly peraluminous (A/CNK=0.99-1.25), which is in contrast to the TON and GRD biotite chemistry, straddling the boundary between calc-alkaline and peraluminous fields (Fig. 5).

Regarding trace elements, V, Sc, Ga, Zn, Sr and Zr decrease with differentiation in TON and GRD, while Cu, Co and Y are scatter. Ba, Rb and Nb are rather scatter in TON while in GRD the first two elements increase and Nb decreases. TMG generally follows the GRD trend while LG forms crosscutting trends with the latter.

Based on the R1-R2 diagram of Batchelor & Bowden (1985) most of the Brnjica samples, particularly the TON and GRD ones, plot in field 2 of pre-plate collision granites (VAG) (Fig. 7). The most evolved GRD, the TMG and one LG sample plot in field 6 representing the syn-collision anatectic granites. It must be stressed here that the overlap around this field is predictable, since all granitoids evolve towards minimum melting compositions.

6 DISCUSSION

The Brnjica intrusion is a composite pluton consisting mainly of TON and GRD with subordinate TMG and LG. Biotite composition is more or less the same in TON and GRD with slightly decreasing Mg# from the first to the latter. This decrease can be explained as the result of a differentiation process in which fractional crystallization is involved. On the other hand oscillatory zoning of plagioclase may imply an open system process in which mixing or assimilation is involved. The Harker diagrams (Fig. 6) show continuous evolutionary trends from the TON to the GRD having no compositional gaps. Moreover, there are no sub-parallel or crosscutting trends, and no compositional overlaps between these two rock-types. Slight changes of the trends for some oxides and trace elements exist at around 68% SiO_2. These observations suggest a possible genetic relation between TON and GRD. The changes of the oxide trends could be simply the result of the crystallizing solid change although a more complicated process cannot be excluded. Similarly, a change in the trend is obvious at around 40 ppm of V (Fig. 8). So, a continuous trend (one step process) cannot explain the trace element data for TON+GRD evolution. The granites (TMG, LG) follow in gen-

eral the trend of the GRD but no definite conclusions can be drawn, regarding their genetic relationships with them. The presence of some mixing-mingling phenomena in the field supports the idea of an MFC two-step process to explain the TON+GRD evolution. The main idea is that the more basic magma of TON is mixed with an acid one and at the same time is differentiated through fractional crystallization up to the composition of the less evolved GRD (1st step). After that this evolved magma is differentiated by MFC to reach the composition of the more acid GRD samples (2nd step).

The average composition of BRJ208 and BRJ226 has been used as the parental magma composition; the composition of BRJ211D has been used as the evolved magma while sample BRJ101 as the assimilant. It is considered that the composition of the latter approaches a crust-derived magma. The relatively high difference in SiO_2 between parental and assimilant magma, the presence of mingling phenomena (the two magmas cannot be mixed), and the absence of high correlation coefficients between the trace elements of TON, require the consideration of a small r-value.

Table 1. Major (wt%) and trace (ppm) element chemical analyses of the Brnjica granitoids

Sample	BRJ 208	BRJ 226	BRJ 228	BRJ 218	BRJ 209	BRJ 227	BRJ 223D	BRJ 223L	BRJ 211D	BRJ 100	BRJ 215	BRJ 211L	BRJ 200	BRJ 212	BRJ 231	BRJ 101	BRJ 214L	BRJ 224
Rock-type	TON								GRD							TMG	LG	
SiO_2	64.23	67.19	67.20	67.40	67.42	67.70	68.18	68.21	68.89	69.16	69.98	70.70	71.92	72.32	72.53	73.77	75.72	75.92
TiO_2	0.87	0.67	0.62	0.52	0.73	0.58	0.65	0.62	0.45	0.37	0.42	0.44	0.41	0.41	0.26	0.15	0.24	0.08
Al_2O_3	16.81	15.96	16.00	16.13	16.31	15.62	15.52	16.09	15.02	15.53	15.23	14.83	14.60	14.07	14.67	15.08	13.04	14.31
Fe_2O_3t	4.61	3.92	3.75	3.94	3.64	4.01	3.71	3.46	3.42	3.06	3.07	3.11	2.63	2.84	2.39	1.10	1.85	0.40
MnO	0.07	0.06	0.06	0.06	0.04	0.07	0.05	0.05	0.06	0.06	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04	0.04	0.03	0.04
MgO	2.02	1.96	1.88	1.61	1.74	1.85	1.68	1.61	1.51	0.89	1.39	1.33	0.83	1.11	0.82	0.36	0.74	0.16
CaO	4.35	3.78	4.00	2.90	3.73	2.96	3.75	3.55	3.42	2.90	2.55	2.39	2.57	1.64	1.84	1.43	1.67	0.85
Na_2O	3.70	3.92	3.93	3.75	3.84	3.72	3.95	3.49	3.53	4.72	3.70	3.47	3.76	3.24	3.36	3.25	3.26	3.22
K_2O	1.89	1.66	1.59	2.35	1.36	2.20	1.64	1.68	2.51	2.47	2.21	2.83	2.06	3.29	3.39	4.05	2.47	4.20
P_2O_5	0.12	0.13	0.09	0.10	0.12	0.10	0.14	0.11	0.10	0.11	0.07	0.13	0.07	0.07	0.11	0.06	0.07	0.08
LOI	1.01	0.76	0.56	0.88	0.87	1.02	0.77	0.82	0.76	0.73	0.91	0.72	0.75	0.69	0.60	0.71	0.55	0.66
Total	99.68	100.01	99.68	99.64	99.80	99.83	100.04	99.69	99.67	100.00	99.57	100.00	99.64	99.73	100.01	100.00	99.64	99.91
V	52	46	51	42	51	48	46	43	38	26	37	35	22	31	25	13	22	4
Cr	14	17	17	19	11	25	19	14	16	11	9	15	4	17	14	7	11	0
Co	23	22	27	25	31	25	26	30	20	51	25	23	29	31	23	60	21	24
Ni	15	17	16	16	13	20	17	15	13	5	10	13	6	13	8	3	7	1
Cu	15	6	8	6	14	5	16	19	10	2	3	11	3	17	6	41	16	2
Zn	58	51	52	58	47	66	60	51	47	55	43	44	49	40	35	28	28	8
Ga	20	19	18	18	17	20	18	18	18	13	17	17	15	15	16	12	13	12
Rb	91	73	64	97	65	103	69	70	103	84	95	104	84	109	113	141	79	112
Sr	466	386	421	369	474	327	409	409	302	321	310	298	220	260	221	216	260	183
Y	15	22	13	11	7	19	23	21	21	8	13	16	7	13	17	5	11	10
Zr	181	164	175	147	170	149	158	149	141	116	119	141	104	159	114	74	112	30
Nb	11	12	8	9	6	11	9	8	9	8	7	8	8	7	10	7	4	1
Ba	527	450	526	633	436	406	499	626	776	568	619	841	532	966	781	606	835	831
Sc	7	8	6	7	7	8	6	6	6		7	5	2	5	6	3	4	1

Fe_2O_3t: Total iron as Fe_2O_3

Since a low r-value is considered, a major element modelling of a simple fractional crystallization process can help us to estimate the F-value as well as the proportion of minerals crystallized.

The chemical compositional variations are used to determine the mineral phases that control the two steps. The decrease in Fe_2O_3t, MgO, MnO (Fig. 6) with differentiation indicates crystallization of biotite and/or hornblende, and magnetite, while the decrease in CaO and Al_2O_3 shows crystallization of plagioclase and/or hornblende. The decrease of TiO_2 indicates the involvement of titanite as well as biotite and/or hornblende. The K_2O constant behaviour indicates that the involvement of K-feldspars in the evolution of TON was not significant. In the GRD rocks the major element variation trends, except alkalies and P_2O_5, are very similar with those of the TON rocks (except the variation degree), and suggest that the fractionating assemblages (except hornblende) in the two rock groups are quite similar.

1st step: As crystallizing phases for the major element modelling of this step analyses of Pl(core), Kf, Bi, Hb(core) and Tit from BRJ-208, and Zr, Ap, Mt from the literature (Deer et al. 1992) were used. The model requires 44% (F=0.56) crystallization of the parental magma resulting to a mineral assemblage, represented by $Pl_{59.6}Bi_{10.3}Hb_{10.7}Mt_{0.7}Tit_{1.0}Qz_{17.7}$, to reproduce the major element composition of the daughter magma. The sum of the squared differences is quite low (Σd^2=0.37).

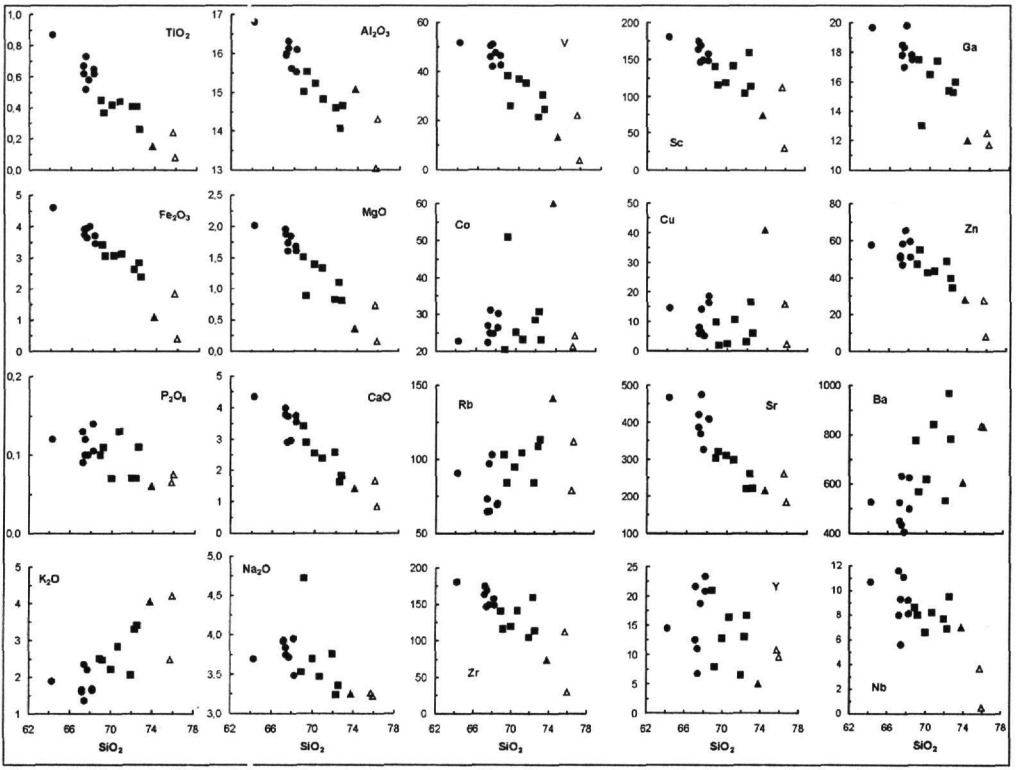


Figure 6. Major (wt%) and trace (ppm) element variation diagrams for the Brnjica granitoid rocks. Symbols as in figure 4.

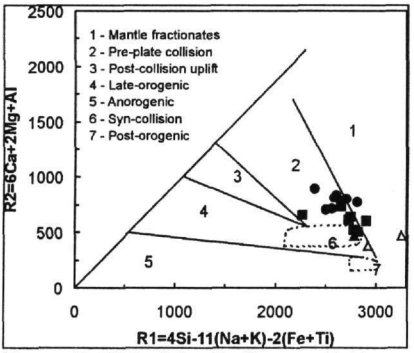


Figure. 7. Plot of the Brnjica granitoids on the R1-R2 discrimination diagram of Batchelor & Bowden (1985). Symbols as in figure 4.

The mineral assemblage was used along with distribution coefficients (kd) of trace elements from the literature to calculate the D (bulk distribution coefficients) of the trace elements. After that, using the trace element composition of the parental magma (average BRJ208 and BRJ226), the assimilant (BRJ101) as well as the F and D calculated and r=0.1, the trace element composition of the evolved magma was estimated using the De Paolo (1981) equation. The results are plotted as a continuous line in the trace element vs. V diagrams along with the analysed samples (Fig. 8).

2nd step: Using the trace element composition of the resulting magma (similar to BRJ211D) the same process (MFC) was considered to reach the composition of the more evolved GRD samples, represented by BRJ200. A relative high r-value for this step was assumed due to the low difference in silica content of the parental and assimilant magma, the absence of mingling phenomena in GRD as well as the pres-

ence of high correlation coefficients between the trace elements of GRD. In this case the high r-value makes useless the major element modelling. The D values of the trace elements were calculated for all the combinations of F (0.7, 0.6, 0.5 and 0.4) and r (0.5, 0.6, 0.7 and 0.8). Sixteen combinations were totally used. For each one of these combinations the D value (D_{obs}), needed to reach the concentration of the evolved magma starting from the parental, was calculated. Having the D and the kds, the proportion of minerals crystallized can be calculated using a system of linear equations. After that, the D value for that assemblage was recalculated (D_{calc}). Anyone of these calculations leaves a residue [$\Sigma d^2=(D_{obs}-D_{calc})^2$]. The best of these combinations (sum of the squared differences =0.000), describing the trends of all the trace elements used, is the one using F=0.40 (60% crystallization) and r=0.6, while the mineral assemblage calculated is $Pl_{39.0}Kf_{1.0}Bi_{25.0}Zr_{0.6}Ap_{1.8}Mt_{1.4}Tit_{1.0}Qz_{30.3}$. Then, using the trace element composition of the parental magma (similar to BRJ211D), the assimilant (BRJ101) and F, D and r-values calculated from the above-mentioned system, the trace element composition of the evolved magma was estimated. The results are plotted as a dashed line in the trace element vs. V diagrams (Fig. 8).

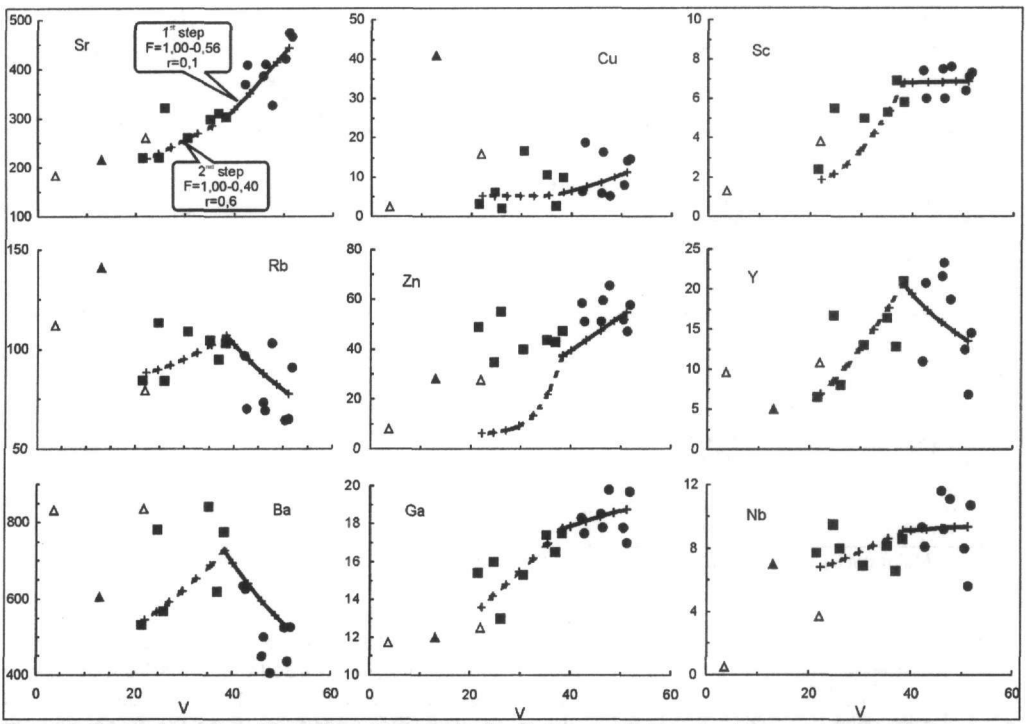


Figure 8. Trace element vs. V variation diagrams for the Brnjica granitoid rocks. Lines represent calculated concentrations of the trace elements in the two step MFC evolution process. Symbols as in figure 4.

The silica-rich character of the rocks and the absence of genetic relations with rocks having basic compositions favours, without ruling out an involvement of a mantle–derived magma, an origin by crustal melting under various P-T conditions. Assuming such a process for the production of the melts that gave the rocks investigated, experimental compositions from a database formed from the literature, were used for comparison. The experimental compositions are the results of melting experiments, which have been carried out on rocks representing the composition of the crust (tonalites, gneisses, basalts, andesites, amphibolites, pelites, greywackes) under various P-T conditions, producing melts with variable SiO_2 content. Selected experimental melts, having similar compositions with the analyzed rocks, plot on the diagram Al_2O_3-(Na_2O+K_2O+CaO) – Na_2O+K_2O – $CaO+FeO+MgO$ of figure 9, along with the composition of the TON, TMG and LG. The diagram shows that a variety of rocks could give crustal melts, similar to the investigated rocks. In particular, rocks of amphibolitic composition melted under pressure of 16 kbar and temperature of 1000 -1030

°C (Rapp et al. 1991), and basaltic composition, melted under pressure of 10-22 kbar and temperature of 1025-1100 °C (Rapp & Watson 1995) can produce melts with silica content ranging between about 61 and 67 wt %, which are similar to TON or have slightly lower silica content.

The TMG and LG could be the results of melting of amphibolites (P, 3 kbar; T, 900 °C; Beard & Lofgren 1991), gneisses (P, 5-14 kbar; T, 800-1025 °C; Holtz & Johannes 1991; Skjerlie & Johnston 1993; Skjerlie et al. 1993; Beard et al. 1994), graywackes (P, 0.3-5 kbar; T, 840 -1040 °C (Patino Douce & Beard 1996; Montel & Vielzeuf 1997), as well as pelites (P, 10 kbar; T, 850-925 °C; Skjerlie et al. 1993; Pickering & Johnston 1998).

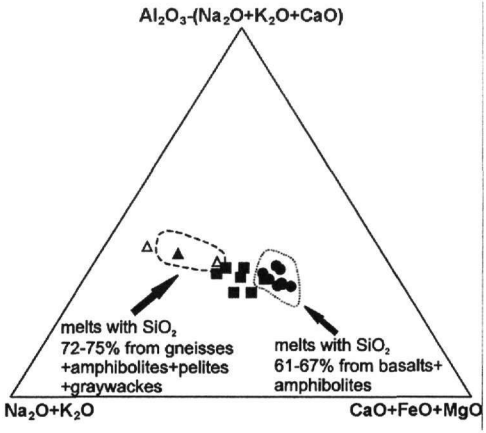


Figure. 9. Plot of the Brnjica granitoids on the Al_2O_3-(Na_2O+K_2O+CaO) – Na_2O+K_2O – CaO+FeO+MgO diagram. Fields represent experimental melts. See text for explanation. Symbols as in figure 4.

7 CONCLUSIONS

The Brnjica intrusion is a composite pluton consisting of TON, GRD, TMG and LG. Fe-biotite is the main ferromagnesian constituent in all rock-types except LG. Magnesiohornblende is present, in small quantities, only in TON. Muscovite is TiO_2-richer in GRD and TMG relative to LG. Plagioclase, often exhibiting normal and oscillatory zoning, ranges from An_{16} to An_{38} and K-feldspar (Or_{95-91}) is mostly microcline perthite. Minimum crystallization pressure of 2.3 to 4.1 kb and temperatures from 626 to 813 °C were calculated, from co-existing hornblende and plagioclase in the TON.

All major elements, except alkalies, decrease with differentiation, defining well-correlated trends. The rocks analyzed are slightly peraluminous although the biotite chemistry is consistent with a calc-alkaline character. A pre-plate collision tectonic environment is supported based on the R1-R2 discrimination diagram.

A two-step mixing plus fractional crystallization (MFC) process is considered responsible for the evolution of the Brnjica granitoids. The MFC process has been modelled by means of major elements least squares petrographic mixing calculations (1st step only) as well as trace elements (both steps). For the 1st step, 44% crystallization of the mineral assemblage $Pl_{59.6}Bi_{10.3}Hb_{10.7}Mt_{0.7}Tit_{1.0}Qz_{17.7}$ from the parental magma (having the composition of the more basic TON), mixed with a magma similar to TMG with r=0.1, is needed to reproduce the composition of the less evolved GRD. In the 2nd step, 60% crystallization ($Pl_{39.0}Kf_{1.0}Bi_{25.0}Zr_{0.6}Ap_{0.8}Mt_{1.4}Tit_{1.0}Qz_{30.3}$) of the latter and a simultaneous mixing with the same acid magma but with higher r (0.6) is needed for the genesis of GRD group.

The TON could originate in the crust by melting of amphibolites and basalts under various P-T conditions while the granites could be crustal melts produced by melting of amphibolites, gneisses, graywackes and pelites.

ACKNOWLEDGEMENTS

Thanks are due to Dr. E. Kotali and Dr. Th. Daflos for rock analyses, and Dr. E. Pavlidou and Dr. L. Papadopoulou for microprobe mineral analyses. Thanks are also due to Prof. S. Karamata for review of the manuscript and helpful discussions.

REFERENCES

Abdel-Rahman, A. F. M. 1994: Nature of biotites from alkaline, calk-alkaline and peraluminous magmas. J. Petrol., 35, 525-1029.

Batchelor, R.A. & Bowden, P. 1985: Petrogenetic interpretation of granitoid rock series using multicationic parameters. Chem. Geol. 48, 43-55.

Beard, J.S. & Lofgren, G.E. 1991: Dehydration melting and water-saturated melting of basaltic and andesitic greenstones and amphibolites at 1, 3 and 6.9 kb. J. Petrol. 32, 365-401.

Beard, J.S., Lofgren, G.E., Sinha, A.K. & Tollo, R.P. 1994: Partial melting of apatite- bearing charnokite, granulite and diorite: Melt compositions, restite mineralogy and petrologic implications. J. Geoph. Res. 99, 21591-21603.

De Paolo, D.J. 1981. Trace element and isotopic effects of combined wall-rock assimilation and fractional crystallization. Earth Planet Sci. Letters, 53, 189-202.

Deer, W.A., Howie, R.A. & Zussman. J. 1992: An introduction to the rock-forming minerals. 2nd edition. Longman. 696pp.

Deleon G., Lovric, A. & Cervenjak, Z. 1962: Some data on the age of granitoid rocks and some mineralization within Carpatho-Balkanides in the East Serbia. Referati V Savetovanja geologa FNRJ, Beograd, 59-62 (in Serbian).

Divljan, M. & Divljan, S. 1967: Granitoids of the Yugoslav part of the Carpatho-Balkanides in the East Serbia. VIII Congress of Carpathian-Balkan Geological Association – Geological review of Carpatho-Balkanides, Beograd, 27-29 (in Serbian).

Holland, T. & Blundy, J. 1994: Non-ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing on amphibole-plagioclase thermometry. Contrib. Mineral. Petrol., 116, 433-447.

Holtz, F. & Johannes, W. 1991: Genesis of peraluminous granites. Experimental investigation of melt compositions at 3 and 5 Kb and various H_2O-activities. J. Petrol. 32, 935-958.

Kalenic, M., Hadzi-Vukovic, M., Dolic, D., Loncarevic, C. & Rakic, M. O. 1980: The Explanatory book for the sheet Kucevo. Ed. Savezni geoloski zavod, Beograd, 80p (in Serbian with English abstract).

Krstic, B. & Karamata, S. 1992. Terranes of theEastern Serbia Carpatho-Balkanides. Comptes rendus des Sciences de la Soc. Serbe de geol., Livre jubilarie (1998-1991), 57-74, Beograd.

Karamata, S. & Krstic, B. 1996: Terranes of Serbia and neighbouring areas. In "Terranes of Serbia" (Ed. V. Knezevic-Djordjevic & B. Krstic), Beograd, 25-40.

Montel, J.M. & Vielzeuf, D. 1997: Partial melting of metagreywackes, II. Compositions of minerals and melts. Contrib. Mineral. Petrol 128, 176-196.

Patino Douce, A.E. & Beard, J.S. 1996: Effects of P, f(O_2) and Mg/Fe ratio on dehydration melting of model metagreywackes. J. Petrol. 37, 999 -1024.

Pavlovic, S., Sikosek, B. & Ristic, M. 1963: Geological, tectonical and petrochemical researches of some granitoid rocks in Yugoslavia and their metallogeny. Fond Geoinstituta, Beograd, 100p (in Serbian).

Petkovic, K. V. 1960. Tectonic Map FNRJ. Glas SAN, CCXLIX. Department of the Natural and mathematic sciences, knj. 22, Beograd, 129-144.

Pickering, J.M. & Johnston, D. 1998: Fluid-absent melting behavior of a two mica metapelite: experimental constraints on the origin of Black Hills granite. J. Petrol. 39, 1787-1804.

Rapp, R.P. & Watson, E.B. 1995: Dehydration melting of metabasalt at 8-32 kbar: implications for continental growth and crust – mantle recycling. J. Petrol. 36, 891-931.

Rapp, R.P., Watson, E.B. & Miller, C.F. 1991: Partial melting of amphibolite/eclogite and the origin of Archean trondhjemites and tonalities. Precambrian Res. 51, 1-25.

Schmidt, M. W. 1992: Amphibole composition in tonalite as a function of pressure: an experimental calibration of the Al-in-hornblende-barometer. Contrib. Mineral. Petrol., 110, 304-310.

Simic, M. 1962. Petrological and structural study of the Brnjica granitoid mass in the NE Serbia. Unpublished PhD. Faculty of Technology University of Zagreb. 215p (in Serbian).

Skjerlie, K.P. & Johnston, D.A. 1993: Fluid-absent melting behavior of an F-rich tonalitic gneiss at mid-crustal pressures: implications for the generation of anorogenic granites. J. Petrol. 34, 4, 785-815.

Skjerlie, K.P., Patino Douce, A.E. & Johnston, D.A. 1993: Fluid-absent melting behavior of a layered crustal protolith: implications for the generation of anatectic granites. Contib. Mineral. Petrol. 114, 365-378.

Streckeisen, A. & Le Maitre, R. W. 1979: A chemical approximation to the modal QAPF classification of the igneous rocks. N. Jb. Min. Abh., 136, 169-206.

Vaskovic, N. & Matovic, V. 1997: The Hercynian granitoids of Djerdap (North-East Serbia). Proc. Intern. Symp. "Geology in the Danube Gorges", 130-141.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΓΓΡΑΦΕΩΝ



AUTHOR INDEX

Α

Αηδονά Ε. 1194
Αλεξούλη-Λειβαδίτη Α. 826,1008,1568,1578
Αλμπανάκης Κ. 950
Αναγνωστόπουλος Κ. 1743,1882
Ανδρονικίδης Ν. 1204,1214
Ανδρώνης Β. 885
Αντωνάκος Α. 1952
Αντωνιάδης Κ. 2038
Αντωνιάδης Π.Α. 734
Αντωνίου Μ. 1728
Αποστολίδης Ε. 1806,1816
Αργυριάδης Ι. 802
Αρίκας Κ. 140,482,492
Ασημακοπούλου Α. 631
Αστάρας Θ. 876
Αυγερινάς Α. 1540

Β

Βάγιας Δ. 300
Βαϊόπουλος Δ. 1338
Βαλαδάκη Α. 1328
Βαλκανιώτης Σ. 1560
Βαργεμέζης Γ. 1224
Βασιλάκης Ε. 894
Βασιλείου Ε. 1944
Βαφείδης Α. 1204,1214,1234
Βερυκίου-Παπασπυριδάκου Ε. 958,968
Βιδάκης Μ. 2
Βογιατζής Δ. 1735,1892
Βουβαλίδης Κ. 876,950,978
Βουγιούκας Δ. 63
Βουδούρης Κ. 1952
Βουδούρης Π. 387,482,492,518,526,1356
Βρουχάκης Ι. 978
Βρυνιώτης Δ. 150

Γ

Γαλανάκης Δ. 2
Γαλανοπούλου Σ. 1728
Γαλετάκης Μ.Γ. 274
Γασπαράτος Δ. 158,174
Γεραγά Μ. 745
Γιαννούλης Χ. 360
Γιαννουλόπουλος Π. 1962
Γκαϊτατζής Β. 1036
Γκανάς Α. 1560
Γκάρτζος Ε. 174,377
Γραμματικόπουλος Ι. 1743
Γρηγοράκου Ε. 1944

Δ

Δανάμος Γ. 816
Δασύρας Α. 1214
Δελημάνη Π. 988,998
Δελήμπασης Ν. 1356
Δημητρακόπουλος Δ. 1944
Δημητριάδης Ι. 1036
Δημητριάδης Σ. 502
Δημητρίου Α. 1735,1892
Δημήτρουλα Μ. 369
Δημόπουλος Γ. 1757,1833,1972,1982,2012
Δήμου Ε. 436
Διακαντώνη-Μαρκοπούλου Α. 639,649
Διαμαντής Ι. 1054,2057
Δούκας Ι. 1328
Δρακοπούλου Ε. 2038,2048
Δρακοπούλου Σ. 2021
Δρακούλης Α. 446

Ε

Ευθυμίου Γ. 216

Ζ

Ζαγγανά Ε. 2067
Ζακυνθινός Γ. 216
Ζαχαριάδου Σ. 502

Η

Ηλιάδου Σ. 10

Θ

Θεοδοσίου-Δρανδάκη Ε. 626
Θεοδουλίδης Ν. 1328
Θεοχάρη Μ. 1044

Ι

Ιωακείμ Χ. 670

Κ

Καββαδάς Μ.Ι. 1781
Καβούρη Σ. 526
Κακαβάς Ν. 1356
Καλαϊτζίδης Σ. 300,464
Καλλιώρας Α. 1054,2057
Καλυκάκης Σ. 1244
Καμπέρης Ε. 1992
Κανελλόπουλος Χ. 518
Κανελλοπούλου Γ. 164
Καντηράνης Ν. 446,1120,1735
Καραγιαννίδης Ν. 43
Καραντάση Σ. 454
Καραντώνης Γ. 1328
Καρκάνας Α.Π. 660,1044
Κάρμης Π. 1224
Καρύμπαλης Ε. 1044
Καρύτσας Κ. 1182
Καστρινάκη Α. 19,511
Κασώλη-Φουρναράκη Α. 10,34
Κατερινόπουλος Α. 387,492,518,526

Κατσάνου Κ. 2031
Κεραμυδάς Δ. 1560
Κίλιας Α. 1540,1833,1853
Κίλιας Σ. 526
Κιτσόπουλος Κ.Π. 350,360
Κόκκινου Ε. 1992
Κολοβός Ν. 292,2087
Κομματά Π. 950
Κοντόπουλος Ν. 660,679,1026,1064
Κοντοπούλου Δ. 1194
Κορκάρης Κ. 1790
Κορωναίος Α. 1540
Κοσιάρης Γ. 454,1112
Κοσκερίδου Ε. 826
Κουκαδάκη Μ. 1204,1214
Κούκουζας Κ. 436
Κουμάκης Ν. 1214
Κουμαντάκης Ι. 1944
Κουτουπές Σ. 1328
Κράνης Χ. 816
Κρητικάκης Γ. 1204,1214,1234
Κριτσωτάκης Μ. 2048
Κυρατζή Α. 1328
Κωνσταντοπούλου Γ. 1750

Λ

Λαδάς Ι. 1872
Λαμπαθάκης Σ. 1214
Λαμπράκης Ν. 1182,2002,2031
Λαμπρόπουλος Β. 1120
Λειβαδίτης Γ. 1008
Λόγος Ε. 764,808
Λόζιος Σ.Γ. 1550
Λουπασάκης Κ. 1757,1972
Λυκούδη Ε. 1728
Λυμπέρης Ε. 1862

Μ

Μακεδών Θ. 1892
Μανάκος Α.Κ. 2012
Μάνος Ι. 1044
Μανούτσογλου Ε. 28,236,246,754,1018,1204,1214
Μανωλιάδης Ο. 292
Μαραντος Ι. 454
Μαργώνη Σ. 978
Μαρίνος Β. 1767,1790
Μαρίνος Π. 1767,1773,1781,1790,1826,1843
Μαριολάκος Η. 1872
Μαρκόπουλος Θ. 28
Μαρκοπούλου-Διακαντώνη Α. 764,808
Μαυρίδου Ε. 734
Μερτζάνης Α. 206,216,1093
Μητρόπουλος Π. 1356
Μιγκίρος Γ. 2077
Μιχαήλ Κ. 369,1112
Μιχαηλίδης Κ. 10,19,397,511
Μιχαλοπούλου Κ. 631
Μονόπωλης Δ. 1992
Μουντράκης Δ. 1540
Μπαθρέλλος Γ. 958,968
Μπαρούτη Β. 1982
Μπάση Ε.Κ. 816
Μπενίση Μ. 1790
Μπιζά Π. 1244
Μπιζούρα Κ. 1018
Μπιρμπίλη Μ. 1182
Μπουζίνος Α. 670
Μπούζος Δ. 679,1026
Μυλωνά Γ. 745
Μωραΐτη Ε. 1735
Μωραΐτης Δ. 226,236

Ν

Νίκας Κ. 1952
Νικολακόπουλος Κ. 1338
Νόβακ Μ. 1790
Νταγκουνάκη Κ. 34
Ντουνιάς Γ. 1862
Ντουνιάς Θ. 1781
Ντουρούπη Α. 1862
Ντρίνια Χ. 826

Ξ

Ξειδάκης Γ. 988,998

Ο

Οικονομίδης Δ. 876
Οικονόμου Ν. 1204,1214

Π

Παγούνης Β. 1244
Παναγόπουλος Α. 2021,2048
Παναγόπουλος Γ.Π. 2002,2031
Παπαδόπουλος Α. 206
Παπαδόπουλος Η. 1224
Παπαδόπουλος Χ. 1244
Παπαδοπούλου Κ. 150
Παπαδοπούλου-Βρυνιώτη Κ. 1068
Παπαζησίμου Σ. 300,464
Παπαθανασίου Γ. 1735,1796
Παπαθεοδώρου Γ. 745
Παπακωνσταντίνου Κ. 1214
Παπαμαστοράκης Δ. 2048
Παπανικολάου Δ.Ι. 816,1550
Παπανικολάου Κ. 274
Παρλαμά Λ. 1044
Παυλίδης Θ. 1036
Παυλίδης Σ. 1560,1796
Παυλίδου Ε. 350
Παυλόπουλος Κ. 1044

Πεντάρη Δ. 236
Περδικάτσης Β. 164,236,454
Περλέρος Β. 1773,2021,2038,2048
Πεταλάς Χ. 1054,2057
Πιτιλάκης Κ. 1796
Πλιάκας Φ. 1054,2057
Προβιά Α. 1781
Προβιά Κ. 1862
Πυτικάκης Ε.Λ. 2002,2031

Ρ

Ρόζος Δ. 1806,1816
Ρόκος Ε. 885

Σ

Σαββαΐδης Α. 1328
Σαββαΐδης Π. 1328
Σαρόγλου Χ. 1826
Σερέλης Κ. 377
Σιγάλας Α. 1862
Σικαλίδης Κ. 34,43
Σκαρπέλης Ν. 631
Σκιάνης Γ.Αιμ. 1338
Σκοτίδα Α. 216
Σκούρτσος Ε.Ν. 1550
Σκυλοδήμου Χ. 958,968
Σμπόρας Σ. 1560
Σολδάτος Τ. 502
Σολωμός Χ. 387
Σούκης Κ.Ι. 1550
Σοφιανοπούλου Α. 1120
Σπανού Σ. 950
Σπανουδάκης Ν. 1204,1214
Σπάρταλη Ν. 236
Σπυρίδωνος Ε. 1018,1872
Σταμάτης Γ. 2067,2077
Σταματόπουλος Λ.Α. 1064
Σταμπολίδης Α. 1252
Στεργίου Α.Χ. 446
Στιμάρατζης Θ. 1833,1853
Στούμπος Γ. 1790
Σφέικος Α. 978,1843,1853
Σωτηριάδης Α. 1328
Σωτηρόπουλος Λ. 1862

Τ

Ταρενίδης Δ. 158,174
Τζιαβός Η. 1328
Τριανταφύλλου Γ. 28,246
Τριανταφύλλου Μ. 1044
Τρίκολας Κ. 826,1568,1578
Τρώντσιος Γ. 19,511
Τσαγκαλίδης Α. 158,174
Τσαϊλά-Μονόπωλη Στ. 745
Τσαουσίδου Π. 174,377
Τσιαμπάος Γ. 1826
Τσιραμπίδης Α. 10,19,34,53,511
Τσιώρας Π. 1036
Τσόκας Γ.Ν. 1252
Τσουκαλάς Ν. 1068
Τσούρλος Π. 1224
Τσουρού Θ. 826
Τσώλη-Καταγά Π. 1902

Φ

Φερεντίνος Γ. 745
Φέρμελη Γ. 639,649
Φιλιππίδης Α. 446,1735
Φιλιππίδης Σ. 1892
Φουμέλης Μ. 894
Φουντούλης Ι. 1588,1872
Φυτρολάκης Ν. 1728
Φωκιανού Τ. 283
Φώσκολος Α. 164
Φωτίου Ε. 2087

Χ

Χαϊδευτού Ε. 360
Χαϊντούτη Κ. 158,174
Χαλάστρα Κ. 292
Χατζηαγγέλου Μ. 1833,1882
Χατζηαποστόλου Α. 300
Χατζηγώγος Θ. 1757,1892
Χατζηγώγος Ν. 1833,1892
Χατζηκύρκου Α. 397
Χατζηπαναγής Ι. 63
Χατούπης Θ. 1588
Χρηστάνης Κ. 300,1182
Χρηστάρας Β. 1735,1757,1796,1833,1853,1892
Χρηστίδης Γ. 226,454
Χριστοδουλοπούλου Τ. 1773,1902

A

Ague J. 1626
Aidona E. 1129
Akhalbedashvili L. 226
Albanakis K. 192,1077
Alexopoulos J. 1499
Alonso-Chaves F.M. 1598
Ananiadis G. 534,607,689,717,836,864
Anastasiadis C. 1925
Angelaki M. 1084
Antonarakou A. 772,782
Argyriadis I. 1618
Atzemoglou A. 1262

B

Babič D. 552
Bakopoulos I. 846
Balogh K. 597
Baskoutas I. 1362,1371
Bassi E.K. 1608
Baziotis J. 542
Benetatos C. 1379,1412
Bogdanov K. 406
Bourliva A. 182
Bouzinos A. 334
Branca M. 1064
Braud J. 1618
Brocker M. 568
Brunn J.H. 1618

C

Cetean V. 108,1138,1912
Chasapis A. 1697
Chilakos P. 2094
Christanis K. 334
Christidis G. 72,121
Christofides G. 113,568,615
Ciornei N. 108,1912
Cvetković V. 597

D

Dagounaki C. 80
Dermitzakis M.D. 782
Diamantopoulos A.A. 310
Dimitrakopoulos D.D. 310
Dimitriadis S. 1316
Dimitrova D. 424
Dotsika E. 192
Doukas I. 1509
Doutsos T. 1643
Drakatos G. 1379,1509
Drakopoulos P.G. 1103
Drakoulis A. 320
Drinia H. 772,782

E

Eleftheriadis G. 568
Erić S. 552

F

Facaoaru I. 1912
Fassoulas Ch. 1626
Fernández-Turiel J.L. 263
Filippidis A. 89,254,263,320
Fokaefs A. 1389
Foumelis M. 904
Fountoulis I. 310,1652

G

Gaki-Papanastassiou K. 1154
Galanakis D. 1671
Galanis O.C. 1396
Gartzos E. 196
Georgakopoulos A. 254,263,320
Georgiou Ch. 1671
Gerokyan R. 226
Getsos K. 699
Goetz D. 140
Gourry J.C. 1234
Grigoriadou A. 254,263

H

Hamdan H. 1204,1214
Hatzidimitriou P.M. 1396,1457,1467,1529
Hatzigogos Th. 1412,1509
Hatziotou M.E. 856
Hatzipanagiotou K. 587
Henderson K. 1626
Herraiz M. 1371
Hloupis G. 1269,1279
Hoek E. 1767
Hus J. 856

J

Jacobshagen V. 1636
Jimeno D. 263

K

Kafetsis G. 1347
Kalaitzidis S. 334
Kalogeras I. 1371,1406
Kamberis E. 578
Kantiranis N. 89,320
Karagianni E.E. 1529
Karakaisis G. 1379,1422,1432,1482,1490
Karakitsios V. 578,846
Karantonis G. 1412,1509
Kassoli-Fournaraki A. 80,254,263
Katagas C. 97,474
Kavouras C.N. 2094

Keheyan Y. 226
Kekelidze N. 226
Kementzetzidou K. 1379
Kemeridou A. 792
Kerestedjian T. 424
Kershaw S. 1925
Kilias A. 1316,1598
Kiratzi A. 1379,1412,1509
Kleb B. 1932
Kloos R.M. 482
Kokkalas S. 1643,1706
Koletti L. 846
Kondopoulou D. 1308,1316
Konstantinidis E. 1716
Kontakiotis G. 782
Kontogianni V.A. 1918
Kontopoulos N. 607,689,717,864
Koroneos A. 113,568,597,615
Kostakioti A. 1643
Koukouvelas I.K. 1716
Kourouzidis M. 1422,1432,1671
Koutoupes S. 1412,1509
Krohe A. 558

L

Ladas I. 1652
Lagios E. 913
Lampropoulou P.G. 97
Lapenna V. 1298
Latoussakis I. 1379
Lekkas E. 904
Lekkas S. 1608,1662,1679
Livaditis G. 856
Lykoudi E. 1084

M

Makris J. 1279,1298,1441
Makropoulos C. 1422,1432,1499
Maniatis Y. 192
Manutsoglu E. 856
Marabini F. 1093
Marica S. 103,108
Mariolakos D. 1146
Mariolakos I. 856,1146,1652
Marketos G. 1406
Markopoulos T. 72,856
Marnelis F. 578
Maroukian H. 1154
Matarangas D. 1636
Mauritsch H.J. 1129
Melfos V. 1164
Michael C. 416
Michailidis K. 182
Migiros G. 919
Milovanovic D. 552,615
Mladenova V. 424
Moisidi M. 1279,1441
Mposkos E. 542,558

N

Nassopoulou S. 856
Nikolintaga I. 1441
Notsu K. 1356

O

Orfanogiannaki K. 1451
Orozco M. 1598

P

Paepe R. 856
Pahoula M. 938
Panagiotopoulos D.G. 1482,1519
Panopoulou G. 1362,1371
Panou A. 1412,1457,1467
Papadopoulos G. 1362,1371,1389,1451,1477
Papadopoulou L. 568
Papadopoulou M. 1519
Papaioannou Ch. 1457
Papaioannou I. 1477
Papakonstantinou C.M. 327
Papanikolaou D.J. 1688
Papastefanou C. 113
Papastergios G. 254,263
Papazachos B. 1422,1432,1482,1490
Papazachos C. 1396,1457,1467,1482,1490,1529
Papoulis D. 130,474
Parcharidis I. 904, 913,919,938
Pavlides S. 1477
Pavlidou S. 113
Perdikatsis V. 121,542
Pérez A.C. 1371
Pinarelli L. 1173
Piper W.D.J. 725
Pirli M. 1499
Pirlis E. 938
Piteros Ch. 1154
Pomoni-Papaioannou F. 578,699
Pomonis P. 587
Popov K. 406
Poulos S. 919,1103
Poutoukis D. 192
Proedrou P. 327
Psimoulis P.A. 1918
Psomiadis Em. 919
Psycharis V. 121

R

Rahl J. 1626
Repouskou E. 72
Resimić-Šarić K. 597

Rondoyanni Th. 1671
Roumanis M. 1918
Roumelioti Z. 1379,1412,1509

S

Sabot V. 856
Sachpazi M. 1371
Sakellariou N. 72
Sakkas V. 913
Saltas V. 1298
Sargsyan H. 226
Savvaidis A. 1412,1509,1519
Savvaidis P. 1412,1509
Scholger R. 1129,1194
Schwarzbauer J. 254
Scordilis E. 1379,1396,1482,1490,1529
Sfeikos A. 1918
Siavalas G. 334
Sikalidis C. 80,182
Skias S. 1932
Skourtsos E.N. 1662,1679
Soldatos T. 568
Soren Jessen 2002
Sotiriadis A. 1509
Soto J.I. 1598
Soukis K. 1608,1688
Soupios P. 1441
Squires C. 89
Sreckovic-Batocanin D. 615
Stamatakis M. 89
Stavrakas I. 1925
Stefanova M. 342
Stefouli M. 928
Stiros S.C. 1697,1918
Stonham J. 1269,1279
Stoulos S. 113
Stoykova K. 836,864
Stratou M. 1519
Stylianidis K. 1467
Styllas M. 1077

T

Telesca L. 1298
Tesch Ch. 482
Theodoridis Y. 1406
Theodulidis N. 1412,1467,1509
Torok A. 1932
Tranos M.D 1598
Triantafyllidis P. 1697
Triantis D. 1279,1925
Trontsios G. 182
Tsaparas N. 772,782
Tsikos H. 846
Tsikouras B. 534, 587,607
Tsirambides A. 80,708
Tsolis-Katagas P. 130,474
Tsombos P. 928
Tsompanidou E. 334
Tsonev D. 406
Tsourlos P. 1262,1289
Tzanis A. 1347
Tzavidopoulos E. 192
Tziavos I.N. 1412,1509

V

Vakalas I. 534,607,689,717,836,864
Vallianatos F. 1269,1279,1298,1441,1925
Vamvakaris D.A. 1529
Van Breugel Y. 846
Van Overloop E.S. 856
Varti-Mataranga M. 725
Vasiliadis C. 1262
Vaskovic N. 615
Vavelides M. 113
Verrios S. 1706
Voltaggio M. 1064
Voulgaris N. 938,1499

W

Watzl V. 140

X

Xeidakis G.S. 1932
Xypolias P. 1643

Y

Yeritsyan H. 226
Yfantis V. 1077

Z

Zambetakis-Lekkas A. 792
Zananiri I. 1308,1316
Zelilidis A. 534,607,689,699,717,836,864
Zovoili E. 1716
Zygouri V. 1706



ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΟ ΕΠΙΜΕΛΗΤΗΡΙΟ ΕΛΛΑΔΑΣ
ΒΕΝΙΖΕΛΟΥ 64 - 546 31 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΤΗΛ.: 2310.278.81708, 2310.236.379, FAX: 2310.236.308
E-MAIL: info@geotee.gr, http://www.geotee.gr

ISSN 0438-9557