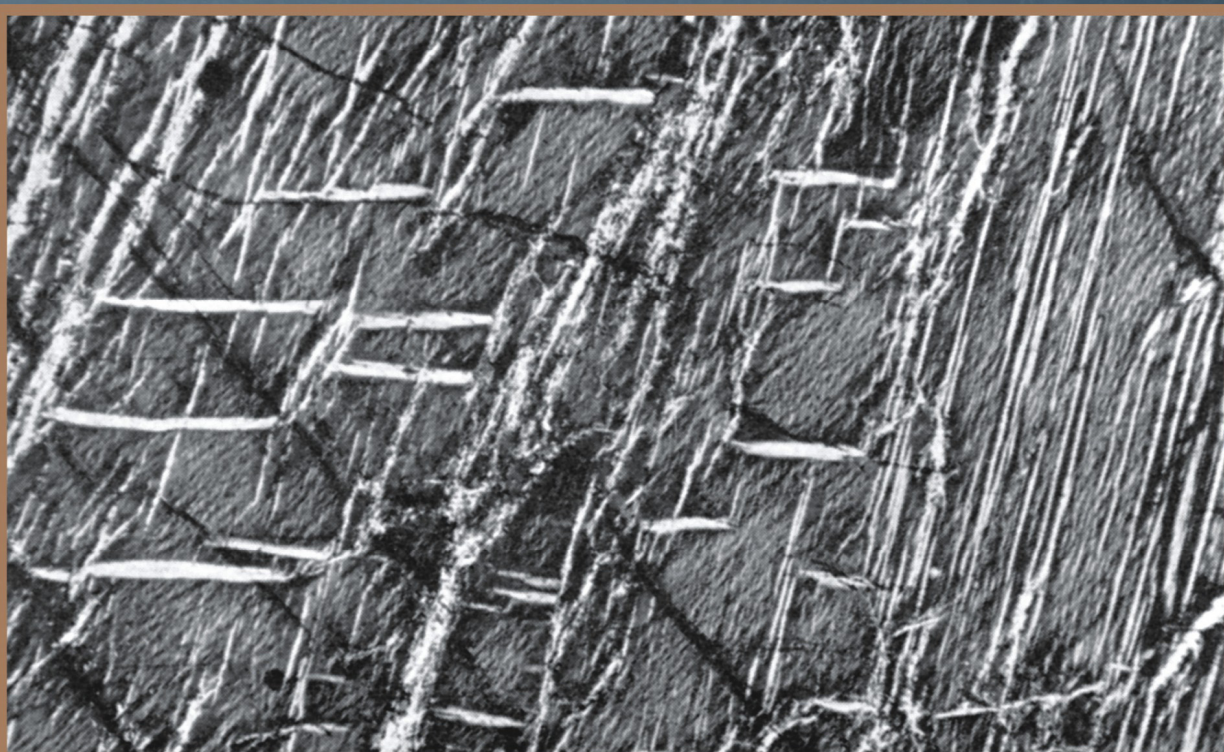


ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ



ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΕΠΕΤΗΡΙΔΑ



ΕΙΔΙΚΟΣ ΤΟΜΟΣ 101

Στη μνήμη του Ομότιμου Καθηγητή
Κωνσταντίνου Τρ. Σολδάτου

Συντακτική Επιτροπή
Γεώργιος Χριστοφίδης
Νικόλαος Καντηράνης
Βασίλειος Μέλφος
Τριαντάφυλλος Σολδάτος

Θεσσαλονίκη 2012



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ



ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΕΠΕΤΗΡΙΔΑ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

Τιμητική έκδοση στη μνήμη του
Κωνσταντίνου Τρ. Σολδάτου
Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας
της Σχολής Θετικών Επιστημών και
Ομότιμου Καθηγητή του Α.Π.Θ.

ΕΙΔΙΚΟΣ ΤΟΜΟΣ 101

Συντακτική Επιτροπή

Γεώργιος Χριστοφίδης
Νικόλαος Καντηράνης
Βασίλειος Μέλφος
Τριαντάφυλλος Σολδάτος

Θεσσαλονίκη
Ιανουάριος 2012



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

ΑΕΙΜΝΗΣΤΟ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟ ΤΡ. ΣΟΛΔΑΤΟ

ΟΜΟΤΙΜΟ ΚΑΘΗΓΗΤΗ ΤΟΥ ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΚΑΘΗΓΗΤΗ ΣΤΟΝ ΤΟΜΕΑ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ,
ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ, ΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΟΥ Α.Π.Θ.

από τον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, το Τμήμα Γεωλογίας και την Κοσμητεία της Σχολής Θετικών Επιστημών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΤΡ. ΣΟΛΔΑΤΟΣ

Ο άνθρωπος, ο επιστήμων, ο δάσκαλος, ο οραματιστής

Η Συντακτική Επιτροπή του ανά χείρας τόμου και η Οργανωτική Επιτροπή της Ημερίδας, αισθάνονται ιδιαίτερη συγκίνηση γιατί τους δίνεται η ευκαιρία να αναφερθούν στον αείμνηστο Ομότιμο Καθηγητή του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης Κωνσταντίνο Σολδάτο και να τιμήσουν με την έκδοση και παρουσίαση του τόμου τη μνήμη του.

Ο Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, το Τμήμα Γεωλογίας και η Κοσμητεία της Σχολής Θετικών Επιστημών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, εκφράζοντας τους συναδέλφους, τους συνεργάτες, τους φοιτητές, και τους φίλους του Καθηγητή Σολδάτου, αφιερώνουν τον παρόντα τόμο στη μνήμη του. Τον αφιερώνουν σε αναγνώριση της συμβολής και προσφοράς του στην εκπαίδευση και στην έρευνα των γεωεπιστημών και ιδιαίτερα στην κρυσταλλογραφία, ορυκτολογία και πετρολογία και ως ελάχιστο φόρο τιμής και εκτίμησης στον άνθρωπο, τον επιστήμονα, το δάσκαλο, τον οραματιστή.

Ο Κωνσταντίνος Σολδάτος υπήρξε ένα ιδιαίτερα χαρισματικό άτομο με πολλά προτερήματα, που τον διευκόλυναν στη διοίκηση του Εργαστηρίου Ορυκτολογίας - Πετρογραφίας αρχικά και μετέπειτα του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας. Στηριζόμενος στο αλάνθαστο ένστικτό του και στο ήθος, το χαρακτήρα και την επίδοση των υποψηφίων, στελέχωσε το Εργαστήριό του με ικανά άτομα καθιστώντας το έτσι ένα από τα σημαντικότερα δομικά στοιχεία του τότε Φυσιογνωστικού Τμήματος και στη συνέχεια του Τμήματος Γεωλογίας. Υπήρξε ακαδημαϊκός δάσκαλος και εξαιρετος επιστήμονας. Δάσκαλος με ιδιαίτερες χαρισματικές ιδιότητες και επιστήμονας με δυνατό υπόβαθρο, κριτική σκέψη και εξαιρετη διορατικότητα. Ταυτόχρονα ήταν άνθρωπος, καλός συζητητής με αναπτυγμένη την αίσθηση του χιούμορ, αυστηρός στις κρίσεις του αλλά ποτέ άδικος. Ήταν θιασώτης της ελεύθερης έκφρασης της γνώμης και πάντοτε η αρνητική ή η θετική του άποψη βασιζόταν σε επιχειρήματα χειροπιαστά και λογικά. Άκουγε και σεβόταν τους συναδέλφους του και έδειχνε ιδιαίτερο ενδιαφέρον στις απόψεις των συνεργατών του ιδιαίτερα των νεότερων. Η προσωπική άποψη των συναδέλφων και συνεργατών του ήταν σεβαστή ανεξάρτητα του θέματος.

Άριστος οικογενειάρχης προσπαθούσε πάντοτε να διαμοιράζει το χρόνο του μεταξύ της εκπαιδευτικής και ερευνητικής του δραστηριότητας και της οικογένειάς του. Αλλά ενδιαφερόταν πάντα και για τις οικογένειες των συνεργατών του και αφιέρωνε συχνά αρκετό χρόνο για ν' ακούσει, να δώσει συμβουλές, να βοηθήσει. Αν και φημιζόταν για την αυστηρότητά του, ο Καθηγητής Σολδάτος ήταν πάντα ανοιχτόκαρδος, χαμογελαστός και προσιτός. Στις ελεύθερες ώρες του συζητούσε με τους συνεργάτες του και το προσωπικό για διάφορα θέματα όπως η πολιτική, το ποδόσφαιρο και το παγκόσμιο γίνεσθαι. Το πάθος του όμως ήταν η συζήτηση για τον καιρό και την πρόγνωσή του.

Ο Κωνσταντίνος Σολδάτος γεννήθηκε το 1924 στο Βόλο. Τις εγκυκλίους σπουδές του έκανε στη Θεσσαλονίκη και απεφοίτησε από το Β' Γυμνάσιο το 1941. Το επόμενο έτος γράφτηκε στο Φυσικό Τμήμα του Α.Π.Θ., απ' όπου πήρε το πτυχίο του το 1947 με βαθμό «άριστα». Δεν αρκείται όμως στο πτυχίο αυτό και το 1954 αποφοιτά από το Χημικό Τμήμα του Α.Π.Θ. πάλι με βαθμό «άριστα».

Φοιτητής ακόμη του Φυσικού Τμήματος προσλαμβάνεται το 1944 ως έκτακτος Βοηθός στο Εργαστήριο Ορυκτολογίας-Πετρογραφίας του Α.Π.Θ. όπου υπηρετεί αμισθί σχεδόν επί τρία χρόνια. Μετά τη λήψη του πτυχίου του Φυσικού Τμήματος και μετά την απόλυσή του από το Στρατό (1947-1949) διορίζεται τακτικός Βοηθός στο ίδιο Εργαστήριο.

Από του σημείου αυτού αρχίζει ουσιαστικά η ακαδημαϊκή του σταδιοδρομία και το ερευνητικό του έργο. Το 1955 υποβάλλει στη Φυσικομαθηματική Σχολή του Α.Π.Θ. μελέτη του με τίτλο «Οι ηφαιστίται της Αλμωπίας» και αναγορεύεται με «άριστα» διδάκτορας της Σχολής αυτής. Αμέσως μετά, το 1956, διορίζεται Επιμελητής και το 1957, μετά από επιτυχείς εξετάσεις λαμβάνει υποτροφία από το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών και μεταβαίνει στο Εργαστήριο Ορυκτολογίας του Ομοσπονδιακού Πολυτεχνείου της Ζυρίχης (Ε.Τ.Η.), όπου παραμένει για περισσότερο από τρία χρόνια και εκπονεί δεύτερη διδακτορική διατριβή με τίτλο «Die jungen Vulkanite der griechischen Rhodopen und ihre provinziellen Verhältnisse», με εισηγητές τους παγκοσμίου φήμης Καθηγητές C. Burri και F. Laves.

Η παραμονή του στο Ε.Τ.Η. και η συνεργασία του πρώτα με τον Burri, ο οποίος εθεωρείτο ο συνεχιστής του έργου του Καθηγητή P. Niggli και στη συνέχεια με τον Laves, γνωστό κρυσταλλογράφο, βοήθησαν σημαντικά στην επιμόρφωσή του και τον καταξίωσαν ως ειδικό στην Οπτική Ορυκτολογία, τον Πετροχημικό Λογισμό και στην ακτινογραφική μελέτη των αστρίων.

Στην έρευνα των αστρίων ασχολήθηκε ιδιαίτερα με την «οπτική σανιδίνου» και με τις περθιτικές συμφύσεις κυρίως σε μικροκλινείς. Τα αποτελέσματα της έρευνάς του αυτής δημοσιεύθηκαν σε συνεργασία με τον Laves σε έγκυρα ειδικά επιστημονικά περιοδικά, περιλήψεις δε των εργασιών αυτών δημοσιεύθηκαν στα εγκυρότερα ξενόγλωσσα επιστημονικά περιοδικά και έγινε αναφορά τους σε πολλά ειδικά βιβλία και σε πλήθος επιστημονικών εργασιών.

Το 1964, μετά την υποβολή, στη Φυσικομαθηματική Σχολή του Α.Π.Θ., της μελέτης του με τίτλο « Συγκριτική οπτική, χημική και ακτινογραφική έρευνα ελληνικών σανιδίνων», λαμβάνει τον τίτλο του Υφηγητού για την Έδρα της Ορυκτολογίας-Πετρολογίας και αμέσως μετά εντολή διδασκαλίας για το μάθημα της Πετρογραφίας. Στη συνέχεια παίρνει εντολή διδασκαλίας του μαθήματος Ορυκτολογία, Πετρογραφία και Γεωλογία από τη Γεωπονοδοσολογική και την Πολυτεχνική Σχολή. Τέλος το 1967 του ανατίθεται από τη Φυσικομαθηματική Σχολή η διδασκαλία των μαθημάτων της Έδρας της Ορυκτολογίας-Πετρολογίας καθώς και η διεύθυνση του αντίστοιχου Εργαστηρίου.

Επανέρχεται στο Ε.Τ.Η. το 1966 όπου ενημερώνεται για τις νέες εργαστηριακές μεθόδους, ιδιαίτερα στην ηλεκτρονική μικροανάλυση, πράγμα που οδηγεί σύντομα στην αγορά και εγκατάσταση στο Εργαστήριό του πρώτου ηλεκτρονικού μικροαναλυτή στην Ελλάδα.

Το 1968 εκλέγεται Τακτικός Καθηγητής της Έδρας της Ορυκτολογίας-Πετρολογίας και αρχίζει την προσπάθειά του για στελέχωση του Εργαστηρίου με νέο προσωπικό, Βοηθούς και Παρασκευαστές. Η δεκαετία του '70 χαρακτηρίζεται από έντονη ερευνητική δραστηριότητα αφού εκπονούνται, υπό την επίβλεψή του, επτά διδακτορικές διατριβές σε διάφορα επιστημονικά πεδία, δημοσιεύονται αρκετές εργασίες σε ελληνικά και διεθνή περιοδικά, και αναβαθμίζονται οι συσκευές και οι εγκαταστάσεις.

Συμμετέχει ενεργά στις δραστηριότητες της Φυσικομαθηματικής Σχολής και το 1973 εκλέγεται Κοσμήτοράς της. Από τη θέση αυτή συμβάλλει σημαντικά στην αναβάθμισή της. Ως Κοσμήτορας συμμετέχει και βοηθάει στην ίδρυση του Τμήματος Γεωλογίας και στην ανάπτυξη και εξέλιξή του. Εκλέγεται Διευθυντής, ο πρώτος, του νεοσύστατου Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, τον οποίο διοικεί συνετά και πειθαρχημένα, δημιουργώντας ένα περιβάλλον σύμπτωσης, συνεργασίας και απόδοσης. Με το πνεύμα δημοκρατίας και ελευθερίας που τον διέκρινε κατάφερε το περιβάλλον αυτό να διατηρηθεί και να βελτιωθεί και από τους επόμενους Διευθυντές.

Πνεύμα ανήσυχο και διορατικό καλωσορίζει και υποστηρίζει την ίδρυση της Πολυτεχνικής Σχολής του Δημοκρίτειου Πανεπιστημίου Θράκης, στη λειτουργία και ανάπτυξη της οποίας συμμετέχει, την περίοδο 1975-76, ως Καθηγητής της.

Ως κορυφαίος παράγων των Γεωεπιστημών στην Ελλάδα δεν θα μπορούσε να απουσιάζει από την προσπάθεια της χώρας να αξιοποιήσει και να εκμεταλλευτεί τον ορυκτό της πλούτο. Διορίζεται μέλος του Δ.Σ. του Ινστιτούτου Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (Ι.Γ.Μ.Ε.) και συμμετέχει ενεργά στην αναδιάρθρωσή του και τη στελέχωσή του με νέο επιστημονικό προσωπικό. Ήταν η περίοδος της αλματώδους ανάπτυξής του Ι.Γ.Μ.Ε..

Η ερευνητική δραστηριότητα του Καθηγητή Σολδάτου αναφέρεται στην πετρολογία των πυριγενών πετρωμάτων, κυρίως των ηφαιστειακών, και στη μελέτη των Κ-ούχων αστρίων. Στην πρώτη περίπτωση παραμένουν κλασσικές οι μελέτες του στην Αλμωπία και στα ελληνοβουλγαρικά σύνορα (βόρεια του Παρανεστίου και της Ξάνθης). Κάτω από δύσκολες και επικίνδυνες συνθήκες, χαρτογραφεί και σε μερικές περιπτώσεις διορθώνει ήδη χαρτογραφημένες περιοχές, χρονολογεί εκχύσεις λαβών, χαρακτηρίζει τον τύπο των μαγμάτων και εξαγει συμπεράσματα αναφορικά με τη γεωλογική συμπεριφορά της Ροδόπης σε σχέση με τις Αλπικές πτυχώσεις. Αναφέρεται στον υψηλό σε κάλιο μαγματισμό της Ροδόπης και επισημαίνει για πρώτη φορά στην Ελλάδα (Σιθωνία) την ύπαρξη μαγματικού επιδότου.

Οι μελέτες του στους Κ-ούχους αστρίους υπήρξαν σημαντικότερες και πρωτοποριακές για την εποχή τους. Από τα σανίδια των πετρωμάτων που εξέτασε στις δύο διατριβές του, και την «οπτική ορθοκλάστου», που διαπίστωσε σ' αυτά, το «σανιδινορθόκλαστο» στα ελληνοβουλγαρικά σύνορα και το μοναλβίτη (μονοκλινής) της Σα-

μοθράκης, προχωράει στους μικροκλινείς με την «παραμορφωμένη» διδυμία, στον «πλακώδη περθίτη», που παρατηρείται για πρώτη φορά σε μικροκλινείς, και στη μελέτη μικροκλινικών περθιτών από 27 τοποθεσίες απ' όλο τον κόσμο, με σκοπό τη διερεύνηση του τρόπου σχηματισμού τους. Ταξινομεί τους κρυπτοπερθίτες σε τύπου I και II (μονοκλινώς και τρικλινώς προσανατολισμένοι, αντίστοιχα) και επισημαίνει το γεγονός ότι η οπτική εξέταση από μόνη της δεν δίνει σαφή αποτελέσματα για τον τύπο του κρυπτοπερθίτη, απαραίτητη είναι και η ακτινογραφική μελέτη.

Στην ερευνητική του προσπάθεια, εκτός από τους Burri και Laves, συνεργάστηκε αρμονικά και δημοσίευσε πολλές εργασίες με σχεδόν όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Ορυκτολογίας-Πετρογραφίας και στη συνέχεια του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας. Η κατάρτιση, θεωρητική και εργαστηριακή, των νέων συνεργατών του ήταν μεταξύ των πρώτων προτεραιοτήτων του. Γνώριζε πολύ καλά πως χωρίς αυτή δεν θα μπορούσαν να καταστούν αυτόνομοι δάσκαλοι και ερευνητές. Καθημερινό λοιπόν μέλημά του ήταν η εκπαίδευσή τους σε τεχνικές και μεθόδους, κυρίως ακτινογραφικές και οπτικές, που γνώριζε άριστα. Παράλληλα τους μετέδιδε τις γνώσεις και τις εμπειρίες του και τους παρέπεμπε σε αναζήτηση πρόσφατης βιβλιογραφίας. Ατέλειωτες ώρες στο σκοτεινό θάλαμο για εμφάνιση των φιλμ που πάρθηκαν με Debye-Scherrer, με Precession ή με Laue. Ποιος από το Εργαστήριο δεν τον θυμάται με την άσπρη μπλούζα, να μας μαζεύει γύρω από την «Κατερίνα» ή τη «Ζαφειρίτσα», με την γωνιομετρική κεφαλή ή διάφορες άλλες συσκευές στο χέρι να μας δείχνει και να μας εξηγεί, να τοποθετεί κρυστάλλους, να επισημαίνει σημαντικές λεπτομέρειες αλλά και να σημειώνει με έμφαση και κάποιους κινδύνους; Ποιος δεν τον θυμάται στο πολωτικό μικροσκόπιο να μας δείχνει το διασκεδασμό των οπτικών αξόνων, να βρίσκει οπτικές ιδιότητες και να προσδιορίζει ορυκτά; Ποιος τέλος δεν τον θυμάται να κάθεται ώρες με την τράπεζα Fedorov για τον προσδιορισμό της γωνίας των οπτικών αξόνων και των διδυμιών των αστρίων;

Η εκπαιδευτική του δραστηριότητα η οποία υπήρξε πλούσια, δεν περιορίστηκε στην από έδρας μόνο διδασκαλία. Συνέγραψε βιβλία και πανεπιστημιακές σημειώσεις (Κρυσταλλογραφία, Γεωχημεία, Στοιχεία Πετρογραφίας και Ορυκτοδιαγνωστικής, Σημειώσεις Οπτικής) τα οποία διανέμονταν στους φοιτητές δωρεάν.

Ως έμπειρος δάσκαλος γνώριζε πολύ καλά ότι η θεωρία στην Ορυκτολογία και Πετρογραφία αλλά και γενικότερα στη Γεωλογία από μόνη της δεν αρκεί για το φοιτητή. Απαραίτητη είναι και η πρακτική άσκηση. Γι' αυτό ο αείμνηστος Καθηγητής Σολδάτος φρόντισε, πέραν των εργαστηρίων, οι φοιτητές να αποκτήσουν και τις εμπειρίες της υπαίθρου, να δουν και να παρατηρήσουν στη φύση, επί τόπου, τα ορυκτά, τα πετρώματα και διάφορες γεωλογικές διεργασίες. Η εκπαιδευτική εκδρομή Θεσσαλονίκη – Καβάλα – Ξάνθη – Αλεξανδρούπολη την οποία οργάνωσε και πραγματοποιούσε μέχρι της συνταξιοδότησής του, εξακολουθεί να αποτελεί κλασσική άσκηση υπαίθρου και πραγματοποιείται μέχρι σήμερα με μεγάλη επιτυχία και ευεργετικά αποτελέσματα για τους φοιτητές. Παράλληλα πραγματοποιείται και από αποστολές ξένων Πανεπιστημίων, τα οποία ζητούν τη βοήθεια του Τομέα γι' αυτό.

Αυτός ήταν ο Καθηγητής Κωνσταντίνος Σολδάτος, που έφυγε πριν 15 μήνες περίπου. Αυτός ήταν ο συγκροτημένος και χαρισματικός δάσκαλος, ο κατηρτισμένος και ακέραιος επιστήμων, ο χρηστός άνθρωπος, ο καλός συνάδελφος, ο άξιος πατέρας. Αυτός ήταν ο Τάκης που οι παλιοί συνάδελφοι, οι συνεργάτες και φίλοι του γνώρισαν και έζησαν. Αυτός ήταν ο Σολδάτος, που εμείς οι φοιτητές του και μετέπειτα συνάδελφοι και συνεργάτες του θα θυμόμαστε με αγάπη, σεβασμό και ιδιαίτερη εκτίμηση. Αυτός ήταν ο Ομότιμος Καθηγητής του Α.Π.Θ., που θα αποτελεί παράδειγμα για όλους μας και θα μας συντροφεύει στην προσπάθειά μας για πιο ανθρώπινα πανεπιστήμια, πιο ανθρώπινη εκπαίδευση, πιο ανθρώπινες σχέσεις, όπως τις οραματιζόταν.

Αιωνία σου η μνήμη Καθηγητή Σολδάτε.

Εκ μέρους της Οργανωτικής Επιτροπής
ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΧΡΙΣΤΟΦΙΔΗΣ
Καθηγητής Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ

ΠΡΟΛΟΓΟΙ

ΤΟΥ ΔΙΕΥΘΥΝΤΗ ΤΟΥ ΤΟΜΕΑ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ – ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ Κ. ΚΛΕΟΠΑ ΜΙΧΑΗΛΙΔΗ

Το Σεπτέμβριο του 2010 έφυγε από τη ζωή ο ομότιμος Καθηγητής, μεγάλος δάσκαλος και σπουδαίος ερευνητής Κωνσταντίνος Σολδάτος. Μια σημαντική απώλεια για την Πανεπιστημιακή κοινότητα και ιδιαίτερα για το Τμήμα Γεωλογίας του Α.Π.Θ.

Τα μέλη του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας, οι περισσότεροι πνευματικά του παιδιά και στη συνέχεια συνεργάτες του, θέλοντας να τιμήσουν τη μνήμη του αποφάσισαν την έκδοση αυτού του ειδικού τόμου με επιστημονικές εργασίες που σχετίζονται με τη γεωλογική έρευνα. Η τιμητική τούτη έκδοση αποτελεί, πιστεύω, ένα ελάχιστο δείγμα εκτίμησης και αναγνώρισης από τους μαθητές αλλά και συνεργάτες του της τεράστιας προσφοράς του εκλιπόντα, επιστήμονα και Δάσκαλου του Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, που για 40 χρόνια υπηρέτησε την επιστήμη της Ορυκτολογίας και Πετρολογίας και δίδαξε πολλές γενεές φοιτητών των Θετικών Επιστημών.

Ανάμεσα σ' αυτούς και εγώ μαθητής του, θα ήθελα σήμερα από τη θέση του Διευθυντή του Τομέα να σκιαγραφήσω σε ένα σύντομο πρόλογο τον Καθηγητή Κωνσταντίνο Σολδάτο, όπως τον έζησα για 20 περίπου χρόνια, αρχικά στο Εργαστήριο Ορυκτολογίας – Πετρολογίας και αργότερα στον Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας, στα οποία υπηρέτησε και υπήρξε Διευθυντής για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Ως δάσκαλος υπήρξε ενθουσιώδης, δίνοντας την ψυχή του για τη μετάδοση της γνώσης. Πάντοτε ήταν προσιτός, χαμογελαστός και ακριβοδίκαιος, ώστε οι μαθητές του να τον θυμούνται με σεβασμό και να αναγνωρίζουν την προσφορά του στη μόρφωσή τους.

Ως επιστήμονας έγινε διεθνώς γνωστός για τις ειδικές έρευνές του στους αστρίους. Συνέβαλε όμως καθοριστικά και στην καθοδήγηση πολλών νέων ανθρώπων στην εκπόνηση διδακτορικών διατριβών. Συνεργάστηκε μαζί τους και ένοιωσε ιδιαίτερη χαρά όταν τους είδε να εξελίσσονται μέχρι τη βαθμίδα του Καθηγητή.

Ως άνθρωπος ήταν πάντοτε πρoός, διαλλακτικός και με υπερβολική καλοσύνη. Έτσι ανέπτυξε μια ιδιαίτερα καλή συναδελφική σχέση με όλο το προσωπικό του Τομέα μας.

Είναι ιδιαίτερη τιμή και χαρά για μένα από αυτή τη θέση να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ για τη συνολική προσφορά του. Να τονίσω ότι θα μας μείνει α ξέ χ α σ τ ο ς γιατί αποτέλεσε πρότυπο δείγμα Πανεπιστημιακού δάσκαλου με την αγάπη για τη γνώση και τη μετάδοσή της, την υπομονή και μεθοδικότητα στις δυσκολίες και πάνω απ' όλα την καλοσύνη και κατανόηση που πρέπει αυτός να έχει.

Ας αποτελεί για όλους μας ένα φωτεινό παράδειγμα. Αυτό πιστεύω θα ήθελε και ο ίδιος και αυτό θα τον κρατήσει ζωντανό στη μνήμη μας.

ΚΛΕΟΠΑΣ ΜΙΧΑΗΛΙΔΗΣ
Καθηγητής Τμήματος Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

ΤΟΥ ΠΡΟΕΔΡΟΥ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ Κ. ΓΡΗΓΟΡΙΟΥ Ν. ΤΣΟΚΑ

Μη έχοντας βασικές σπουδές στο Τμήμα Γεωλογίας, δεν είχα την τύχη να υπάρξω μαθητής του αείμνηστου καθηγητή Κωνσταντίνου Σολδάτου. Η φήμη του όμως ως εξαιρετικού δάσκαλου, με απaráμιλλη μεταδοτικότητα, μου ήταν οικεία από τα λεγόμενα φίλων και συναδέλφων.

Με τον καθηγητή Σολδάτο, με έμφαση στη λέξη καθηγητής, υπήρξαμε συνάδελφοι για δύο περίπου χρόνια, ως το 1991 όπου συνταξιοδοτήθηκε. Τότε, στα πρώτα βήματα της ακαδημαϊκής μου πορείας ως λειτουργός, εντυπωσιάστηκα από την έγνοια και την αγωνία του για τα κοινά του Τμήματος. Μου έδινε την εντύπωση ότι θεωρούσε το Τμήμα ως τέκνο του και το φρόντιζε με την ίδια πατρική στοργή που έδειχνε και για τα φυσικά του παιδιά. Το γεγονός αυτό ήταν απόλυτα δικαιολογημένο, αφού ο καθηγητής Κωνσταντίνος Σολδάτος υπήρξε από τους πρωτεργάτες ίδρυσης του Τμήματος Γεωλογίας και δάσκαλος σειράς καθηγητών του μέχρι τις μέρες μας. Θυμάμαι ακόμη, ότι την τελευταία φορά που συμμετείχε στη Γενική Συνέλευσή, μας έδειξε χαριτολογώντας έγγραφό του, που συντάχθηκε λίγο μετά τον δεύτερο μεγάλο πόλεμο, με το οποίο αιτούνταν την αντικατάσταση σπασμένων κεραμιδιών στο τότε Εργαστήριο Ορυκτολογίας

Το δεύτερο στοιχείο που μου έμεινε ανεξίτηλα αποτυπωμένο στη μνήμη, είναι ο προσηνής χαρακτήρας του, που συνδύαζε με τη σπάνια και λεπτή αίσθηση χιούμορ που διέθετε. Οι αρετές αυτές τον καθιστούσαν ιδιαίτερα αγαπητό στους νεώτερους συναδέλφους του. Για τους ίδιους λόγους, ήταν ο άνθρωπος στον οποίο προστρέχαμε για συμβουλές, ξέροντας επιπλέον ότι η πείρα και η σοφία του δε θα μας άφηνε εκτεθειμένους.

Ο παρών τόμος αποτελεί ελάχιστο φόρο τιμής στο δάσκαλο Κωνσταντίνο Σολδάτο. Οι πρωτότυπες εργασίες που δημοσιεύονται είναι αποτέλεσμα του ερευνητικού μόχθου μαθητών του, πρώτης και δεύτερης γενιάς. Με τον τρόπο αυτό, τιμάται ο δάσκαλος και ταυτόχρονα δίνεται η ευκαιρία να τον γνωρίσουν έμμεσα οι νεώτεροι γεωλόγοι.

ΓΡΗΓΟΡΙΟΣ Ν. ΤΣΟΚΑΣ
Καθηγητής Τμήματος Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

ΤΟΥ ΚΟΣΜΗΤΟΡΑ ΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ κ. ΣΠΥΡΙΔΩΝΑ Β. ΠΑΥΛΙΔΗ

Ο Καθηγητής Κωνσταντίνος Σολδάτος διακεκριμένος επιστήμονας στη μελέτη των ορυκτών και ιδιαίτερα των αστρίων, δάσκαλος μας και αγαπητός συνάδελφος, με σπουδές Φυσικής και Χημείας στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Κρυσταλλογραφίας, Ορυκτολογίας και Πετρολογίας στο Πολυτεχνείο της Ζυρίχης, υπήρξε μεταξύ των θεμελιωτών της ορυκτολογικής έρευνας στην Ελλάδα, στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο και στα τμήματα Φυσιογνωσίας και Γεωλογίας ειδικότερα. Κοσμήτορας της Φυσικομαθηματικής Σχολής, τη χρονιά που εγώ αποφοιτούσα και σήμερα βρίσκομαι στην ίδια θέση. Διευθυντής του εργαστηρίου Ορυκτολογίας – Πετρολογίας και στη συνέχεια του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, υπηρέτησε έντιμα και πιστά την επιστήμη του και την πανεπιστημιακή εκπαίδευση για σχεδόν 50 χρόνια και τίμησε με την προσωπικότητα και το επιστημονικό του έργο το Πανεπιστήμιό μας και τη Γεωλογική Κοινότητα της χώρας.

Η Κοσμητεία της Σχολής Θετικών Επιστημών, το Τμήμα Γεωλογίας, το Πανεπιστήμιο μας και ιδιαίτερα ο Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, τιμώντας τον πανεπιστημιακό Καθηγητή και Ερευνητή, ως ελάχιστο δείγμα ευγνωμοσύνης, εκδίδουν τον παρόντα τόμο επιστημονικών εργασιών, από το χώρο των γεωεπιστημών, ως συνέχεια της διαρκούς έρευνας για τη μελέτη του πολύπλοκου γήινου συστήματος.

ΣΠΥΡΙΔΩΝ Β. ΠΑΥΛΙΔΗΣ

Καθηγητής Τμήματος Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

ΕΠΙΚΗΔΕΙΟΣ ΛΟΓΟΣ ΠΟΥ ΕΚΦΩΝΗΘΗΚΕ ΑΠΟ ΤΟΝ ΟΜΟΤΙΜΟ ΚΑΘΗΓΗΤΗ ΤΟΥ Α.Π.Θ. κ. ΓΕΩΡΓΙΟ Σ. ΒΑΣΙΛΙΚΙΩΤΗ, ΕΚ ΜΕΡΟΥΣ ΤΟΥ ΣΩΜΑΤΟΣ ΤΩΝ ΟΜΟΤΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΕΛΕΣΑΝΤΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΩΝ Α.Ε.Ι. Β. ΕΛΛΑΔΟΣ.

Αγαπητέ Συνάδελφε και ξεχωριστέ φίλε Τάκη Σολδάτε, είναι τραγική αυτή η στιγμή, για όλους εμάς τους παλιούς αλλά και τους νεότερους Συναδέλφους σου, μπροστά στη σορό σου, αλλά και θλιβερό προνόμιο για μένα να σε αποχαιρετίσω εκ μέρους του Σώματος των Ομοτίμων και Διατελεσάντων Καθηγητών των Α.Ε.Ι. της Β. Ελλάδος.

Ο αγαπητός σ' όλους μας Τάκης γεννήθηκε στον Βόλο τον Ιούνιο του 1924. Σπούδασε στο Πανεπιστήμιό μας και πήρε το πτυχίο του Φυσικού το 1947 και ολοκληρώνει την επιστημονική του κατάρτιση παίρνοντας το πτυχίο του Χημικού το 1954 στο ίδιο Πανεπιστήμιο. Αφοσιώθηκε στην Έρευνα και την Διδασκαλία και ανακηρύχθηκε Διδάκτορας από την τότε Φυσικομαθηματική Σχολή του Πανεπιστημίου μας. Συνεχίζει την ερευνητική του δραστηριότητα ως υπότροφος του ΙΚΥ για μετεκπαίδευση στην Ελβετία όπου και πήρε το δεύτερό του Διδακτορικό Δίπλωμα από το Πολυτεχνείο της Ζυρίχης το 1960. Ακολούθησε την Ακαδημαϊκή σταδιοδρομία εκλεγόμενος Υφηγητής το 1964 και Τακτικός Καθηγητής της Έδρας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας το 1968.

Υπήρξα μαθητής του όταν ήταν Επιμελητής και τον θυμάμαι σαν χαρισματικό Δάσκαλο. Έμαθα πολλά από το σχετικό γνωστικό αντικείμενο του οποίου ήταν βαθύς γνώστης. Διατέλεσε Κοσμήτορας της Φυσικομαθηματικής Σχολής το 1973-74, Καθηγητής της Πολυτεχνικής Σχολής του Δημοκρίτειου Πανεπιστημίου Θράκης το 1975-76 και μέλος του Δ.Σ. του Ινστιτούτου Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών. Έχει δημοσιεύσει πολλές επιστημονικές εργασίες όπως «Οι Ηφαιστίται της Αλμωπίας», «Συγκριτική οπτική, χημική και ακτινογραφική έρευνα Ελληνικών σανιδίων», «Die jungen Vulkanite der griechischen Rhodopen und ihre provinziellen Verhältnisse» κ.ά. καθώς και διδακτικά βιβλία όπως «Μαθήματα Ειδικής Ορυκτολογίας και Ορυκτοδιαγνωστικής» και γενικά συμμετείχε ενεργά με ανακοινώσεις σε πολλά Ελληνικά και Διεθνή Συνέδρια.

Για πολλά χρόνια εργάστηκε με πίστη και αφοσίωση στο Ακαδημαϊκό Έργο του και πρόσφερε πολλά στην έρευνα, στην διδασχά και την ανάδειξη νέων επιστημόνων. Ήταν πάντα αγαπητός και φιλικός προς όλους. Πάντα απλός και προσηνής, έφυγε αφήνοντας σ' όλους μας ως παρακαταθήκη την εντιμότητα, το ήθος και την ανθρωπιά, ανεκτίμητες αξίες στη σημερινή μας εποχή. Το Έργο του, Επιστημονικό και Διδακτικό, θα μας εμπνέει αλλά και θα μας λείψει πολύ.

Ακόμα ήταν υπόδειγμα οικογενειάρχη με πραγματική στοργή και αγάπη προς την άξια σύζυγό του Μίνη και τα δυο του επίσης άξια παιδιά, τον Τριαντάφυλλο και την Άννα.

Θερμά Συλλυπητήρια στην Οικογένειά του.

Έτσι ο αγαπητός μας Τάκης θα ζει μόνο στις καρδιές και την σκέψη μας πάντα με αγάπη και εκτίμηση. Αιωνία η μνήμη του.

ΓΕΩΡΓΙΟΣ Σ. ΒΑΣΙΛΙΚΙΩΤΗΣ
Ομότιμος Καθηγητής, Α.Π.Θ.

ΤΕΛΕΥΤΑΙΟ ΑΝΤΙΟ ΣΤΟΝ ΤΑΚΗ ΣΟΛΔΑΤΟ ΑΠΟ ΤΟΝ ΠΑΝΟ ΡΕΝΤΖΕΠΕΡΗ

Ο θάνατος του Τάκη Σολδάτου με συγκλόνισε κυριολεκτικά και μου θύμισε αυτό που ένας υπέργηρος θεός μου στην Αμερική μου έλεγε με παράπονο: “Το δράμα της προχωρημένης ηλικίας είναι πως ξυπνάς ένα πρωί και βρίσκεσαι μόνος, με τους φίλους σου φευγάτους ανεπιστρεπті”. Δυστυχώς είχε πολύ δίκιο, γιατί αυτή είναι η τάξη και η ροή των πραγμάτων στη ζωή.

Με τον Τάκη ζήσαμε ως συνάδελφοι και φίλοι μια ολόκληρη ζωή μαζί. Και όμως έτυχε να τον γνωρίσω χωρίς να τον έχω συναντήσει. Ήμουν τριτοετής φοιτητής του Φυσικού το 1948 και μια μέρα του Οκτώβρη με φώναξε ο αξέχαστος καθηγητής μας Πέτρος Κόκκορος και μου πρότεινε να τον βοηθήσω ως έκτακτος βοηθός στις ασκήσεις των μαθημάτων του, σε προσωρινή αναπλήρωση του κανονικού βοηθού Κωνσταντίνου Σολδάτου, ο οποίος είχε επιστρατευθεί και βρίσκονταν σε κάποιο βουνό, πολεμώντας στον ανταρτοπόλεμο. Δε γνώριζα τότε τον Τάκη, αλλά έχοντας εξαιρετική εκτίμηση στον καθηγητή Κόκκορο, δέχτηκα αμέσως τη θέση.

Έτσι άρχισε και η στενή μου γνωριμία με τον όμορφο κόσμο των κρυστάλλων και της κρυσταλλοδομής.

Τον Απρίλιο 1949, όταν είχαν πια τελειώσει οι αδελφοκτόνες εχθροπραξίες, βλέπω να έρχεται χαμογελώντας στο εργαστήριο ένας ηλιοκαμένος νέος άνδρας. Με πλησιάζει και τείνοντας το χέρι μου λέει “Σολδάτος, τι κάνεις Πάνο;”. Η χαρά μας με τον καθηγητή ήταν μεγάλη που ξαναγύρισε στην επιστημονική μας οικογένεια ο άξιος επιστήμονας. Από τότε προχωρήσαμε μαζί, συνεργαζόμενοι σε έρευνες.

Ακολουθώντας τη συμβουλή του καθηγητή μας ο Τάκης γράφτηκε και στο Χημικό Τμήμα, το οποίο παρακολούθησε κανονικά για μια τετραετία και πήρε το πτυχίο Χημικού. Η εξέλιξη αυτή βοήθησε πολύ το Εργαστήριο και εμένα προσωπικά κατά τη διάρκεια εκτέλεσης της διδακτορικής μου διατριβής.

Η φιλία και συνεργασία μας συνεχίστηκε ανέμελη και στα κατοπινά χρόνια. Με υποτροφίες φύγαμε και οι δύο στο εξωτερικό για μεταπτυχιακές έρευνες, ο Τάκης στο Πολυτεχνείο της Ζυρίχης με κατεύθυνση Ορυκτολογία – Πετρολογία και εγώ στο Πανεπιστήμιο Φραγκφούρτης με κατεύθυνση Κρυσταλλοδομή. Την εποχή εκείνη η κρυσταλλογραφική και η κρυσταλλοδομική έρευνα γίνονταν κυρίως στα Ορυκτολογικά εργαστήρια. Παρόλη την απόσταση Ζυρίχης – Φραγκφούρτης διατηρήσαμε στενή επαφή τηλεφωνική και ταχυδρομική. Μάλιστα δημοσιεύσαμε από κοινού μια εργασία κρυσταλλοδομής.

Μετά τριετία γυρίσαμε και οι δύο στο εργαστήριο και ασχοληθήκαμε ερευνητικά κυρίως με τα θέματα των Υψηλών μας. Ενδιαμέσως εγώ έφυγα με διετή υποτροφία Fulbright στο Εργαστήριο Κρυσταλλοδομής του Τεχνολογικού Ινστιτούτου της Μασαχουσέτης (M.I.T.) για να τελειώσω, με σύγχρονα μέσα, την ήδη προχωρημένη εργασία μου για Υψηλές.

Μετά τρία χρόνια γίναμε και οι δύο Υψηλές με διαφορετικά θέματα: Ορυκτολογίας – Πετρογραφίας ο Τάκης και Κρυσταλλοδομής εγώ. Στη συνέχεια εξελέγη εγώ καθηγητής στην κενή έδρα *Εφαρμοσμένης Φυσικής* και ακολούθησε ο Τάκης ως διάδοχος του αποχωρήσαντος καθηγητού Κοκκόρου στην έδρα *Ορυκτολογίας – Πετρολογίας*.

Η φιλία μας συνεχίστηκε και μετά την αποχώρησή μας από την Υπηρεσία λόγω ορίου ηλικίας.

Αναπολώντας την περίοδο μας ως καθηγητών πιστεύω ότι σωστά δραστηριοποιηθήκαμε για την πρόοδο των κλάδων μας, πράγμα για το οποίο βρεθήκαμε σύμφωνοι, όταν συναντηθήκαμε για τελευταία φορά λίγο πριν το θάνατό του.

Πιστεύω ότι άξιζε να επεκταθώ περισσότερο από ότι συνηθίζεται σε μια νεκρολογία που η μοίρα μου επεφύλαξε. Τον Τάκη Σολδάτο τον συστήνω στους νεώτερους ως πρότυπο ερευνητή και δασκάλου, αλλά και ανθρώπου.

Ας είναι ελαφρύ το χέμα που τον σκεπάζει.

ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΡΕΝΤΖΕΠΕΡΗΣ

Ομότιμος Καθηγητής, Α.Π.Θ.

ΟΡΓΑΝΩΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Γεώργιος Χριστοφίδης

Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

Κλεόπας Μιχαηλίδης

Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.

Μιχαήλ Βαβελίδης

Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.

Τριαντάφυλλος Σολδάτος

Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.

Νικόλαος Καντηράνης

Λέκτορας, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.

Βασίλειος Μέλφος

Λέκτορας, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.

ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Γεώργιος Χριστοφίδης

Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

Νικόλαος Καντηράνης

Λέκτορας, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.

Βασίλειος Μέλφος

Λέκτορας, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.

Τριαντάφυλλος Σολδάτος

Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

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

Παναγιώτης Βουδούρης

Σπυρίδων Παυλίδης

Σαράντης Δημητριάδης

Τριαντάφυλλος Σολδάτος

Νικόλαος Καντηράνης

Στέλιος Στούλος

Αντώνιος Κορωναίος

Γεώργιος Συρίδης

Παναγιώτης Μισαηλίδης

Ανέστης Φιλιππίδης

Κλεόπας Μιχαλίδης

Γεώργιος Χριστοφίδης

Λαμπρινή Παπαδοπούλου

ΧΟΡΗΓΟΙ

Η Οργανωτική και η Συντακτική Επιτροπή ευχαριστούν θερμότατα τους παρακάτω χορηγούς, οι οποίοι στήριξαν οικονομικά την έκδοση του Τόμου και συνέβαλαν σημαντικά στην οργάνωση και πραγματοποίηση της Ημερίδας.

ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΧΡΥΣΟΣ Α.Ε.



ΔΕΗ Α.Ε.



ΔΕΛΦΟΙ-ΔΙΣΤΟΜΟΝ Α.Μ.Ε.



ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ Α.Π.Θ.



ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ Α.Π.Θ



ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ – ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΡΥΟΛΙΘΙΚΟΙ ΠΕΠΕΡΙΤΕΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΕΡΜΟ-ΤΡΙΑΔΙΚΗ ΗΦΑΙΣΤΕΙΟ-ΙΖΗΜΑΤΟΓΕΝΗ ΑΚΟΛΟΥΘΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΔΟΠΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ, ΒΟΡΕΙΑ ΕΛΛΑΔΑ	1
Ασβεστά Α. και Δημητριάδης Σ.	
ΑΡΧΑΙΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΚΗΠΟΥΡΙΣΤΡΑ ΟΛΥΜΠΙΑΔΑΣ (ΑΡΧΑΙΑ ΣΤΑΓΕΙΡΑ), ΒΑ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	9
Βαβελίδης Μ. και Μέλφος Β.	
ΣΥΜΒΟΛΗ ΣΤΗΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΒΟΛΛΑΣΤΟΝΙΤΗ ΞΑΝΘΗΣ-ΚΙΜΜΕΡΙΩΝ (ΘΡΑΚΗ, ΕΛΛΑΔΑ)	17
Γεωργιάδης Ι.Κ., Τζάμος Ε., Καντηράνης Ν., Παπαδοπούλου Λ., Τσιραμπίδης Α. και Φιλιππίδης Α.	
ΔΥΣΜΟΡΦΙΑ ΚΟΚΚΟΛΙΘΩΝ ΣΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΚΟΚΚΟΛΙΘΟΦΟΡΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΑΙΓΑΙΟ ΠΕΛΑΓΟΣ	23
Δήμιζα Μ.Δ., Τριανταφύλλου Μ.Β., και Κρασακοπούλου Ε.	
ΣΥΣΧΕΤΗΣΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΛΙΟΥΧΩΝ ΑΣΤΡΙΩΝ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΚΟΝΕΩΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ	31
Θεοδόσογλου Ε., Κορωναίος Α., Παρασκευόπουλος Κ.Μ. και Σολδάτος Τ.	
Η ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΔΟΜΗ ΚΑΙ Η ΚΙΝΗΜΑΤΙΚΗ ΤΗΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΗΣ ΟΡΕΙΝΗΣ ΜΑΖΑΣ ΤΟΥ ΠΑΙΚΟΥ (ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑ, ΕΛΛΑΣ). ΜΙΑ ΝΕΑ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ	37
Κατριβάνος Ε., Κίλιας Α. και Μουντράκης Δ.	
ΦΑΙΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ Κ-ΑΣΤΡΙΩΝ ΑΠΟ ΤΡΙΤΟΓΕΝΗ ΠΥΡΙΓΕΝΗ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ ΤΗΣ ΝΗΣΟΥ ΣΑΜΟΘΡΑΚΗΣ (Β. ΑΙΓΑΙΟ, ΕΛΛΑΔΑ): ΧΗΜΙΚΗ ΖΩΝΩΣΗ ΚΑΙ ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	47
Ματζιάρη Α. Γ., Παπαδοπούλου Λ. και Χριστοφίδης Γ.	
ΜΕΛΕΤΗ ΡΕΥΣΤΩΝ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΩΝ ΣΤΟΥΣ ΠΗΓΜΑΤΙΤΕΣ ΤΟΥ ΠΛΟΥΤΩΝΙΤΗ ΤΗΣ ΣΙΘΩΝΙΑΣ, ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ, Β. ΕΛΛΑΔΑ	55
Μέλφος Β., Σταματιάδης Α., Πιπερά Κ., και Χριστοφίδης Γ.	
Η ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑ ΖΩΝΩΔΩΝ ΣΠΙΝΕΛΛΙΩΝ, ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ ΚΑΙ ΙΛΜΕΝΙΤΗ ΣΤΟ ΥΠΕΡΒΑΣΙΚΟ ΣΩΜΑ ΠΡΩΤΗΣ ΣΕΡΡΩΝ, Α. ΜΑΚΕΔΟΝΙΑ	63
Μιχαηλίδης Κ. και Καλίτση Α.	
ΖΩΝΩΔΕΙΣ Ca-ΟΥΧΟΙ ΤΟΥΡΜΑΛΙΝΕΣ ΣΤΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΣΜΥΡΙΔΑΣ ΤΗΣ ΝΗΣΟΥ ΝΑΞΟΥ, ΝΑ ΕΛΛΑΔΑ	71
Μιχαηλίδης Κ., Σοφιάνσκα Ε., Σολδάτος Τ.	
ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΣΗ (ΗΡ/ΛΤ?) ΤΡΙΤΟΓΕΝΟΥΣ ΗΛΙΚΙΑΣ ΣΤΟ ΑΝΑΤΟΛΙΚΟ ΤΜΗΜΑ ΤΗΣ ΠΕΛΑΓΟΝΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ ΚΑΙ ΣΤΟ ΔΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΘΩΡΙΟ ΤΗΣ ΖΩΝΗΣ ΑΛΜΩΠΙΑΣ: ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΟ ΒΑ ΑΚΡΟ ΤΩΝ ΠΙΕΡΙΩΝ	79
Μπόσκος Ε.	
ΜΟΝΙΜΗ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΟΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΤΩΝ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΩΝ ΣΕΙΡΩΝ ΤΟΥ U ΚΑΙ ΤΟΥ Th ΣΕ ΠΛΟΥΤΩΝΙΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ	87
Παπαδόπουλος Α.	

ΦΥΣΙΚΗ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΕΙΑ ΤΩΝ ΓΡΑΝΙΤΙΚΩΝ ΠΛΟΥΤΩΝΙΤΩΝ ΤΗΣ ΑΤΤΙΚΟΚΥΚΛΑΔΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ	95
Παπαδόπουλος Α., Χριστοφίδης Γ., Κορωναίος Α., Παπαστεφάνου Κ. και Στούλος Σ.	
Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΣΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΜΙΚΡΟΡΩΓΜΩΝ ΣΕ ΔΟΛΕΡΙΤΕΣ ΑΠΟ ΤΟ ΟΦΙΟΛΙΘΙΚΟ ΣΥΜΠΛΕΓΜΑ ΤΗΣ ΠΙΝΔΟΥ ΥΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΟΝΑΞΟΝΙΚΗΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ	103
Ρηγόπουλος Ι., Τσικούρας Β., Πομώνης Π., και Χατζηπαναγιώτου Κ.	
ΡΑΔΙΟΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ Κ/Αr ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΧΡΟΝΟΜΕΤΡΙΑ ΤΟΥ ΝΟΤΙΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΤΟΥ ΠΛΟΥΤΩΝΙΚΟΥ ΣΥΜΠΛΕΓΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΣΙΘΩΝΙΑΣ (ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ, Β. ΕΛΛΑΔΑ)	111
Ρωμανίδης Γ., Χριστοφίδης Γ., Κορωναίος Α., Pecskey Z. και Σολδάτος Τ.	
ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ, ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΙΟΝΤΩΝ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΙΚΩΝ ΤΟΦΩΝ ΑΒΔΕΛΛΑΣ-ΜΕΤΑΞΑΔΩΝ (ΕΒΡΟΣ, ΕΛΛΑΣ)	119
Τζάμος Ε., Φιλιππίδης Α., Τσιραμπίδης Α., Παπαδόπουλος Α., Αποστολίδης Ν., Βούτα Σ., Καλαμπαλίκη Σ. και Παραγιός Ι.	
ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ, ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ, ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ, ΑΓΡΟΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΥΔΑΤΙΚΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΖΕΟΛΙΘΟΥ: ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	125
Φιλιππίδης Α. και Τσιραμπίδης Α.	
ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΜΑΓΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑΜΟΡΦΙΚΩΝ ΕΠΙΔΟΤΩΝ ΑΠΟ ΤΗ ΒΟΡΕΙΑ ΕΛΛΑΔΑ: ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΚΥΡΙΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΚΑΙ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ	135
Φραντζανά Α., Σολδάτος Τ., Χριστοφίδης Γ., και Κορωναίος Α.	
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΥΓΓΡΑΦΕΩΝ	145

Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Τιμητική έκδοση στη μνήμη του ομότιμου καθηγητή Κ. Σολδάτου	Ειδικός τόμος 101	1-8	Θεσσαλονίκη 2012
--	----------------------	-----	---------------------

ΡΥΟΛΙΘΙΚΟΙ ΠΕΠΕΡΙΤΕΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΕΡΜΟ-ΤΡΙΑΔΙΚΗ ΗΦΑΙΣΤΕΙΟ-ΙΖΗΜΑΤΟΓΕΝΗ ΑΚΟΛΟΥΘΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΔΟΠΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ, ΒΟΡΕΙΑ ΕΛΛΑΔΑ

Ασβεστά Α.¹ και Δημητριάδης Σ.²

¹ Τμήμα Γεωτεχνολογίας και Περιβάλλοντος, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα (Τ.Ε.Ι.) Δυτικής Μακεδονίας, Κοίλα 501 00, Κοζάνη, asvesta@teikoz.gr

² Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., 546 21, Θεσσαλονίκη, sarantis@geo.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα ανώτερα μέλη της Περμο-Τριαδικής όξινης Ηφαιστειο-Ιζηματογενούς ακολουθίας της Περιοδοπικής Ζώνης στη βόρεια Ελλάδα εντοπίστηκαν, σε επαφή με πορφυριτικό ρυόλιθο, ασβεστολιθικά πετρώματα τα οποία φιλοξενούν ρυολιθικούς κλάστες. Αυτή η μικτή ιζηματογενής – πυριγενής φάση μελετάται και ερμηνεύεται ως πεπερίτης. Διακρίνονται δύο τύποι πεπεριτών: (1) ο κισσηρώδης ρευστο-μορφοποιημένος πεπερίτης, και (2) ο πορφυριτικός ημιστερο-μορφοποιημένος πεπερίτης. Συζητούνται τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά (κριτήρια) που διαχωρίζουν τους πεπερίτες ως γενετική φάση από άλλες παρόμοιες φάσεις. Η δημιουργία διαφορετικών τύπων πεπεριτών από το ίδιο μαγματικό υλικό αποδίδεται κυρίως στην αύξηση του ιξώδους κατά την ψύξη του. Η παρουσία πεπεριτών στην Περμο-Τριαδική Ηφαιστειο-Ιζηματογενή ακολουθία φανερώνει αλληλεπίδραση όξινου μάγματος με ένυδρο χαλαρό ανθρακικό ίζημα και αποδεικνύει μαγματισμό (ηφαιστειότητα) ταυτόχρονο με την ιζηματογένεση. Η αναγνώριση των πεπεριτών έχει στη συγκεκριμένη περίπτωση ιδιαίτερη σημασία γιατί συνεισφέρει στη σχετική χρονολόγηση, στη διευκρίνιση της αρχιτεκτονικής των φάσεων και στην αναπαράσταση του παλαιοπεριβάλλοντος.

RHYOLITIC PEPPERITES FROM THE PERMO-TRIASSIC VOLCANO-SEDIMENTARY SUCCESSION IN CIRCUM-RHODOPE BELT, NORTHERN GREECE

Asvesta A.¹ and Dimitriadis S.²

¹ Department of Geotechnology and Environmental Engineering, Technological Educational Institute (T.E.I.) of Western Macedonia, Kila 501 00, Kozani, asvesta@teikoz.gr

² Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 546 21, Thessaloniki, sarantis@geo.auth.gr

ABSTRACT

In the upper members of the Permo-Triassic silicic Volcano-Sedimentary succession within the Circum-Rhodope Belt, northern Greece, calcareous rocks hosting rhyolitic clasts were found in contact with porphyritic rhyolite. This sedimentary – igneous mixed facies is studied and is interpreted as peperite. Two types of peperite can be distinguished: (1) pumiceous fluidal peperite, and (2) porphyritic blocky peperite. The characteristics (criteria) on which peperite is identified as a specific genetic facies, different from other texturally similar facies, are discussed. The formation of different types of peperite from the same magma type is mostly attributed to the increase of its viscosity during cooling. The presence of peperites in the Permo-Triassic Volcano-Sedimentary succession testifies the interaction of silicic magma with wet unconsolidated carbonate sediment and demonstrates contemporaneous magmatism (volcanic activity) and sedimentation. The identification of peperites in this case is particularly important since it contributes to the relative chronology, the recognition of facies architecture and the palaeoenvironmental reconstruction.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο όρος «πεπερίτης», ως γενετική έννοια (Brooks et al. 1982, White et al. 2000, Skilling et al. 2002) χρησιμοποιείται για να περιγράψει μια ποικιλία μικτών κλαστικών πετρωμάτων που αποτελούνται από πυριγενή και ιζηματογενή συστατικά και ερμηνεύονται ότι έχουν δημιουργηθεί από την αλληλεπίδραση μαγματικής διεξόδου με χαλαρά, ένυδρα ιζήματα. Πεπερίτες σχηματίζονται επί τόπου (in situ) από το διαμελισμό του διεισδύοντος μάγματος σε νεανικούς (juvenile)

κλάστες και την ανάμιξή τους με το χαλαρό, ένυδρο περιβάλλον ίζημα. Ο όρος αναφέρεται επίσης και σε μίγματα που δημιουργούνται με παρόμοιες διαδικασίες στις επαφές λαβών και ζεστών πυροκλαστικών αποθέσεων με τέτοια ιζήματα.

Το μάγμα που εμπλέκεται στη δημιουργία των πεπεριτών μπορεί να έχει ποικίλη σύσταση, από βασαλτική ως ρυολιθική (Skilling et al. 2002 και εκεί αναφορές), ενώ τα ιζήματα μπορεί να ποικίλουν από λεπτό-

κοκκα ως χονδρόκοκκα (Lorenz 1984, Busby-Spera & White 1987, Squire & McPhie 2002). Οι Busby-Spera & White (1987) διακρίνουν δύο βασικούς τύπους πεπεριτών και τους ονομάζουν τον έναν «fluidal» («ρευστο-μορφοποιημένο») και τον άλλον «blocky» («ημιστερεο-μορφοποιημένο»), ανάλογα με το κυρίαρχο σχήμα των νεανικών ηφαιστειακών κλαστών.

Οι πεπερίτες συνήθως συνδέονται με συν-ηφαιστειακές διεισδύσεις σε υποθαλάσσιες ιζηματογενείς ακολουθίες (Brooks et al. 1982, Kokelaar 1982, Lorenz 1984, Kokelaar et al. 1985, Busby-Spera & White 1987, Hanson & Wilson 1993, McPhie 1993, Goto & McPhie 1998, Hanson & Hargrove 1999, Hunns & McPhie 1999, Doyle 2000, Coira & Pérez 2002, Dadd & Van Wagoner 2002, Donaire et al. 2002, Giffins et al. 2002, Kano 2002, Squire & McPhie 2002, Agnew et al. 2004, Németh et al. 2008). Έχουν όμως περιγραφεί και περιπτώσεις σχηματισμού πεπεριτών σε λιμναίες αποθέσεις (Cas et al. 2001, Erkül et al. 2006, Waichel et al. 2007), ακόμα και σε υπαέριες ακολουθίες (Schmincke 1967, Rawlings et al. 1999, Jerram & Stollhofen 2002).

Στην παρούσα μελέτη, ορισμένα από τα μικτά ρυολιθικά – ασβεστολιθικά κλαστικά πετρώματα που εντοπίστηκαν στα ανώτερα μέλη της Ηφαιστειο-Ιζηματογενούς ακολουθίας της Περιροδοπικής Ζώνης περιγράφονται και ερμηνεύονται με βάση τα χαρακτηριστικά τους ως πεπερίτες. Συζητούνται τα κριτήρια που διαχωρίζουν τους πεπερίτες από άλλες παρόμοιες λιθοφάσεις, καθώς και ο μηχανισμός γένεσης των πεπεριτών. Τονίζεται η σημασία του εντοπισμού τους για τη γεωλογία της περιοχής.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Η Περιροδοπική Ζώνη, εύρους 10-20 km, στον ελληνικό χώρο εκτείνεται με διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ από τα βόρεια σύνορα ως τη χερσόνησο της Σιθωνίας. Στη συνέχεια κάμπτεται και με διεύθυνση ΝΔ-ΒΑ διατρέχει το νότιο τμήμα της χερσονήσου του Άθω και συνεχίζει στη νήσο Σαμοθράκη και στο ανατολικότερο τμήμα της Θράκης. Θεωρείται ως η εσωτερικότερη ζώνη των Ελληνίδων και στη Μακεδονία καθιερώθηκε ως αυθυπόστατη μονάδα από τους Kockel et al. (1971), Kauffmann et al. (1976) και Kockel et al. (1977). Η επαφή της Περιροδοπικής Ζώνης με τη Σερβομακεδονική Μάζα θεωρείται τεκτονική, η δε διαδοχή των σχηματισμών της ανεστραμμένη (Mercier 1966/68). Η Περιροδοπική Ζώνη περιλαμβάνει τρεις ενότητες πετρωμάτων δυτικότερα από το δυτικό περιθώριο της Σερβομακεδονικής Μάζας, καθώς και ορισμένα τμήματα της κατά Mercier «Ζώνης της Παιονίας». Τα πετρώματά της έχουν υποστεί χαμηλού βαθμού μεταμόρφωση πρασινοσχιστολιθικής φάσης, η οποία θεωρείται ότι έγινε στο Ύστερο Ιουρασικό έως Πρώιμο Κρητιδικό. Ταυτόχρονα με αυτό το μεταμορφικό επεισόδιο θεωρείται ότι έγινε η πρώτη φάση πτύχωσης, που περιλαμβάνει σχεδόν ισοκλινείς πτυχές, οπότε δημιουργήθηκε και η κύρια σχιστότητα των πετρωμάτων. Πτυχές ανοιχτές και τύπου kink θεωρούνται ότι δημιουργήθηκαν σε μια δεύτερη φάση πτύχωσης που έλαβε χώρα κατά το Ηώκαινο–Ολιγόκαινο (Mercier 1966/68, Kockel et al. 1971, Kockel et al. 1977).

Η Ηφαιστειο-Ιζηματογενής ακολουθία ανήκει στην ενότητα «Ντεβέ Κοράν–Δουμπιά» της Περιροδοπικής Ζώνης και είναι στρωματογραφικά υπερκείμενη του σχηματισμού του Εξαμιλίου, ηλικίας Περμίου, και υποκείμενη μιας ανθρακικής νηριτικής σειράς ηλικίας Μέσου Τριαδικού που φτάνει ως το Μέσο Ιουρασικό, με πελαγικές φάσεις στα ανώτερα στρώματά της. Ως εκ τούτου, η ηλικία της Ηφαιστειο-Ιζηματογενούς ακολουθίας περιορίζεται στο Κάτω Τριαδικό. Στους επάνω ορίζοντες της ακολουθίας, κοντά στο χωριό Νέα Σάντα, η παρουσία τρηματοφόρων (*Rectocornuspira kalhori*) δείχνει Κάτω Τριαδική ηλικία (Ferrière & Stais 1995). Ραδιοχρονολόγηση ζirkονίων με τη μέθοδο U-Pb σε ρυολιθική λάβα στην ίδια περιοχή απέδωσε ηλικία 240 Ma (R. Frei, αδημοσίευτη αναφορά στους: Kostopoulos et al. 2001).

Η Ηφαιστειο-Ιζηματογενής ακολουθία δηλώνει υπαέρια, μεταβατική σε υποθαλάσσια ηφαιστειακή δράση και ιζηματογένεση κατά το Περμο-Τριαδικό, ως αποτέλεσμα της έναρξης ηπειρωτικής διάρρηξης και δημιουργίας παθητικού περιθωρίου, η οποία τελικά οδήγησε στο άνοιγμα μιας Μεσοζωικής ωκεάνιας λεκάνης στη Ζώνη Αξιού (Stais & Ferrière 1991, Ασβεστά 1992, Dimitriadis & Asvesta 1993, Ferrière & Stais 1995, Asvesta & Dimitriadis 2010a,b).

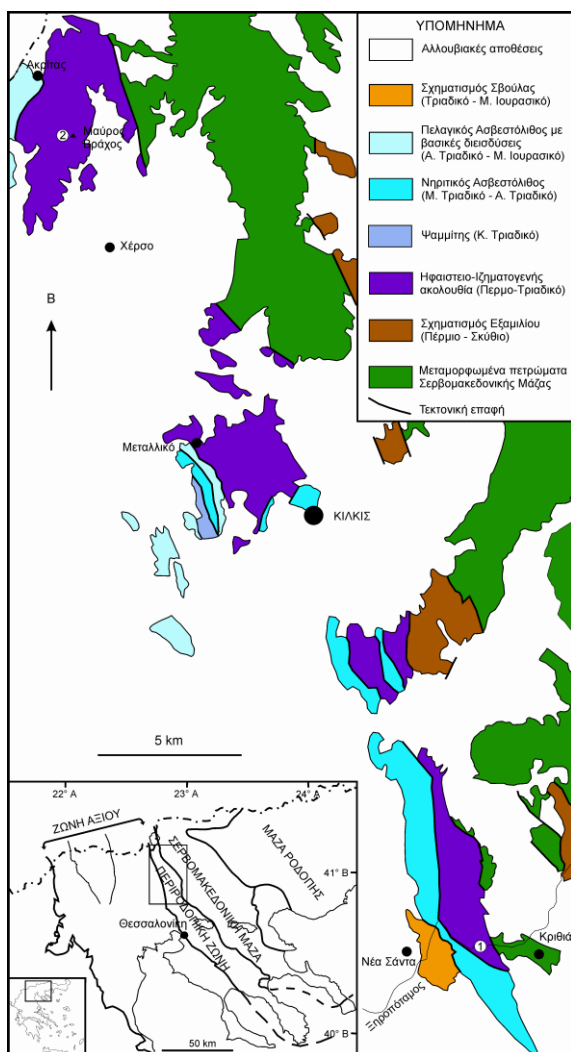
Στα κατώτερα μέλη της η Ηφαιστειο-Ιζηματογενής ακολουθία περιλαμβάνει όξινα πυροκλαστικά πετρώματα (ιγκνιμβρίτες, τόφφους καθώς και ορίζοντες πλούσιους σε λιθάρια επαύξεσης) και ρεύματα αφυρικών οφιδιανικών και κισσηρωδών λαβών με φυσαλίδες γεμισμένες από δευτερογενή ορυκτά, κυρίως χαλαζία και τοπικά βαρύτη. Τα πετρώματα αυτά είναι αφυαλωμένα και έντονα πυριτιωμένα. Τα ανώτερα μέλη της αποτελούνται από ρυολιθικές πορφυριτικές λάβες, κοίτες, θόλους και υαλοκλαστίτες, καθώς και υαλοκλαστίτες μέσα σε ασβεστολιθικά πετρώματα (πεπερίτες) και τέλος, μικτά ρυολιθικά – ασβεστολιθικά επικλαστικά πετρώματα. Τα πετρώματα αυτά είναι επίσης έντονα πυριτιωμένα και σερικιτιωμένα (Ασβεστά 1992, Dimitriadis & Asvesta 1993, Asvesta & Dimitriadis 2010a,b). Παρά τη μεταμόρφωση, η αρχική ορυκτολογική σύσταση και ο ιστός των πετρωμάτων διατηρούνται σε πολύ καλή κατάσταση, γι' αυτό στην περιγραφή που ακολουθεί χρησιμοποιούνται τα ονόματα των πρωτολίθων τους.

3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΠΕΠΕΡΙΤΩΝ

3.1 Ρυολιθικοί πεπερίτες Νέας Σάντας

Στο ρέμα «Ξηροπόταμος», μεταξύ των χωριών Νέα Σάντα και Κριθιά (Σχ. 1, θέση 1), ανάμεσα στα πυροκλαστικά πετρώματα και στις αφυρικές λάβες, εμφανίζεται πορφυριτικός ρυόλιθος - ρυοδακίτης με πιθανή μορφή θόλου, διαμέτρου περίπου 1 km. Ο ρυολιθικός θόλος είναι συμπαγής και μη πορώδης στον πυρήνα του, αλλά στα περιφερειακά του τμήματα παρουσιάζει περλιτική υφή και περιέχει σφαιρολίθους διαμέτρου 1-10 cm. Κάθε σφαιρόλιθος περιέχει μια λιθοφυσαλίδα (lithophysa) στο εσωτερικό του γεμισμένη με πνευματολυτικό χαλαζία. Ο ρυολιθικός θόλος εφάπτεται τοπικά με μικρή εμφάνιση -μερικών μέτρων- ανθρακικών πετρωμάτων, τα οποία εγκλείουν σερικι-

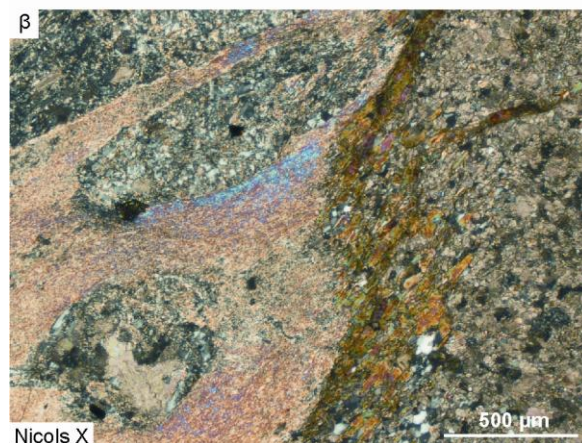
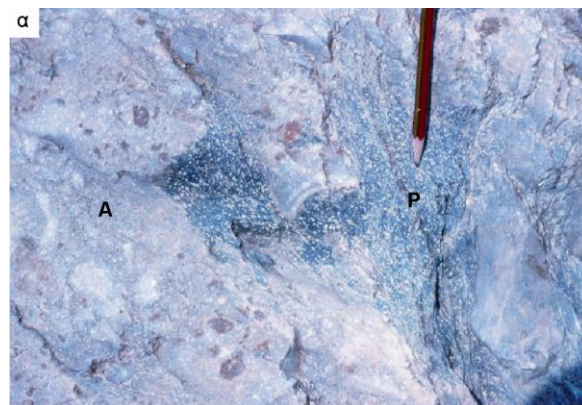
τιωμένα κομμάτια ρυολίθου, δημιουργώντας ένα μικτό λατυποπαγές (breccia) πέτρωμα με περίπλοκες γεωμετρικές σχέσεις μεταξύ της ανθρακικής φιλοξενούσας φάσης και των εμπεριεχόμενων ρυολιθικών κλαστών. Αυτή η μικτή κλαστική μεταβατική λιθοφάση από το ρυόλιθο στον ασβεστόλιθο ερμηνεύεται ως «κισσηρώδης ρευστο-μορφοποιημένος (fluidal) πεπερίτης». Επιπλέον, τοπικά, ο πορφυριτικός ρυολιθικός θόλος διατέμνεται από φλέβες, πάχους από 5 mm ως 50 cm, που περιέχουν γωνιώδη κλαστικά τεμάχια από τον ίδιο το ρυόλιθο μέσα σε ένα ασβεστολιθικό συνδετικό υλικό. Η φάση αυτή ερμηνεύεται ως «πορφυριτικός ημιστερο-μορφοποιημένος (blocky) πεπερίτης». Παρακείμενη μικρή εμφάνιση από μικτά ρυολιθικά-ασβεστολιθικά κλαστικά ιζήματα με αποστρογγυλωμένους λιθικούς κόκκους δεν αποτελούν πεπερίτες, αλλά επικλαστικά ιζήματα που προήλθαν από διάβρωση του ρυολιθικού θόλου και του ασβεστόλιθου. Σε άλλες θέσεις στην ίδια περιοχή ο πορφυριτικός ρυόλιθος εμφανίζεται ως κοίτες ή ροές λάβας που εναλλάσσονται με ασβεστολιθικά στρώματα. Στις επαφές τους παρουσιάζονται επίσης μικρο-πεπεριτικές υφές (Ασβεστά 1992, Dimitriadis & Asvesta 1993, Asvesta & Dimitriadis 2010a, Asvesta & Dimitriadis 2010b).



Σχήμα 1. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής μελέτης που απεικονίζει τις κυριότερες λιθοστρωματογραφικές ενότητες. Σημειώνονται οι θέσεις (1) και (2) εμφάνισης των πεπεριτών στην Ηφαιστειο-Ιζηματογενή ακολουθία.

3.1.1 Κισσηρώδης ρευστο-μορφοποιημένος πεπερίτης (Pumiceous fluidal peperite)

Αποτελείται από ακανόνιστα, διακλαδούμενα, επιμήκη, λεπτά ινώδη καθώς και αποκομμένα τεμάχια σερικιτιωμένου ρυολίθου (πυριγενείς κλάστες), κλίμακας cm, εγκλεισμένα σε ανθρακικό υλικό (φιλοξενόν ιζημα), όπως φαίνεται στη φωτογραφία (Σχ. 2α). Τα δύο συστατικά τοπικά αναμινγούνται και σε κλίμακα χιλιοστού.

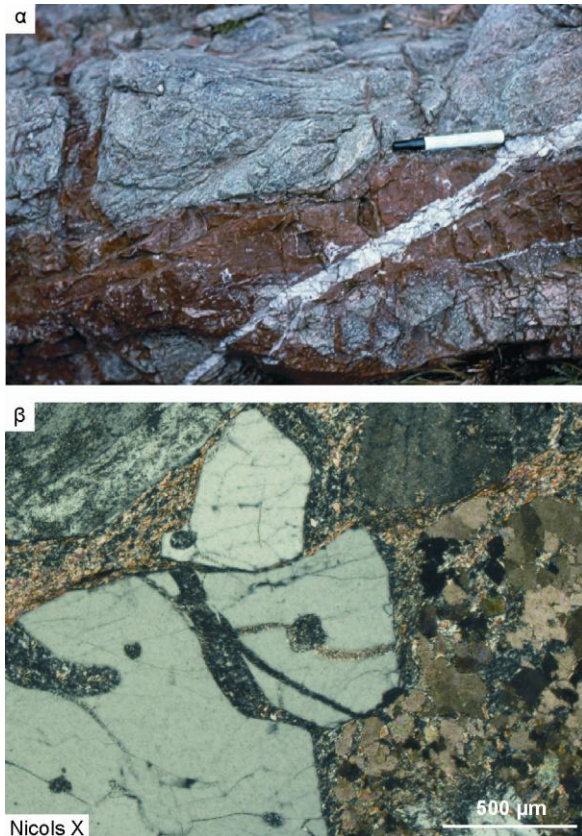


Σχήμα 2. α) Κισσηρώδης ρευστο-μορφοποιημένος (fluidal) πεπερίτης Νέας Σάντας που αποτελείται από σερικιτιωμένους ρυολιθικούς υαλοκλάστες (P) σε ασβεστολιθικό φιλοξενόν πέτρωμα (A). β) Νέο-ορυκτογένεση από υδροθερμική μεταμόρφωση στην επαφή ρυολιθικού υαλοκλάστη (αριστερά) και ασβεστολιθικού πετρώματος (δεξιά).

Οι ρυολιθικοί κλάστες είναι παραμορφωμένοι, σχιστοποιημένοι και τοπικά συμπυκνωμένοι μαζί με το ασβεστολιθικό υλικό. Παρόλο που το σχήμα τους οφείλεται εν μέρει στην παραμόρφωση, κατά μεγάλο ποσοστό αποδίδεται και στην αρχική ρευστική υφή τους. Πρόκειται για κισσηρώδη ρυολιθικά τεμάχια (υαλοκλάστες) που περιέχουν λίγους φαινοκρυστάλλους αστρίων. Λόγω έντονης αλλοίωσης και μεταμόρφωσης, η υαλώδης μάζα έχει μετατραπεί πλήρως σε σερικίτη και οι φαινοκρύσταλλοι αστρίων (1-3 mm) έχουν ασβεστοποιηθεί. Πιθανοί πρώην πυριγενείς κρύσταλλοι βιοτίτη έχουν μετατραπεί σε συσσωματώματα οξειδίων του σιδήρου και λευκό μαρμαρυγία. Υπάρχουν επίσης κρύσταλλοι ζirkονίου που έχουν μερικώς καταστραφεί μεταμικτικά. Οι φυσαλίδες στην κίσηρη διατηρούνται σε πολύ καλή κατάσταση, καθώς είναι γεμισμένες με μικροκρυσταλλικό χαλαζία και ασβεσίτη

και αυτό εμπόδισε τη σύμπτυξή τους. Το ελλειπτικό σχήμα τους οφείλεται εν μέρει και στην παραμόρφωση. Τα όρια ορισμένων υαλοκλαστών παρουσιάζουν «ξεφτισμένη» υφή λόγω σπασίματος των φυσαλίδων.

Το φιλοξενόν ανθρακικό πέτρωμα χαρακτηρίζεται ως βιο-ασβεστορουδίτης που πιθανότατα προέρχεται από κοντινή ασβεστολιθική πλατφόρμα, καθώς εμπεριέχει θραύσματα κοραλλιών που ανήκουν στο γένος *Thecosmilia* (Asvesta & Dimitriadis 2010a). Το γένος αυτό απαντάται επίσης στο Τριαδικό της Ζώνης Παρνασσού–Γιώνας. Το ασβεστολιθικό πέτρωμα, κατά μήκος της επαφής του με ορισμένους υαλοκλάστες, παρουσιάζεται αποχρωματισμένο, εξαιτίας της πυριτίωσης και της θέρμανσής του από τους αρχικά ζεστούς υαλοκλάστες. Όπως φαίνεται μικροσκοπικά (φωτογραφία: Σχ. 2β), πλησιάζοντας από την ασβεστιτική προς τη ρυολιθική φάση εμφανίζονται τα εξής ορυκτά: σπαρτικός ασβεστίτης σε μεγάλους κρυστάλλους, λεπτόκοκκος χαλαζίας όπως των πυριτόλιθων (cherts), λίγος αλβίτης, καθώς και βιοτίτης που πλαισιώνει τους ρυολιθικούς κλάστες και είναι προσανατολισμένος παράλληλα στη σχιστότητα.



Σχήμα 3. α) Πορφυριτικός ημιστερο-μορφοποιημένος (blocky) πεπερίτης Νέας Σάντας που γεμίζει ρωγμή στο ρυολιθικό θόλο. Γωνιώδη τεμάχια πορφυριτικού ρυολίθου σε συνδετικό υλικό ασβεστίτη και δολομίτη. β) Μικροσκοπική εικόνα στον πορφυριτικό ημιστερο-μορφοποιημένο (blocky) πεπερίτη. Χαλαζίας με μαγματική διάβρωση, πλαγιόκλαστο και σερίκίτης (αριστερά) σε επαφή με μια μάζα σπαρτικού ασβεστίτη (δεξιά).

3.1.2 Πορφυριτικός ημιστερο-μορφοποιημένος πεπερίτης (Porphyritic blocky perperite)

Αποτελείται από γωνιώδεις πορφυριτικούς ρυολιθικούς κλάστες, μήκους ως 40 cm, με ακανόνιστα πο-

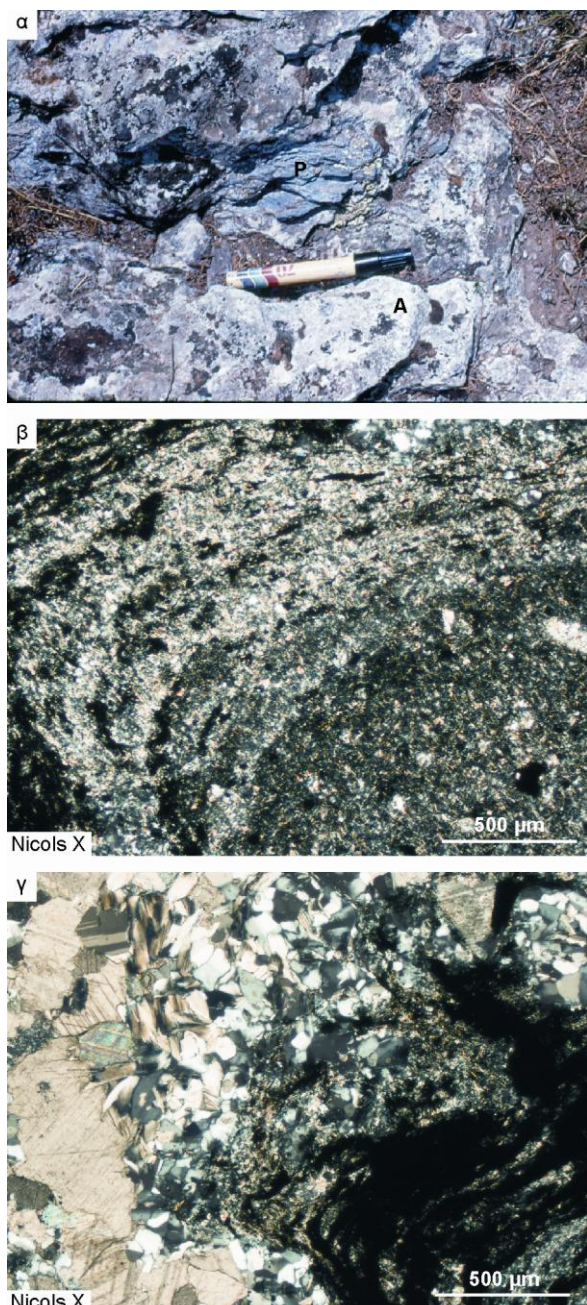
λυεδρικά σχήματα και με επίπεδες, κυρτές ή κοίλες πλευρές, που υποστηρίζονται από την κύρια ανθρακική μάζα (φωτογραφία: Σχ. 3α). Οι ρυολιθικοί κλάστες βρίσκονται σε κοντινές αποστάσεις μεταξύ τους και κατά θέσεις είναι φανερό ότι θα μπορούσαν να συναρμολογηθούν, όπως τα τεμάχια των παζλ (jigsaw-fit texture). Είναι φανερό ότι αποσπάστηκαν από τις πλευρές των ρωγμών του γειτονικού πορφυριτικού ρυολίθου. Η πρώην υαλώδης μάζα είναι ανακρυσταλλωμένη σε λεπτοκρυσταλλικό χαλαζία και ελάχιστο σερίκίτη. Οι φαινοκρύσταλλοι είναι κυρίως χαλαζίας με πρωτογενή σπασίματα και διατηρημένη τη μαγματική του διάβρωση, καθώς και περθιωμένος Κ-ούχος άστριος και σερίκιτιωμένο πλαγιόκλαστο που απαντούν σε μικρό ποσοστό (φωτογραφία: Σχ. 3β). Υπάρχουν ακόμη ελάχιστοι κρύσταλλοι ζirkονίου.

Το ανθρακικό υλικό αποτελείται από χονδρόκοκκο σπαρτικό ασβεστίτη, με κατά θέσεις συγκεντρωμένα ρομβόεδρα δολομίτη, καθώς και από λεπτοκρυσταλλικό χαλαζία. Η έντονη ανακρυστάλλωση, η δολομιτίωση και η πυριτίωση έχουν εξαφανίσει πιθανές πρωτογενείς ιζηματογενείς υφές. Γωνιώδεις κρύσταλλοι χαλαζία με μαγματική διάβρωση και κρύσταλλοι Κ-ούχου αστρίου και πλαγιόκλαστου αποσπασμένοι από το ρυόλιθο βρίσκονται διασκορπισμένοι στην ανθρακική μάζα.

3.2 Ρυολιθικοί πεπερίτες Ακρίτας

Νότια του χωριού Ακρίτας, δυτικά από το λόφο Μαύρος Βράχος (Σχ. 1, θέση 2), μέσα στα όξινα πετρώματα της Ηφαιστειο-Ιζηματογενούς ακολουθίας υπάρχουν τεκτονικά τοποθετημένα τεμάχια Τριαδικού νηριτικού ασβεστόλιθου της ενότητας «Ντεβέ Κοράν–Δουμπία». Λεπτομερέστερη παρατήρησή τους έδειξε ότι εγκλείουν κλάστες από το γειτονικό πορφυριτικό ρυόλιθο ιώδους χρώματος (φωτογραφία: Σχ. 4α). Οι φαινοκρύσταλλοι στους ρυολιθικούς κλάστες είναι χαλαζίας, Κ-ούχος άστριος, πλαγιόκλαστο, καθώς και λίγος ζirkόνιο. Περιφερειακά, σε ορισμένους ρυολιθικούς κλάστες, η κύρια μάζα παρουσιάζει ρευστική υφή και εμπλουτισμό σε μικροκρυστάλλους αδιαφανών ορυκτών, ξεχωρίζοντας σα στεφάνι από την υπόλοιπη μάζα, φαινόμενο που ενισχύεται και από την ανακρυστάλλωση και την αλλοίωση σε σερίκίτη και χαλαζία (φωτογραφία: Σχ. 4β). Το περιφερειακό αυτό στεφάνι πιθανά αντιπροσωπεύει απότομα ψυγμένο περιθώριο (chilled margin) εμπλουτισμένο σε Fe από υδροθερμική αλλοίωση στη διάρκεια γένεσης του πεπερίτη.

Το φιλοξενόν ανθρακικό πέτρωμα αποτελείται από μικροσπαρτικό ασβεστίτη και περιέχει βιοκλάστες κρινοειδών. Μεταμορφικά αναπτύχθηκαν πορφυροβλάστες και ποικιλοβλάστες πιεμονίτη, γεγονός που φανερώνει ίζημα πλούσιο σε Mn και Fe. Κατά μήκος της επαφής ρυολιθικών κλαστών και ανθρακικού υλικού παρατηρείται, όπως και στους κισσηρώδεις πεπερίτες της Νέας Σάντας, σπαρτικός ασβεστίτης (ανακρυστάλλωση), λεπτόκοκκος χαλαζίας (πυριτίωση), λίγος αλβίτης και χλωρίτης (φωτογραφία: Σχ. 4γ), που πιθανά δημιουργήθηκαν λόγω υδροθερμικής αλλοίωσης και μεταμόρφωσης κατά τη διάρκεια ή/και μετά το σχηματισμό του πεπερίτη.



Σχήμα 4. α) Ρυολιθικός πεπερίτης Ακρίτα. Πορφυριτικός υαλοκλάστης ρυολίθου (P) φιλοξενείται στο ασβεστολιθικό πέτρωμα (A). β) Πιθανά αλλοιωμένο απότομα ψυχμένο περιθώριο σε υαλοκλάστη ρυολίθου. γ) Νέο-ορυκτογένεση από υδροθερμική μεταμόρφωση στην επαφή ρυολιθικού υαλοκλάστη (δεξιά) και ασβεστολιθικού πετρώματος (αριστερά).

4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ο χαρακτηρισμός μιας συγκεκριμένης λιθοφάσης ως πεπερίτη απαιτεί προσκόμιση αποδείξεων για το ότι: (α) το φιλοξενόν ίζημα ήταν ένυδρο και χαλαρό κατά το χρόνο της ανάμιξης και (β) το πυριγενές συστατικό ήταν σε κατάσταση τήξης (Goto & McPhie 1996, Hunns & McPhie 1999, White et al. 2000, Gifkins et al. 2002, Skilling et al. 2002, Squire & McPhie 2002, Agnew et al. 2004). Κλαστικές λιθοφάσεις παρόμοιας σύστασης και υφής με τους πεπερίτες, που προκύπτουν όμως με διαφορετικές γενετικές διαδικασίες,

μπορεί να είναι δύσκολο να διαχωριστούν από αυτούς, ιδίως στα πολύ παλιά πετρώματα που έχουν υποστεί αλλοιώσεις. Διαδικασίες όπως, η εισχώρηση ιζήματος στον κενό χώρο ηφαιστειοκλαστικών αποθέσεων, η πτώση νεανικών πυροκλαστών σε χαλαρό ίζημα, η καθίζηση σε νερό νεανικών πυροκλαστών ταυτόχρονα με την ιζηματογένεση και η επανιζηματοποίηση ηφαιστειοκλαστικών αποθέσεων με μαζώδεις ροές, μπορούν να παράγουν μίγματα πυριγενών κλαστών και ιζήματος που μοιάζουν με πεπερίτες (Branney & Suthren 1988, White et al. 2000, Gifkins et al. 2002).

Τα χαρακτηριστικά που αποτελούν πειστήρια για την ερμηνεία των μικτών φάσεων ρυολίθου – ασβεστολίθου της Νέας Σάντας και του Ακρίτα ως πεπερίτες είναι τα ακόλουθα:

- 1) Η βαθμιαία μετάβαση και η περίπλοκη γεωμετρική σχέση μεταξύ των γειτονικών λιθοφάσεων (ρυολίθος–ασβεστόλιθος).
- 2) Η ρευστική υφή των κισσηρωδών υαλοκλαστών που φανερώνει ροή και μια εύπλαστη (ductile) κατάσταση το χρόνο της ανάμιξής τους με το ίζημα, καθώς και τα ξεφτισμένα άκρα τους που δείχνουν σπάσιμο των φυσαλίδων, είτε από έκταση, είτε από έκρηξη.
- 3) Το γωνιώδες σχήμα των πορφυριτικών υαλοκλαστών με τις απότομες επίπεδες, κυρτές ή κοίλες πλευρές και η αναγνώριση της δυνατότητας συναρμολόγησης των κομματιών μεταξύ τους (jigsaw-fit texture), φανερώνει σπάσιμο επί τόπου (in situ) από απότομη ψύξη ενός σχετικά εύθραυστου (brittle) υψηλού ιξώδους ρυολιθικού μάγματος, μετά την ενσωμάτωσή του στο φιλοξενόν ανθρακικό ίζημα.
- 4) Η πιθανή παρουσία απότομα ψυχγμένου περιθωρίου (chilled margin) σε ορισμένους υαλοκλάστες.
- 5) Η ανακρυστάλλωση του ασβεστίτη, η πυριτίωση και η νέο-ορυκτογένεση κατά μήκος των επαφών του φιλοξενούντος ασβεστολιθικού πετρώματος με τα ρυολιθικά τεμάχια ερμηνεύονται ως αποτέλεσμα υδροθερμικής μεταμόρφωσης, δηλαδή «ψησίματος» του ψυχρού ιζήματος στην επαφή με τους ζεστούς ρυολιθικούς υαλοκλάστες.
- 6) Η παρουσία ασβεστίτη και χαλαζία στις φυσαλίδες των κισσηρωδών υαλοκλαστών φανερώνει εισροή ρευστοποιημένου ασβεστιτικού ιζήματος που γέμισε τις κενές φυσαλίδες καθώς και απόθεση υδροθερμικού χαλαζία.

Η γένεση πεπερίτη εξ' ορισμού συνεπάγεται διαμελισμό του μάγματος για να σχηματίσει νεανικούς κλάστες και ανακάτεμα αυτών των κλαστών με το φιλοξενόν ίζημα. Ο διαμελισμός του μάγματος μπορεί να οφείλεται σε διάφορες αιτίες, όπως: απότομη ψύξη, μηχανική πίεση (αυτοσπάσιμο), εκρήξεις ατμού από το νερό των πόρων του ιζήματος, εκρήξεις στις φυσαλίδες του μάγματος (Skilling et al. 2002 και εκεί αναφορές). Το ανακάτεμα των νεανικών κλαστών με το φιλοξενόν ίζημα προωθείται κυρίως λόγω ρευστοποίησης (fluidization) του ιζήματος, δυναμικής διείσδυσης του μάγματος, υδρομαγματικών εκρήξεων, αντίθεση των πυκνοτήτων μάγματος–ιζήματος (Skilling et al. 2002 και εκεί αναφορές).

Η περίπτωση του ρυολιθικού θόλου της Νέας Σάντας χαρακτηρίζεται από την τοπική παρουσία δύο διαφορετικών τύπων πεπεριτών: (1) πεπερίτης με κισ-

σπρωδείς ρευστο-μορφοποιημένους (fluidal) κλάστες που φιλοξενούνται σε ίζημα ασβεστορουδίτη στα περιθώρια του ρυολιθικού θόλου και (2) πεπερίτης με πορφυριτικούς ημιστερο-μορφοποιημένους (blocky) κλάστες μέσα σε ανθρακικό ίζημα ανακρυσταλλωμένο και δολομιτωμένο, που εμφανίζεται ως «κλαστικές φλέβες», καθώς γεμίζει ρωγμές συστολής του θόλου λόγω ψύξης.

Οι Busby-Spera & White (1987) παρατήρησαν ότι «fluidal» πεπερίτης αναπτύσσεται κυρίως όταν το φιλοξενόν ίζημα είναι λεπτόκοκκο, ενώ «blocky» πεπερίτης όταν το ίζημα είναι χονδρόκοκκο. Στην περίπτωση των πεπεριτών Νέας Σάντας, το ίζημα που φιλοξενεί τους ρευστο-μορφοποιημένους (fluidal) κλάστες είναι σε αντίθεση χονδρόκοκκο. Άρα δεν ήταν το μέγεθος των κόκκων του ιζήματος που διαμόρφωσε τη μορφή των κλαστών.

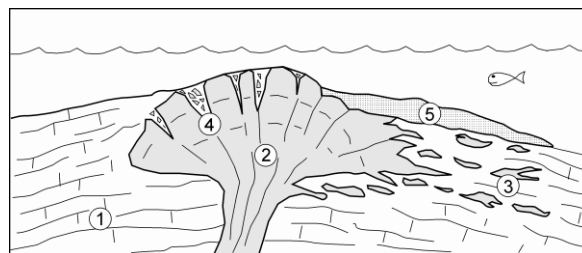
Οι Goto & McPhie (1996) αρχικά, και συμφώνησαν μαζί τους αργότερα και άλλοι ερευνητές (Coira & Pérez 2002, Dadd & Van Wagoner 2002, Erkül et al. 2006, Martin & Németh 2007) θεωρούν ότι το ιξώδες του μάγματος είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που ελέγχει τη δημιουργία «fluidal» ή «blocky» πεπερίτη. Έτσι, μάγμα με χαμηλό ιξώδες δημιουργεί ρευστο-μορφοποιημένους (fluidal) κλάστες, ενώ αντίθετα μάγμα υψηλού ιξώδους δημιουργεί ημιστερο-μορφοποιημένους (blocky) κλάστες. Το ιξώδες εξαρτάται από τη χημική σύσταση του μάγματος, την πίεση, τη θερμοκρασία, το ποσοστό των κρυστάλλων στο μάγμα, των πτητικών -ιδίως του διαλυμένου ύδατος- και την περιεκτικότητα σε φυσαλίδες (Cas & Wright 1987).

Όταν το ρυολιθικό μάγμα διέιδυσε στο ανθρακικό ίζημα φαίνεται ότι είχε αρκετά υψηλή θερμοκρασία, ελάχιστους κρυστάλλους αστρίων και ήταν πλούσιο σε πτητικά (πιθανή συμμετοχή και νερού από το ίζημα), με αποτέλεσμα να βρίσκεται σε εύπλαστη κατάσταση, όπως φανερώνει η ρευστική υφή των κλαστών και η παρουσία θερμικής μεταμόρφωσης του ιζήματος στις επαφές με τους ρυολιθικούς κλάστες στον κισσηρώδη ρευστο-μορφοποιημένο (fluidal) πεπερίτη Νέας Σάντας, καθώς και στον πεπερίτη Ακρίτα. Ο θόλος πρέπει να τοποθετήθηκε κάτω από πολύ λεπτό κάλυμμα ένυδρου χαλαρού ιζήματος και σε σχετικά πολύ ρηχή θάλασσα (παραυσία θραυσμάτων κοραλλίων στο ίζημα) έτσι ώστε η «περιοριστική» πίεση (confining pressure), από το ίζημα και το νερό, να ήταν αρκετά χαμηλή ώστε να επιτρέψει την ανάπτυξη φυσαλίδων στα περιφερειακά τμήματα του θόλου (παρόμοιες περιπτώσεις: Hunns & McPhie 1999, Giffins et al. 2002). Η «φυσαλιδοποίηση» του μάγματος και η ανάπτυξη της κισσηρώδους υφής του έγινε πριν το διαμελισμό του, όπως φανερώνουν οι σπασμένες φυσαλίδες στα ξεφτισμένα άκρα των κλαστών του πεπερίτη. Ζεστός κισσηρώδης ρυόλιθος από το περιφερειακό τμήμα του θόλου, σε συνθήκες κοντά στη μεταβατική θερμοκρασία του γυαλιού, αλληλεπιδράσε απ' ευθείας με το ένυδρο χαλαρό ίζημα και διαμελίστηκε, είτε από απότομη ψύξη και/ή εκρήξεις ατμού (quench fragmentation and/or steam explosions), είτε από έκταση κατά τη ροή (αυτοσπάσιμο). Δημιουργήθηκε έτσι αρχικά ο «fluidal» πεπερίτης.

Η παρουσία πορφυριτικού ημιστερο-μορφοποιημένου (blocky) πεπερίτη με μορφή φλεβών στο θόλο

της Νέας Σάντας δείχνει ότι αυτός δημιουργήθηκε σε ένα δεύτερο στάδιο, όταν η θερμοκρασία του μάγματος είχε κατέβει και αυτό απέκτησε υψηλότερο ιξώδες, έγινε πιο πορφυριτικό και πιο εύθραυστο. Πιθανή νέα διείσδυση μάγματος στο θόλο να επέβαλε πίεση σε τμήματα που είχαν ήδη αρχίσει να παγώνουν και να στερεοποιούνται, προκαλώντας τον εύθραυστο διαμελισμό του ρυολίθου κατά μήκος των ρωγμών συστολής του. Το ρευστοποιημένο ανθρακικό ίζημα εισχώρησε στις ανοιγμένες ρωγμές με αποτέλεσμα να τις ψύξει επιπλέον και να προκαλέσει σπάσιμο του πορφυριτικού ρυολίθου (quench fragmentation) σε γωνιώδη τεμάχια και ανάμιξή τους με το ίζημα, με αποτέλεσμα το σχηματισμό «blocky» πεπερίτη με μορφή κλαστικών φλεβών (παρόμοιες περιπτώσεις: Brooks et al. 1982, Kokelaar 1982, Goto & McPhie 1996, Coira & Pérez 2002, Dadd & Van Wagoner 2002, Erkül et al. 2006, Martin & Németh 2007). Ο ρυολιθικός θόλος πιθανότατα τελικά πέρασε τη διαχωριστική επιφάνεια νερού – ιζήματος, όπως δηλώνει η παρουσία επικλαστικών μικτών ιζημάτων που προήλθαν από διάβρωση ρυολίθου και ασβεστολίθου.

Στο σχήμα 5 αναπαριστάνεται σχηματικά ο μηχανισμός γένεσης των πεπεριτών κατά τη διείσδυση του ρυολιθικού θόλου της Νέας Σάντας σε ένυδρο χαλαρό ανθρακικό ίζημα και προτείνεται η εικόνα της αρχιτεκτονικής των φάσεων και του παλαιοπεριβάλλοντος (βλέπε αναλυτικά: Asvesta & Dimitriadis 2010a).



Σχήμα 5. Σχηματική αναπαράσταση της διείσδυσης του πορφυριτικού ρυολιθικού θόλου της Νέας Σάντας σε ένυδρο χαλαρό ασβεστολιθικό ίζημα και δημιουργία πεπεριτών. (1) ασβεστολιθικό χαλαρό ίζημα, (2) ρυολιθικός θόλος, (3) κισσηρώδης ρευστο-μορφοποιημένος (fluidal) πεπερίτης, (4) πορφυριτικός ημιστερο-μορφοποιημένος (blocky) πεπερίτης και (5) μικτά ασβεστολιθικά - ρυολιθικά επικλαστικά ιζήματα.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ορισμένα από τα μικτά ρυολιθικά - ασβεστολιθικά κλαστικά πετρώματα που εντοπίστηκαν στα ανώτερα μέλη της Ηφαιστειο-Ιζηματογενούς ακολουθίας της Περιοδοτικής Ζώνης ερμηνεύονται, βάση γενετικών κριτηρίων, ως πεπερίτες. Η παρουσία των πεπεριτών φανερώνει την αλληλεπίδραση όξινου μάγματος με ανθρακικά ένυδρα χαλαρά ιζήματα. Αναγνωρίστηκαν δύο τύποι ρυολιθικών πεπεριτών: (1) ο κισσηρώδης ρευστο-μορφοποιημένος (fluidal) πεπερίτης και (2) ο πορφυριτικός ημιστερο-μορφοποιημένος (blocky) πεπερίτης. Ο πρώτος τύπος δημιουργήθηκε όταν το μάγμα ήταν σε εύπλαστη κατάσταση ενώ αργότερα όταν το μάγμα ήταν σε εύθραυστη κατάσταση δημιουργήθηκε ο δεύτερος τύπος. Η μετάβαση από τον πρώτο τύπο στο δεύτερο έγινε σταδιακά, καθώς η θερμοκρασία του μάγματος έπεφτε και το ιξώδες του αυξανόταν.

Ο εντοπισμός και η αναγνώριση των πεπεριτών στην Ηφαιστειο-Ιζηματογενή ακολουθία της Περιροδοπικής Ζώνης έχει ιδιαίτερη σημασία για τη γεωλογία της περιοχής γιατί:

1. Αποδεικνύει μαγματισμό ταυτόχρονο με την ανθρακική ιζηματογένεση και επιβεβαιώνει την ηλικία των πορφυριτικών ρυολίθων των περιοχών Νέας Σαντας και Ακρίτα ως Τριαδική, πιθανά Μέσο Τριαδική (σχετική χρονολόγηση).
2. Διαμορφώνει την εικόνα της αρχιτεκτονικής των φάσεων στους ανώτερους ορίζοντες της Ηφαιστειο-Ιζηματογενούς ακολουθίας.
3. Δηλώνει το περιβάλλον διεξόδου και έκχυσης ορισμένων πορφυριτικών ρυολιθικών θόλων, κοιτών και λαβών ως ρηχό υποθαλάσσιο.

ΑΦΙΕΡΩΣΗ

Οι συγγραφείς αφιερώνουν την εργασία αυτή στη μνήμη του εκλειπόντος Κωνσταντίνου Σολδάτου, επί σειρά ετών καθηγητή της Ορυκτολογίας και Πετρολογίας στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Η πρώτη εκ των συγγραφών προέρχεται από τη σχετικά νεώτερη γενιά των φοιτητών του, ενώ ο δεύτερος από το πρώτο φοιτητικό του ακροατήριο. Και οι δύο πάντως οφείλουν στον εκλειπόντα, εκτός από πολλά άλλα, την αγάπη για τη μικροσκοπική πετρογραφία και τη δεξιότητα στη χρήση των πολλών δυνατοτήτων του πολωτικού μικροσκοπίου για την αποκρυπτογράφηση των μυστικών των πετρωμάτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ασβεστά Α. 1992. Ο μαγματισμός και η συνοδός του ιζηματογένεση κατά τα πρώτα στάδια ανοίγματος της ωκεάνιας λεκάνης του Αξιού στο Τριαδικό. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 439σ.
- Agnew M.W., Bull S.W. & Large R.R. 2004. Facies architecture of the Lewis Ponds carbonate and volcanic-hosted massive sulfide deposits, central western New South Wales. *Aust. J. Earth Sci.*, 51, 349-368.
- Asvesta A. & Dimitriadis S. 2010a. Facies architecture of a Triassic rift-related Silicic Volcano-Sedimentary succession in the Tethyan realm, Peonias subzone, Vardar (Axios) Zone, northern Greece. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 193, 245-269.
- Asvesta A. & Dimitriadis S. 2010b. The Nea Santa submarine rhyolite dome of the Triassic Silicic Volcano-Sedimentary succession, Circum-Rhodope Belt, northern Greece. XIX Congress of the Carpathian-Balkan Geological Association, Thessaloniki, Greece. In: *Geologica Balcanica*, abstracts vol. 39(1-2), 30-31.
- Branney M. & Suthren R. 1988. High-level peperitic sills in the English Lake District: distinction from block lavas, and implications for Borrowdale Volcanic Group stratigraphy. *Geol. J.*, 23, 171-187.
- Brooks E.R., Wood M.M. & Garbutt P.L. 1982. Origin and metamorphism of peperite and associated rocks in the Devonian Elwell Formation, northern Sierra Nevada, California. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 93, 1208-1231.
- Busby-Spera C.J. & White J.D.L. 1987. Variation in peperite textures associated with differing host-sediment properties. *Bull. Volcanol.*, 49, 765-775.
- Cas R.A.F. & Wright J.V. 1987. *Volcanic Successions: Modern and ancient. A geological approach to processes, products and successions.* Unwin Hyman, Boston, Mass., 528p.
- Cas R.A.F., Edgar C., Allen R.L., Bull S., Clifford B.A., Giordano G. & Wright J.V. 2001. Influence of magmatism and tectonics on sedimentation in an extensional lake basin: the upper Devonian Bunga Beds, Boyd Volcanic Complex, southeastern Australia. In: *Volcaniclastic Sedimentation in Lacustrine Settings*, White J.D.L. & Riggs N.R. (eds.), *Int. Assoc. Sediment. Spec. Publ.*, 30, 83-108.
- Coira B. & Pérez B. 2002. Peperitic textures of Ordovician dacitic synsedimentary intrusions in Argentina's Puna Highland: clues to emplacement conditions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 114, 165-180.
- Dadd K.A. & Van Wagoner N.A. 2002. Magma composition and viscosity as controls on peperite texture: an example from Passamaquoddy Bay, southeastern Canada. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 114, 63-80.
- Dimitriadis S. & Asvesta A. 1993. Sedimentation and magmatism related to the Triassic rifting and later events in the Vardar-Axios zone. *Bull. Geol. Soc. Greece*, XXVIII(2), 149-168.
- Donaire T., Sáez R. & Pascual E. 2002. Rhyolitic globular peperites from the Aznalcollar mining district (Iberian Pyrite belt, Spain): physical and chemical controls. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 114, 119-128.
- Doyle M.G. 2000. Clast shape and textural associations in peperite as a guide to hydromagmatic interactions: Upper Permian basaltic and basaltic andesite examples from Kiama, Australia. *Aust. J. Earth Sci.*, 47, 167-177.
- Erkül F., Helvacı C. & Sözbilir H. 2006. Olivine basalt and trachyandesite peperites formed at the subsurface/surface interface of a semi-arid lake: An example from the Early Miocene Bigadiç basin, western Turkey. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 149, 240-262.
- Ferrière J. & Stais A. 1995. Nouvelle interprétation de la suture téthysienne vardarienne d'après l'analyse des séries de Péonias (Vardar oriental, Hellénides internes). (New interpretation of the Vardarian Tethysian area based on the Peonian series). *Bull. Soc. géol. France*, 166(4), 327-339.
- Giffkins C.C., McPhie J. & Allen R.L. 2002. Pumiceous rhyolitic peperite in ancient submarine volcanic successions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 114, 181-203.
- Goto Y. & McPhie J. 1996. A Miocene basanite peperitic dyke at Stanley, northwestern Tasmania, Australia. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 74, 111-120.
- Goto Y. & McPhie J. 1998. Endogenous growth of a Miocene submarine dacite cryptodome, Rebun Island, Hokkaido, Japan. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 84, 273-286.
- Hanson R.E. & Hargrove U.S. 1999. Processes of magma/wet sediment interaction in a large-scale Jurassic andesitic peperite complex, northern Sierra Nevada, California. *Bull. Volcanol.*, 60, 610-626.
- Hanson R.E. & Wilson T.J. 1993. Large-scale rhyolitic peperites (Jurassic, southern Chile). *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 54, 247-264.
- Hunns S.R. & McPhie J. 1999. Pumiceous peperite in a submarine volcanic succession at Mount Chalmers, Queensland, Australia. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 88, 239-254.
- Jerram D. & Stollhofen H. 2002. Lava/sediment interaction in desert settings: are all peperite-like textures the result of magma-water interaction? *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 114, 231-249.
- Kano K. 2002. Middle Miocene volcaniclastic dikes at Kukedo, Shimane Peninsula, SW Japan: fluidization of volcaniclastic beds by emplacement of synvolcanic andesitic dikes. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 114, 81-94.
- Kauffman G., Kockel F. & Mollat H. 1976. Notes on the stratigraphic and paleogeographic position of the Svoula Formation in the Innermost Zone of the Hellenides

- (Northern Greece). *Bull. Soc. géol. France* (7) XVIII, 225-230.
- Kockel F., Mollat H. & Walther H.W. 1971. "Geologie des Serbo-Mazedonischen Massivs und seines Mesozoischen rahmens (Nord Griechenland)". (Geology of the Serbo-Macedonian Massif and its Mesozoic framework, Northern Greece). *Geol. Jb.*, 89, 529-551.
- Kockel F., Mollat H. & Walther H.W. 1977. *Erläuterungen zur Geologischen Karte der Chalkidhiki und angrenzender Gebiete 1:100 000*, (Nord-Griechenland), Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, 119p.
- Kokelaar B.P. 1982. Fluidization of wet sediments during the emplacement and cooling of various igneous bodies. *J. Geol. Soc. London*, 139, 21-33.
- Kokelaar B.P., Bevins R.E. & Roach R.A. 1985. Submarine silicic volcanism and associated sedimentary and tectonic processes, Ramsey Island, SW Wales. *J. Geol. Soc. London*, 142, 591-613.
- Kostopoulos D., Reischmann T. & Sklavounos S. 2001. Palaeozoic and Early Mesozoic Magmatism and Metamorphism in the Serbo-Macedonian Massif, Central Macedonia, Northern Greece. *Integrated Tectonic Studies of the Evolution of the Tethyan Orogenic Belt in the Eastern Mediterranean Region*, Symposium LS03, Strasbourg, Abstracts, EUG XI, 318.
- Lorenz B.E. 1984. Mud-magma interactions in the Dunnage Mélange, Newfoundland. In: *Volcanic and Associated Sedimentary and Tectonic Processes in Modern and Ancient Marginal Basins*, Kokelaar B.P. & Howells M. (eds.), *Geol. Soc. London Spec. Publ.*, 16, 271-277.
- Martin U. & Németh K. 2007. Blocky versus fluidal peperite textures developed in volcanic conduits, vents and crater lakes of phreatomagmatic volcanoes in Mio/Pliocene volcanic fields of Western Hungary. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 159, 164-178.
- McPhie J. 1993. The Tennant Creek porphyry revisited: A synsedimentary sill with peperite margins, Early Proterozoic, Northern Territory. *Aust. J. Earth Sci.*, 40, 545-558.
- Mercier J. 1966/68. I - Études géologique des zones internes des Hellénides en Macédoine Centrale (Grèce). II - Contribution à l'étude du métamorphisme et de l'évolution magmatiques des zones internes des Hellénides. Thèse Doct. Ès Sciences, Univ. Paris, 792p. (also in: 1975, *Annales Géologiques des Pays Helléniques*, 20, 1-792).
- Németh K., Zoltán P., Martin U., Gméling K., Molnár F. & Cronin S.J. 2008. Hyaloclastites, peperites and soft-sediment deformation textures of a shallow subaqueous Miocene rhyolitic dome-cryptodome complex, Pálháza, Hungary. In: *Structure and Emplacement of High-Level Magmatic Systems*, Thomson K. & Petford N. (eds), *Geol. Soc. London Spec. Publ.*, 302, 63-86.
- Rawlings D.J., Watkeys M.K. & Sweeney R.J. 1999. Peperitic upper margin of an invasive flow, Karoo flood basalt province, northern Lebombo. *S. Afr. J. Geol.*, 102, 377-383.
- Schmincke H.U. 1967. Fused tuff and peperites in south-central Washington. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 78, 319-330.
- Skilling I.P., White J.D.L. & McPhie J. 2002. Peperite: a review of magma-sediment mingling. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 114, 1-17.
- Squire R.J. & McPhie J. 2002. Characteristics and origin of peperite involving coarse-grained host sediment. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 114, 45-61.
- Stais A. & Ferrière J. 1991. Nouvelles donnees sur la paleogeographie Mesozoique du domaine Vardarien: Les bassins d'Almopias et de Peonias (Macédoine, Hellenides Internes Septentrionales). *Bull. Geol. Soc. Greece XXV*(1), 491-507.
- Waichel B.L., De Lima E.F., Sommer C.A. & Lubachesky R. 2007. Peperite formed by lava flows over sediments: An example from central Paraná Continental Flood Basalts, Brazil. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 159, 343-354.
- White J.D.L., McPhie J. & Skilling I.P. 2000. Peperite: a useful genetic term. *Bull. Volcanol.*, 62, 65-66.

Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Τιμητική έκδοση στη μνήμη του ομότιμου καθηγητή Κ. Σολδάτου	Ειδικός τόμος 101	9-16	Θεσσαλονίκη 2012
--	----------------------	------	---------------------

ΑΡΧΑΙΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΚΗΠΟΥΡΙΣΤΡΑ ΟΛΥΜΠΙΑΔΑΣ (ΑΡΧΑΙΑ ΣΤΑΓΕΙΡΑ), ΒΑ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ

Βαβελίδης Μ. και Μέλφος Β.

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

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην τοποθεσία Κηπουρίστρα, δυτικά της Ολυμπιάδας στη ΒΑ Χαλκιδική, εντοπίζεται ένας μεγάλος αριθμός από σωρούς μεταλλουργικών σκωριών και υπολειμμάτων από εγκαταστάσεις, κυρίως μεταλλουργικών καμίνων. Στην παρούσα εργασία περιγράφονται οι σωροί αυτοί καθώς και οι τομές (τρανσέρες) που διανοίχθηκαν για την πληρέστερη μελέτη τους. Με βάση τη μελέτη προκύπτει ότι οι σκωρίες προήλθαν από εκμετάλλευση των κοιτασμάτων Pb-Zn της περιοχής, ενώ η ορυκτολογική σύστασή τους σε συνδυασμό με την παρουσία μεγάλου αριθμού μεταλλουργικών υπολειμμάτων τύπου Speiss, καθώς επίσης η παρουσία λιθάργυρου, δείχνουν ότι στην περιοχή γινόταν παραγωγή μολύβδου και αργύρου. Η χρονολόγηση των δειγμάτων άνθρακα που βρέθηκαν στους σωρούς σκωριών και τα αρχαιολογικά ευρήματα δείχνουν ότι η μεταλλουργική δραστηριότητα έλαβε χώρα κυρίως κατά τους υστεροβυζαντινούς και μεταβυζαντινούς χρόνους (1431-1656 μ.Χ.). Η παρουσία όμως υπολειμμάτων μεταλλουργικών σκωριών που παρουσιάζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά επεξεργασίας, αρχαιολογικών ευρημάτων και μεταλλευτικής δραστηριότητας από την αρχαία εποχή στην περιοχή, αποτελεί σοβαρή ένδειξη για παλαιότερες φάσεις μεταλλουργικής δραστηριότητας.

ABSTRACT

STUDY OF THE ANCIENT METALLURGICAL WORKS IN KIPOURISTRA, OLYMPIADA (ANCIENT STAGEIRA), NE CHALKIDIKI

Vavelidis M. and Melfos V.

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

A large number of piles of metallurgical slags and ruins of metallurgical furnaces have been identified in the area of Kipouristra, west of Olympias in NE Chalkidiki. We describe here these piles and the sections that were dug for a more detailed study. Based on this investigation, the slags were produced by the mining of the local Pb-Zn deposits, while the mineralogical composition in combination with the presence of a large number of metallurgical residues of Speiss type, show that in the past there was a lead and silver production. Dating of the carbon found within the slag piles showed that the metallurgical activities took place mostly during the late Byzantine and post-Byzantine period (1431-1656 AD). However, the presence of residues of metallurgical slags demonstrating different processing characteristics is a strong evidence for earlier phases of metallurgical activity.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα εργασία αναφέρεται στον εντοπισμό και την καταγραφή ιχνών αρχαίας μεταλλευτικής και μεταλλουργικής δραστηριότητας στην τοποθεσία Κηπουρίστρα, δυτικά της Ολυμπιάδας στη ΒΑ Χαλκιδική (Σχ. 1). Η έρευνα πραγματοποιήθηκε κατά τη περίοδο Ιουλίου-Οκτωβρίου 2000, στα πλαίσια ενός ευρύτερου προγράμματος που χρηματοδοτήθηκε από τη ΙΣΤ' Εφορεία Προϊστορικών και Κλασικών Αρχαιοτήτων Θεσσαλονίκης στην περιοχή όπου είχε αρχικά επιλεχθεί να κατασκευαστεί η λίμνη αποβλήτων της μεταλλουργίας χρυσού. Η απόφαση αυτή ανακλήθηκε, αλλά τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής έδειξαν σημαντικά ευρήματα σχετικά με τη μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα στην περιοχή, από την αρχαιότητα έως και τα πρόσφατα χρόνια.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΤΥΠΟΙ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ ΣΤΗ ΒΑ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ

Η Βορειοανατολική Χαλκιδική ανήκει γεωλογικά

στη Σερβομακεδονική μάζα και αποτελείται από γνεύσιους, αμφιβολίτες και μάρμαρα της ενότητας Κερδυλίων και της ενότητας Βεργίου (Kockel et al. 1977, Frei 1986, Kassoli-Fournaraki 1986). Μέσα στα πετρώματα αυτά διεισδύουν Τριτογενή μαγματικά σώματα, κυρίως μονζοδιόριτες, γρανοδιόριτες και γρανίτες, ενώ κάποια μικρότερα σώματα και φλέβες έχουν λατινική, τραχειτική, ανδεσιτική, ρυολιθική και δακτινική σύσταση (Frei 1992). Γεωχρονολογήσεις αυτών των σωμάτων από τους De Wet (1989), Christofides et al. (1990) και Frei (1992) έδειξαν Ηωκαινική ηλικία. Στην περιοχή εντοπίζονται επίσης και υποηφαιστιακές πορφυριτικές διεισδύσεις, η ηλικία των οποίων, σύμφωνα με γεωχρονολογήσεις με K/Ar και U/Pb είναι Ολιγοκαινική-Μειοκαινική (Tomproulouglou 1981, Frei 1992).

Η ΒΑ Χαλκιδική αποτελεί μία από τις σημαντικότερες μεταλλογενετικές περιοχές της ΝΑ Ευρώπης με σημαντικά κοιτάσματα χρυσού, αργύρου, χαλκού, μολύβδου, ψευδαργύρου, που έχουν υποστεί εκμετάλ-

λευση από την αρχαιότητα έως σήμερα (Vavelidis et al. 1983, Wagner et al. 1986). Οι κυριότερες μεταλλοφορίες είναι τύπου πορφυριτικού Cu-Au, αντικατάστασης πολυμεταλλικών σουλφιδίων Pb-Zn, Skarn και οξειδίων Mn, που σχετίζονται με τον Τριτογενή μαγματισμό.



Σχ. 1. Τριτογενείς μεταλλοφορίες στη ΒΑ Χαλκιδική και τύποι μεταλλοφορίας.

Οι μεταλλοφορίες πορφυριτικού Cu-Au εντοπίζονται στις θέσεις Σκουριές, Φισόκα, Δίλοφο, Αλατίνα, Τσικάρα και Άσπρα Χώματα. Η σημαντικότερη βρίσκεται στις Σκουριές και σχετίζεται με έναν έντονα υδροθερμικά εξαλλοιωμένο συηνιτικό πορφύρη (Papadakis and Michailidis 1976) που το βάθος του ξεπερνάει τα 700 m. Η μεταλλοφορία είναι διάσπαρτη και τύπου stockwork και αποτελείται κυρίως από σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, βορνίτη, μαγνητίτη και σε μικρότερες ποσότητες χρυσό, γαληνίτη και τετραεδρίτη. Τα αποθέματα του κοιτάσματος είναι 191 Mt με μέσες περιεκτικότητες 0,55% Cu, 0,8 gr/t Au και 2,5 gr/t Ag (European Goldfields 2008).

Εντός των μαρμάρων της Σειράς Κερδυλίων εντοπίζονται κοιτάσματα αντικατάστασης πολυμεταλλικών σουλφιδίων Pb-Zn υπό μορφή στρωμάτων, φλεβών ή διάσπαρτης μεταλλοφορίας. Τα σημαντικότερα κοιτάσματα αυτού του τύπου βρίσκονται στις θέσεις Ολυμπιάδα, Μαδέμ Λάκκος και Μαύρες Πέτρες. Τα κύρια μεταλλικά ορυκτά είναι σιδηροπυρίτης, σφαλερίτης, γαληνίτης, αρσενοπυρίτης και χαλκοπυρίτης (Gilg 1993). Τα αποθέματα στο κοιτάσμα της Ολυμπιάδας υπολογίζονται σε 14,5 Mt με μέσες περιεκτικότητες 4,2 wt% Pb, 5,6 wt% Zn, 9,3 g/t Au και 129 g/t Ag.

Εμφανίσες μεταλλοφορίας τύπου skarn εντοπίζονται στη ΒΑ Χαλκιδική στην επαφή του μαρμάρου με τον γρανοδιόριτη του Στρατωνίου. Η κύρια παραγένεση είναι γρανάτης, κλινοπυρόξενος, επιδότο και μαγνητίτης (Nebel et al. 1991). Μεταλλοφορίες οξειδίων του Mn υπάρχουν κυρίως στα όρια των κοιτασμάτων

μεικτών θειούχων του Μαδέμ Λάκκου και της Ολυμπιάδας και κατά μήκος της τεκτονικής ασυνέχειας Στρατωνίου-Βαρβάρας, εντός των μαρμάρων της ενότητας Κερδυλίων. Στην περιοχή Πυργαδίκια-Μεταγγίσι-Σαλονικιό εντοπίζονται χαλαζιακές φλέβες με σεελίτη (CaWO_4) και χρυσό. Οι φλέβες αυτές διεισδύουν σε διμαρμαρυγιακούς γνευσίους της ενότητας Βερτίσκου.

Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί η παρουσία προσχωματικού χρυσού σε πολλές θέσεις της ΒΑ Χαλκιδικής, όπως στο Μεταγγίσι καθώς και στα ρέματα Χαβρίας και Άσπρος Λάκκος (Vavelidis 1989).

3 ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ ΣΤΗ ΒΑ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ

Η μακράιωνη μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα στην ΒΑ Χαλκιδική αποδεικνύεται από το πλήθος των παλαιών μεταλλευτικών έργων και από τους σωρούς σκωρίας που απαντώνται σε ολόκληρη την περιοχή. Για την αρχαία μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα στην ευρύτερη περιοχή της ΒΑ Χαλκιδικής δεν υπάρχουν ιστορικές μαρτυρίες. Όπως όμως προκύπτει από τις ανασκαφικές ενδείξεις μέσα στην πόλη των Αρχαίων Σταγείρων (Ολυμπιάδα), αλλά και από βεβαιωμένα ίχνη μεταλλευτικής δραστηριότητας (Φωτ. 1), η εκμετάλλευση του ορυκτού πλούτου είχε ξεκινήσει τουλάχιστον από τον 6^ο αιώνα π.Χ., αν και με βάση τα χαρακτηριστικά των μεταλλευτικών στοών στην Ολυμπιάδα και στο Μεταγγίσι οι Vavelidis et al. (1983) και Vavelidis (1997) θεωρούν ότι οι μεταλλευτικές δραστηριότητες άρχισαν τουλάχιστον κατά την αρχαϊκή και προϊστορική περίοδο αντίστοιχα.



Φωτ. 1. Αρχαία μεταλλευτική στοά, Ολυμπιάδα. Φωτ. 2,3. Μεταλλουργικός κλίβανος στο πρανές του ρέματος. Φωτ. 4. Διάνοιξη τομής (τρανσέρας) σε σωρό από σκωρίες.

Ο Sagui (1928) αναφέρει ότι εντόπισε μέσα σε αρχαίες μεταλλευτικές στοές στην περιοχή της Ολυμπιάδας νομίσματα του Μεγάλου Αλεξάνδρου και του Φιλίππου III. Η περιοχή αναφέρεται σύμφωνα με τον Παπάγγελο (1991) από το 866 μ.Χ. με το όνομα Σιδηροκαύσια, που δηλώνει την ύπαρξη μεταλλευτικής δραστηριότητας. Ιστορικές πηγές δείχνουν συστηματική εκμετάλλευση των κοιτασμάτων της ΒΑ Χαλκιδικής από τον 15^ο έως τον 17^ο αι. μ.Χ. Συγκεκριμένα το 1553 ο Γάλλος περιηγητής Belon περιγράφει με λεπτομέ-

ρεια το ακμαίο μεταλλουργικό κέντρο της περιοχής, στο οποίο εργάζονταν 6000 εργάτες διαφόρων εθνικοτήτων σε 500-600 μεταλλουργικούς φούρνους, που ήταν διασκορπισμένοι στην περιοχή. Το 1705 τα χωριά της ΒΑ Χαλκιδικής παίρνουν το όνομα Μαντεμοχώρια και αποκτούν το δικαίωμα εκμετάλλευσης των μεταλλείων αργύρου.

Από το 1893 έως το 1908 έγινε εκμετάλλευση των μαγγανιούχων μεταλλευμάτων στις Μαύρες Πέτρες και την Πιάβιτσα, από την Οθωμανική Εταιρεία «Μεταλλεία Κασσάνδρας», ενώ από το 1901 άρχισε και η εκμετάλλευση των σουλφιδίων. Το 1927 η Ανώνυμη Ελληνική Εταιρεία Χημικών Προϊόντων & Λιπασμάτων (Α-ΕΕΧΠ&Λ) απέκτησε την Οριστική Παραχώρηση Εκμετάλλευσης και επέκτεινε τις μεταλλευτικές δραστηριότητες κατασκευάζοντας στις αρχές της δεκαετίας του 1970 στο Στρατώνι εργοστάσιο εμπλουτισμού για την επεξεργασία μικτών θειούχων συμπυκνωμάτων. Παράλληλα από το 1972 άρχισε η εκμετάλλευση του μεταλλείου μικτών θειούχων της Ολυμπιάδας και το 1976 κατασκευάστηκε και εκεί εργοστάσιο εμπλουτισμού.

Το 1995 τα μεταλλεία και οι εγκαταστάσεις περιήλθαν στην TVX Hellas, με σκοπό τη δημιουργία μεταλλουργίας χρυσού στην περιοχή Ολυμπιάδας. Η επένδυση αυτή δεν υλοποιήθηκε και έτσι το 2004 παραχωρήθηκαν τα μεταλλευτικά δικαιώματα στην εταιρεία ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΧΡΥΣΟΣ Α.Ε. Ήδη έχει εγκριθεί η Προμελέτη Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων (ΠΠΕ) για την εκμετάλλευση των κοιτασμάτων και τη μεταλλουργία χρυσού και αναμένεται η εκπόνηση της τελικής μελέτης για την αδειοδότηση του επενδυτικού σχεδίου.

4 ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΚΗΠΟΥΡΙΣΤΡΑ

Η περιοχή Κηπουρίστρα ανήκει γεωλογικά στην ενότητα Κερδυλίων και αποτελεί ένα βαθύ ρέμα που ξεκινά από την περιοχή της Βαρβάρας και καταλήγει ανατολικά στην Ολυμπιάδα (Σχ. 1). Τα πετρώματα αποτελούνται από βιοτιτικούς γνεύσιους, βιοτιτικο-κεροσιλικούς γνεύσιους και αμφιβολίτες. Χαρακτηριστική είναι η παρουσία πηγματιτικών και απλιτικών φλεβών που διατρέχουν τα μεταμορφωμένα πετρώματα και σε πολλές περιπτώσεις το πάχος τους ξεπερνά το 1 m. Φακοί μαρμάρων της ενότητας Κερδυλίων, πάχους έως 10 m, εντοπίστηκαν στο βόρειο τμήμα και στη δυτική παρεία του ρέματος. Στην ευρύτερη περιοχή οι μεταλλοφορίες φιλοξενούνται κυρίως στα όρια των μαρμάρων με τους γνεύσιους. Μέσα στο ρέμα απουσιάζουν οι μεταλλοφόρες εμφανίσεις.

Για τον εντοπισμό και την καταγραφή των ιχνών της αρχαίας μεταλλευτικής και μεταλλουργικής δραστηριότητας, πραγματοποιήθηκε στην περιοχή μελέτης συστηματική υπαίθρια έρευνα σε όλη την έκταση του ρέματος Κηπουρίστρας, σε συνεργασία με την ΙΣΤ' Εφορεία Προϊστορικών και Κλασικών Αρχαιοτήτων Θεσσαλονίκης.

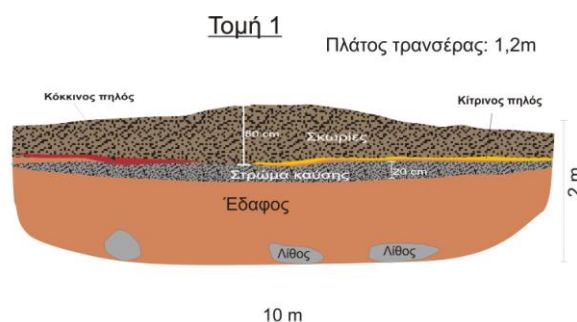
Κατά τη διάρκεια της υπαίθριας έρευνας εντοπίστηκαν 8 σωροί μεταλλουργικών σκωριών κατά μήκος του κεντρικού ρέματος, που είχαν ύψος έως 10 m και διάμετρο έως 50 m. Κοντά στους σωρούς βρέθηκαν κτίσματα ή κοιλότητες στο έδαφος, με σκωρίες και διάσπαρτο οικοδομικό υλικό που μαρτυρούν μεταλ-

λουργική δραστηριότητα. Σε μια περίπτωση είχε ήδη αποκαλυφθεί από την Ι' Εφορεία Βυζαντινών Αρχαιοτήτων, ένας μεταλλουργικός κλίβανος πολύ κοντά σε σωρό σκωριών (Φωτ. 2,3). Πολλοί από τους σωρούς έχουν υποστεί έντονη διαταραχή, λόγω της απομάκρυνσης μεγάλων ποσοτήτων σκωριών για την επίστρωση αγροτικών δρόμων της περιοχής, τη δεκαετία του 1970.

Κατά την έρευνα καταγράφηκαν επίσης αρκετοί διασκορπισμένοι κενοί λάκκοι που αποτελούσαν κατά το παρελθόν θέσεις παραγωγής ξυλοκάρβουνου, καθώς επίσης και ένα πηγάδι βάθους 4 m, τοίχοι αντιστήριξης ύψους 2 m, ερείπια κτισμάτων, υπολείμματα μεταλλεύματος και διάσπαρτα κεραμικά απροσδιόριστης χρονολογίας. Στην περιοχή μελέτης η Ι' Εφορεία Βυζαντινών Αρχαιοτήτων είχε πιο πριν ανασκάψει και έναν Βυζαντινό νερόμυλο.

4.1 Περιγραφή των σωρών μεταλλουργικών σκωριών και διάνοιξη τομών

Οι σωροί σκωριών που βρέθηκαν στην περιοχή μελέτης αριθμήθηκαν με βάση τη θέση τους από Βορρά προς Νότο. Επίσης πραγματοποιήθηκαν συνολικά 11 διανοίξεις τομών (τρανσέρων) για την πληρέστερη μελέτη και δειγματοληψία των σωρών με τις σκουριές (Σχ. 2, Φωτ. 4).



Σχ. 2. Το προφίλ της τομής 1 όπου διακρίνονται λεπτά στρώματα κόκκινης και κίτρινης αργίλου, καθώς και ένα λεπτό στρώμα καύσης πάχους έως 20 cm, κάτω από ένα σωρό από σκωρίες.

Σωρός 1: Καταλαμβάνει μία έκταση περίπου 30 m². Δεν βρέθηκε κάτι σημαντικό στον σωρό αυτό εκτός από έναν ογκόλιθο μεταλλεύματος.

Σωρός 2: Ο σωρός αυτός είναι αδιατάραχτος και έχει μήκος 35 m και μέγιστο πλάτος 19 m, ενώ το ύψος του φθάνει έως 5 m. Στην περιφέρεια του και στο νότιο κατώτερο επίπεδο υπάρχουν θέσεις με παλαιότερες σκωρίες και στα κατώτερα στρώματα εντοπίστηκαν ίχνη καύσης. Στο ανατολικό όριο του σωρού υπάρχουν κοιλότητες στο έδαφος και καμένοι λίθοι, πιθανόν υπολείμματα κάποιας μεταλλουργικής εγκατάστασης.

Σωρός 3: Δυτικά του δρόμου εντοπίζονται σκωρίες που καταλαμβάνουν έκταση 200 m². Πρόκειται για σωρό ο οποίος φαίνεται ότι έχει διαταραχθεί σημαντικά.

Σωρός 4: Βρίσκεται στο βορειοανατολικό τμήμα του κτήματος Βαρβαριώτη. Είναι εμφανώς διαταραγμένος και θα πρέπει να καταλάμβανε μια έκταση περίπου 2000 m². Διακρίνεται η ενσπρωμένη διάταξή του

καθώς και η παρουσία μεγάλων «πλακών» σκωριών, διαμέτρου 80-100 cm. Στα ανατολικά του σωρού, στο υψηλότερο επίπεδό του, εντοπίστηκαν δομές από κεραμικά, λίθους και κάρβουνο, που προφανώς αποτελούσαν τις μεταλλουργικές καμίνους. Πραγματοποιήθηκε μία τομή (Τομή 6) μήκους 11 m και βάθους 1,5 m, στο κέντρο του σωρού. Σε βάθος 1 m αποκαλύφθηκε στρώμα καύσης, το οποίο παρατηρείται κατά μήκος όλης της τομής. Πάνω από το στρώμα καύσης και σε επαφή με αυτό βρέθηκαν κεραμικά, λίθοι και σκωρίες, ενώ πολλοί από τους λίθους ήταν εξωτερικά καμένοι. Δοκιμαστικά έγινε ακόμη μία τομή (Τομή 8) στο κέντρο του κτήματος Βαρβαριώτη, χωρίς όμως αποτελέσματα.

Σωρός 5: Εντοπίζεται στο νοτιοανατολικό τμήμα του κτήματος Βαρβαριώτη και ένα μεγάλο του τμήμα έχει απομακρυνθεί. Το ύψος του είναι περίπου 7 m και το μέσο μήκος του 20 m, και αποτελείται από σκωρίες μέσης διαμέτρου 20 cm. Διανοίχθηκε μία τομή (Τομή 5) βάθους 3 m. Το στρώμα των σκωριών φθάνει σε βάθος 50-60 cm και ακολουθεί στρώμα χώματος μέχρι βάθους 1,5 m. Σε περιορισμένη έκταση ακολουθεί στρώμα με εναλλαγές αργίλου με κάρβουνο και τεμάχια κεραμικών.

Σωρός 6: Είναι έντονα διαταραγμένος και βρίσκεται στο πραινές του δρόμου. Κατά τη διάρκεια ανασκαφών της Ι' Εφορείας Βυζαντινών Αρχαιοτήτων αποκαλύφθηκε κτίσμα που πρόκειται για μία από τις κύριες μεταλλουργικές καμίνους στην περιοχή. Έγινε μία τομή (Τομή 7) όπου αποκαλύφθηκε ότι κάτω από το επιφανειακό στρώμα των σκωριών, πάχους 30 cm, ακολουθεί στρώμα κόκκινου χώματος, πάχους 2 m, μέσα στο οποίο εντοπίζεται κοιλότητα με σκωρίες, με μέγιστη διάμετρο 1,4 m και βάθος 1 m. Στο πυθμένα της κοιλότητας υπάρχουν ίχνη καύσης. Τα χαρακτηριστικά της κοιλότητας μας οδηγούν στην υπόθεση ότι διανοίχθηκε για την απόρριψη των σκωριών.

Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν άλλες δύο τομές (Τομή 9 και 10), 10 m βόρεια της ανασκαμμένης καμίνου και βόρεια του σωρού 6. Αποκαλύφθηκαν δύο στρώματα καύσης, ένα επιφανειακό και ένα σε βάθος περίπου 50 cm. Δεν βρέθηκαν κεραμικά ή σκωρίες.

Σωρός 7: Καταλαμβάνει μία έκταση περίπου 2000 m² όπου εντοπίζονται τουλάχιστον 6 επιμέρους σωροί, οι οποίοι δεν διατηρούν το αρχικό μέγεθός τους, λόγω της έντονης διαταραχής που έχουν υποστεί. Τα ευρήματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το σημείο αυτό αποτελούσε τη πιο σημαντική θέση εκκαμίνευσης στην περιοχή μελέτης, όπου λειτουργούσαν ταυτόχρονα πολλοί μεταλλουργικοί κλίβανοι. Η μεγάλη κλίση του πραινούς, ο καλός αερισμός και η εύκολη πρόσβαση στη θέση αυτή σε νερό, δικαιολογούν την επιλογή του λόφου για κέντρο εκκαμίνευσης της περιοχής. Έγιναν συνολικά 4 τομές: δύο τομές (Τομή 1 και 2), μήκους 10 m και βάθους 2 m, μία τομή (Τομή 3) μήκους 3 m και βάθους 1,5 m και μία τομή (Τομή 4) μήκους 5 m και βάθους 4-5 m. Στην τομή 2 βρέθηκαν μεγάλα πεπλατυσμένα τεμάχια σκωριών καθώς και υπολείμματα εγκατάστασης μεταλλουργικού κλιβάνου. Παρατηρήθηκαν δύο φάσεις μεταλλουργικής δραστηριότητας, η πρώτη επιφανειακή και η δεύτερη σε βάθος ενός μέτρου. Κάτω από τις σκωρίες αποκαλύφθηκε στρώμα κόκκινου χώματος μέχρι βάθους 1 m, ένα στρώμα

καύσης και διάσπαρτα κεραμικά τα οποία είναι εξωτερικά καμένα.

Σωρός 8: Εντοπίζεται νότια του κεντρικού δρόμου και του νερόμυλου, ανατολικά του ρέματος και είναι αδιατάραχτος. Πραγματοποιήθηκε μία τομή (Τομή 11) με μήκος 10 m και μέγιστο βάθος 2 m. Σε όλο το μήκος της τομής εντοπίστηκαν σκωρίες, οι οποίες συνεχίζονται σε μεγάλο βάθος.

5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Κατά τη διάρκεια της παρούσας μελέτης έγινε ενδεικτική δειγματοληψία σκωριών, κεραμικών, επιχρισμάτων, κάρβουνου, καθώς επίσης και υλικών που παρουσίαζαν ενδιαφέρον. Η δειγματοληψία των σκωριών έγινε από τους σωρούς επιφανειακά ή σε βάθος από τις τομές και προτιμήθηκαν δείγματα που η μορφολογία τους ή θέση τους μαρτυρούσαν παλαιότερη μεταλλουργική δραστηριότητα. Έγινε ενδεικτική δειγματοληψία από όλους τους διαφορετικούς τύπους σκωριών που εντοπίστηκαν στην περιοχή. Ιδιαίτερως ενδιαφέροντα ήταν τα μεταλλουργικά υπολείμματα τύπου spreiss (εκεί που αναφέρεται πρώτη φορά να δοθεί ο ορισμός του) που βρέθηκαν κατά την αρχαιολογική ανασκαφή κοντά στο μεταλλουργικό κλίβανο. Τα δείγματα από κεραμικά και λίθους ελήφθησαν κυρίως από θέσεις όπου υπήρχαν ίχνη μεταλλουργικής δραστηριότητας, όπως ίχνη καύσης, χαρακτηριστικές κοιλότητες στο έδαφος και «πλάκες» σκωριών. Τα δείγματα του άνθρακα που ελήφθησαν για ραδιοχρονολογήσεις, προέρχονται από τα βαθύτερα στρώματα καύσης που εντοπίστηκαν κατά τη εκσκαφή των τομών (τρανσέρων). Τα στρώματα αυτά ήταν σε άμεση επαφή με σκωρίες και με υπολείμματα κατασκευών (κεραμικά, καμένοι λίθοι), τα οποία μαρτυρούσαν μεταλλουργικές εγκαταστάσεις.

Για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ. Για τη μικροσκοπική μελέτη των δειγμάτων κατασκευάστηκαν λεπτές-στιλπνές τομές, οι οποίες μελετήθηκαν σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο, τύπου Leitz του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας. Επίσης, οι λεπτές-στιλπνές τομές μελετήθηκαν στο ηλεκτρονικό σαρωτικό μικροσκόπιο (SEM) του Α.Π.Θ. με σύστημα ανάλυσης EDS, και προσδιορίστηκε η χημική σύσταση των ορυκτών φάσεων.

Για τα δείγματα άνθρακα που ελήφθησαν κυρίως κατά τη διάρκεια διάνοιξης των τομών, εφαρμόστηκε η μέθοδος ραδιοχρονολόγησης με ¹⁴C, για να προσδιοριστεί η ηλικία των βαθύτερων στρωμάτων καύσης που αποκαλύφθηκαν κατά την εκσκαφή. Τα δείγματα αναλύθηκαν στο εργαστήριο Αρχαιομετρίας του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτου.

6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 Ακτινογραφική μελέτη

Με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ εξετάστηκαν 4 δείγματα προκειμένου να προσδιοριστεί η ορυκτολογική τους σύσταση. Τα δείγματα προέρχονται από τμήμα κεραμικού που βρέθηκε μαζί με σκωρίες

και από επιχρίσματα ή λίθους που αποτελούσαν μέρος των τοιχωμάτων μεταλλουργικών κλιβάνων.

Το δείγμα Kyp-4-2 αποτελεί τμήμα ακατέργαστου κεραμικού (πλίνθου) που βρέθηκε στο σωρό 4 κατά την εκσκαφή της τομής 6, σε βάθος 1,5 m μαζί με στρώμα καύσης και σκωρίες. Σύμφωνα με την ακτινογραφική μελέτη η ορυκτολογική σύσταση του δείγματος αποτελείται κυρίως από χαλαζία, αλβίτη, κεροσίλβη και μοσχοβίτη.

Το δείγμα Kyp-4-5 είναι τμήμα σκωρίας που βρέθηκε στο πυθμένα της τομής 5 στο σωρό 4. Πιθανόν προέρχεται από τοίχωμα κάποιου κλιβάνου. Σύμφωνα με την ακτινογραφική μελέτη η κύρια ορυκτολογική σύσταση του δείγματος είναι χαλαζίας και μαγγελίου-χος φαυαλίτης (Fe, Mn) $_2\text{SiO}_2$, ορυκτά που απαντώνται συχνά σε μεταλλουργικές σκωρίες, ειδικά σε περιπτώσεις κοιτασμάτων πλούσιων σε Mn.

Το δείγμα Kyp-6-1 είναι επίχρισμα από το ΒΔ άκρο του κτίσματος που χαρακτηρίστηκε ως μεταλλουργικός κλιβανός από Ι' Εφορεία Βυζαντινών Αρχαιοτήτων. Το επίχρισμα αυτό έχει υποστεί καύση και ανακρυστάλλωση και περιέχει υπολείμματα σκωρίας. Σύμφωνα με την ακτινογραφική μελέτη αποτελείται κυρίως από χαλαζία, αλβίτη και φαυαλίτη.

Το δείγμα Kyp-2-1 είναι λίθος που βρέθηκε στο σωρό 2 κοντά σε ερείπια κτίσματος. Πρόκειται για λίθο ο οποίος περιβάλλεται από άργιλο, υπό μορφή επιχρίσματος. Πιθανόν αποτελούσε τμήμα μεταλλουργικού κλιβάνου. Σύμφωνα με την ακτινογραφική μελέτη, το δείγμα αποτελείται από χαλαζία και αλβίτη.

6.2 Μικροσκοπική και ορυκτοχημική μελέτη

Με μεταλλογραφικό μικροσκόπιο και SEM μελετήθηκαν ενδεικτικά 4 δείγματα από σκωρίες, speiss, ειδικά μεταλλουργικά κατάλοιπα και κεραμικά που βρέθηκαν δίπλα σε σκωρίες, προκειμένου να προσδιοριστεί η ορυκτολογική τους σύσταση.

Το δείγμα Kyp 7b-2 είναι σκωρία που βρέθηκε στον σωρό 7β στο νοτιοανατολικό του άκρο. Με βάση τα μορφολογικά χαρακτηριστικά και το μέγεθος της πρόκειται για σκωρία αρχαιότερη της εποχής του Μεσαίωνα. Όλη σχεδόν η μάζα της σκωρίας είναι άμορφη και αποτελείται κυρίως από SiO_2 , FeO , MnO , CaO και ZnO (Πίν. 1). Στο εσωτερικό μιας κοιλότητας εντοπίστηκαν τα ορυκτά πετεδουνίτης, φαυαλίτης, υαλοφανής και σφαλερίτης. Ο πετεδουνίτης $\text{Ca}(\text{Zn, Mn, Fe, Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$ ανήκει στην ομάδα των κλινοπυροξένων. Απαντά κυρίως σε υπιδιόμορφους κρυστάλλους, μεγέθους 50-200 μm και συμφύεται με το ορυκτό υαλοφανής. Σύμφωνα με τον Bachmann (1982), οι πυρόξενοι αυτής της σύστασης είναι αρκετά συνήθεις στις μεταλλουργικές σκωρίες και συνδέονται με ορθοπυριτικά ορυκτά όπως ο φαυαλίτης. Ο φαυαλίτης $(\text{Zn, Mn, Fe, Mg})_2\text{SiO}_4$ (Πίν. 1) εμφανίζεται με ιδιόμορφους, σκελετοειδείς κρυστάλλους, των οποίων το μέγεθος κυμαίνεται από 10-150 μm . Ο υαλοφανής $(\text{K, Ba})\text{Al}(\text{Si, Al})_3\text{O}_8$ (Πίν. 1) σχηματίζει μακροπρισματικούς κρυστάλλους. Η παρουσία ορυκτού του Ba στις σκωρίες, σύμφωνα με τον Marechal (1985), οφείλεται στην προσθήκη μέσα στις καμίνους βαρύτη (BaSO_4), ως συλλήπασμα στη μεταλλουργία μολύβδου, διότι διευκολύνει την απομάκρυνση του S από το γαληνίτη κατά την εκκαμίνευση. Ο σφαλερίτης (ZnS) εμφανίζε-

ται με μορφή σκελετοειδών εγκλεισμάτων και περιέχει 7,16% Fe. Χαρακτηριστικό των σκωριών αυτών είναι η παρουσία Zn σε όλες τις ορυκτές φάσεις, γεγονός που χαρακτηρίζει σκωρίες που προκύπτουν από μεταλλεύματα πλούσια σε Pb-Zn, όπως αυτά της ΒΑ Χαλκιδικής. Ο Pb διαχωρίζονταν κατά την εκκαμίνευση μαζί με τον Ag, ενώ ο Zn παρέμενε στη σκωρία (Φωτ. 5).

Το δείγμα Kyp 7b-1 είναι πλακώδης σκωρία από τον σωρό 7b μεγέθους 0,20 X 0,15 X 0,07 cm με χαρακτηριστική εικόνα ροής στην επιφάνεια της. Αποτελείται από χαλαζία και μικρούς κρυστάλλους μπαννιστερίτη, ένυδρο ορυκτό της ομάδας του σιλιπνομέλανα. Στη χημική σύσταση του μπαννιστερίτη, εκτός των Si, Fe, Ca, Mn και Zn, σημαντική είναι και η συμμετοχή του Mo (<3%) (Πίν. 2). Εντοπίστηκαν επίσης εγκλείσματα κραμάτων του Fe, As, Sb, Cu και Pb με τους ακόλουθους χημικούς τύπους: $\text{Fe}_{0,31}\text{As}_{0,68}\text{Sb}_{0,01}$, $\text{Fe}_{0,02}\text{Pb}_{0,02}\text{As}_{0,01}\text{Sb}_{0,95}$ και $\text{Fe}_{0,03}\text{Cu}_{0,61}\text{Pb}_{0,01}\text{As}_{0,02}\text{Sb}_{0,34}$ (Πίν. 2).

Το δείγμα Kyp-7b-8 χαρακτηρίζεται ως «Speiss» (Φωτ. 6). Πρόκειται για μεταλλικά εγκλείσματα που αποτελούνται κυρίως από Fe, με μεγάλο ποσοστό As, Sb και Cu. Τα εγκλείσματα αυτά σχηματίζονται κατά την εκκαμίνευση μεταλλευμάτων μολύβδου ή χαλκού που περιέχουν μεγάλο ποσοστό αρσενικού και αντιμονίου. Πρόκειται για μεταλλικές ενώσεις τύπου As-Fe, όπου τα μέταλλα ενώνονται με μεταλλικό δεσμό. Τα «speiss» εντοπίζονται είτε διάσπαρτα μέσα στη σκωρία, είτε λόγω μεγάλου ειδικού βάρους, στο πυθμένα της καμίνου, σαν ξεχωριστή φάση (Bachmann, 1982). Στην περιοχή Κηπουρίστρας, εντοπίστηκαν μεγάλες μάζες speiss που αποτελούνται από επιμήκεις κρυστάλλους μίας ορυκτής φάσης με χημικό τύπο $\text{Fe}_{0,60}\text{Cu}_{0,03}\text{As}_{0,36}\text{Sb}_{0,01}$, μέσα στην οποία υπάρχουν εγκλείσματα από μαγνητοπυρίτη ($\text{Fe}_{1,04}\text{S}_{0,96}$) και από κράματα Fe, Cu, As και Sb, με χημικό τύπο $\text{Fe}_{0,49}\text{Cu}_{0,04}\text{As}_{0,12}\text{Sb}_{0,34}$ και $\text{Fe}_{0,9}\text{As}_{0,09}\text{Sb}_{0,01}$.

Το δείγμα Kyp 4-2 είναι κεραμικό με κύρια ορυκτολογική σύσταση χαλαζία, πλαγιόκλαστο, καλιούχο άστριο και αμφίβολο. Οι μικροαναλύσεις των ορυκτών που εντοπίστηκαν δίνονται στον πίνακα 1. Η αμφίβολος είναι σύστασης μαγνησιούχου κεροσίλβης με χημικό τύπο $(\text{Ca, Na})_{2,47}(\text{Mg, Fe, Al})_{5,26}(\text{Al, Si})_{8,11}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, το πλαγιόκλαστο έχει σύσταση αλβίτη με χημικό τύπο $\text{Na}_{1,01}\text{Al}_{1,00}\text{Si}_{3,20}\text{O}_8$, ενώ ο καλιούχος άστριος έχει χημικό τύπο $\text{K}_{0,93}\text{Al}_{1,00}\text{Si}_{3,02}\text{O}_8$. Μέσα στην μάζα του κεραμικού εντοπίστηκαν επίσης τα ορυκτά μαγνητίτης, αιματίτης, ιλμενίτης, ρουτίλιο και ζirkόνιο. Σημαντικό είναι να αναφερθεί η παρουσία εγκλεισμάτων καθαρού αργύρου (Φωτ. 7,8) μέσα στο κεραμικό κάτι που δείχνει τη χρήση του συγκεκριμένου κεραμικού στη μεταλλουργική διαδικασία απόληψης του αργύρου από το κοίτασμα. Το κεραμικό αυτό προφανώς ήρθε σε επαφή με τον λιωμένο άργυρο και έτσι διείσδυσε το εγκλείσμα στο πορώδες εσωτερικό του.

6.2 Ραδιοχρονολογήσεις ξυλοκάρβουνου (άνθρακα) με ^{14}C

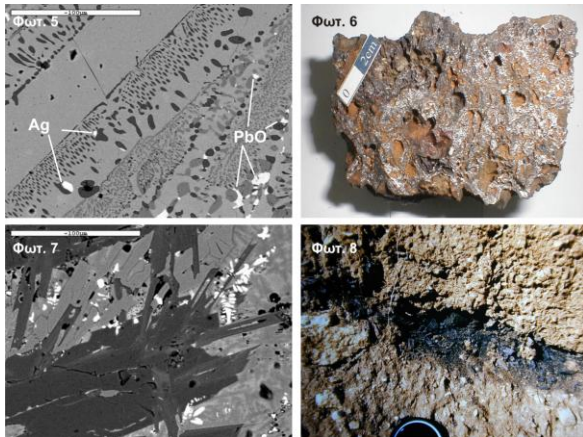
Για την χρονολόγηση των στρωμάτων που αποκαλύφθηκαν με την διάνοιξη των τραπεζών στους σωρούς 1, 4, 7α και 7β, εφαρμόστηκε η μέθοδος ^{14}C σε κομμάτια ξυλοκάρβουνου που βρέθηκαν στα στρώματα αυτά (Φωτ. 9,10). Συγκεκριμένα εξετάστηκαν τα δείγματα:

Πίνακας 1. Μικροανάλυσεις σε υαλοφανή, πετεδουνίτη, φαυαλίτη, υαλώδη μάζα (δείγμα Kyp 7b-2), μπανιστερίτη (δείγμα Kyp 7b-1), αλβίτη, Κ-άστριος, αμφίβολο, ζirkόνιο, ρουτίλιο (δείγμα Kyp 4-2). FeO: Ολικός σίδηρος, bd: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας

	Υαλοφανής	Πετεδουνίτης	Φαυαλίτης	Υαλος	Μπανιστερίτης			Αλβίτης	Κ-άστριος	Αμφίβολος	Ζirkόνιο	Ρουτίλιο	
Na ₂ O	0,54	0,85	1,24	1,69	bd	bd	1,53	11,20	0,05	1,96	bd	bd	bd
K ₂ O	9,86	bd	bd	1,27	1,35	1,47	1,40	0,02	15,84	0,49	bd	bd	bd
MgO	bd	1,24	0,72	0,34	0,79	0,66	0,64	bd	bd	9,63	bd	bd	bd
Al ₂ O ₃	20,26	bd	bd	2,35	2,94	3,31	3,13	19,40	18,40	13,04	bd	bd	bd
SiO ₂	46,09	47,63	27,94	36,52	43,61	42,48	42,06	68,93	65,36	43,05	30,76	0,30	0,40
CaO	bd	22,38	2,81	7,24	9,94	9,81	10,13	bd	bd	11,90	0,07	bd	bd
TiO ₂	bd	bd	bd	1,46	0,75	0,71	0,69	bd	bd	0,94	bd	98,40	99,23
MnO	0,24	15,81	23,43	21,78	6,67	6,86	5,60	bd	bd	bd	bd	bd	bd
FeO*	0,76	11,68	39,03	21,81	28,29	28,32	28,19	0,07	0,04	18,94	bd	0,99	1,02
ZrO ₂	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	69,54	bd	bd
CuO	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd
ZnO	bd	1,10	4,23	5,07	2,44	3,23	3,50	bd	bd	bd	bd	bd	bd
BaO	19,19	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd
MoO ₃	bd	bd	bd	bd	3,34	3,34	3,67	bd	bd	bd	bd	bd	bd
Total	96,94	100,69	99,40	99,53	100,12	100,19	100,54	99,62	99,69	99,95	100,37	99,69	100,65

Πίνακας 2. Μικροανάλυσεις σε μεταλλικά εγκλείσματα . bd: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας

	Σκωρία Kyp 7b-1			Speiss		
	Fe _{0,31} As _{0,68} Sb _{0,01}	Fe _{0,02} Pb _{0,02} As _{0,01} Sb _{0,95}	Fe _{0,03} Cu _{0,61} Pb _{0,01} As _{0,02} Sb _{0,34}	Fe _{0,6} Cu _{0,03} As _{0,36} Sb _{0,01}	Fe _{0,9} As _{0,09} Sb _{0,01}	Fe _{0,49} Cu _{0,04} As _{0,12} Sb _{0,34}
Fe	25,15	0,85	1,77	52,65	86,44	33,77
Cu	bd	bd	46,08	3,01	bd	3,04
As	73,19	0,68	1,34	43,06	11,83	11,49
Sb	1,64	94,97	48,46	1,61	1,26	51,25
Pb	bd	3,70	2,15	bd	bd	bd
Total	99,98	100,20	99,80	100,33	99,53	99,55



Φωτ. 5 Εγκλείσματα αργύρου (Ag) και οξειδίων του μολύβδου (PbO) σε λιθάργυρο. Φωτ. 6. Τεμάχιο μεταλλουργικού υπολοίπου, τύπου spreiss, που βρέθηκε μαζί με σκωρίες. Φωτ. 7. Εγκλείσματα αργύρου (λευκό) μέσα σε λιθάργυρο (τεφρό). Φωτ. 8. Στρώμα ξυλοκάρβουνου (άνθρακα) από καύση.

Κыр 7b-1: Άνθρακας από στρώμα καύσης σε βάθος 1m, από την τομή 2, στο σωρό 7β. Το στρώμα καύσης βρίσκεται πάνω από τους λίθους στον πυθμένα της τομής, όπου σχηματίζεται άνοιγμα, πιθανόν υπόλειμμα κάποιου κτίσματος.

Κыр 7a-1: Άνθρακας από το στρώμα καύσης στην τομή 1, στο σωρό 7a, κάτω από το στρώμα των σκωριών, σε βάθος 1 m.

Κыр 4-1: Άνθρακας από την τομή 5, στο σωρό 4, σε βάθος 1,5 m, από το σημείο όπου εναλλάσσονται λεπτά στρώματα αργίλου με άνθρακα.

Κыр 4-3: Άνθρακας από το στρώμα καύσης στην τομή 6, στο σωρό 4, σε βάθος 1 m, πολύ κοντά στη θέση με τα κεραμικά και τις σκωρίες.

Κыр 4-5: Άνθρακας από το στρώμα καύσης στην τομή 7, στο σωρό 4, σε βάθος 2 m, από τον πυθμένα της κοιλότητας των σκωριών.

Κыр 6-2: Άνθρακας από το στρώμα καύσης στην τομή 9, νότια του σωρού 6, από το κατώτερο στρώμα καύσης της τομής.

Οι προτεινόμενες ηλικίες δίνονται στον πίνακα 3. Οι μετρήσεις έγιναν σύμφωνα με τους Stuiver et al (1998). Για την βαθμολόγηση της ηλικίας ραδιοάνθρακα χρησιμοποιήθηκε το Radiocarbon Calibration Program Rev. 4.3 (Stuiver and Reimer 1993). Τα δείγματα άνθρακα που εξετάστηκαν έδωσαν ηλικίες υστεροβυζαντινών και μεταβυζαντινών χρόνων (1431-1656 μ.Χ.).

7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Οι σωροί μεταλλουργικών σκωριών και τα υπολείμματα των εγκαταστάσεων που εντοπίστηκαν στο ρέμα της Κηπουρίστρας, βρέθηκαν όλα πολύ κοντά στο κεντρικό ρέμα ή σε μικρότερα ρέματα με συνεχή ροή νερού, για να υπάρχει άμεση πρόσβαση στο νερό και σε πρηνή με κλίση για καλό αερισμό της καμίνου.
- Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις βρέθηκαν υπολείμματα κατασκευών στις κορυφές των σωρών, γεγονός που επιβεβαιώνει το μοντέλο της μεταλλουργικής διεργασίας. Σύμφωνα με αυτή, το χρήσιμο μέταλλο παραγόταν στη κάμινο και τις ανεπιθύμητες σκωρίες που προέκυπταν κατά την εκκαμίνευση, τις «πετούσαν» έξω από τις καμίνους. Έτσι με τη πάροδο του χρόνου, σχηματίζονταν μπροστά από τη κάμινο σωροί από σκωρίες.
- Από τις τομές 2, 5, 6 και 7 προκύπτει ότι υπάρχει ένα παλαιότερο στρώμα, όπου βρέθηκαν ίχνη ανθρώπινης δραστηριότητας (κεραμικά, καύση), και ιδιαίτερα μεταλλουργικής δραστηριότητας. Τα ευρήματα αυτά υποδεικνύουν την πολυπλοκότητα της ιστορίας της περιοχής, φανερώνοντας ότι υπάρχουν παλαιότερες φάσεις κατοίκησης και μεταλλουργικής δραστηριότητας.
- Από τη μελέτη των δειγμάτων που ελήφθησαν από την περιοχή προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:
 - Οι σκωρίες της Κηπουρίστρας προήλθαν από εκμετάλλευση των κοιτασμάτων Pb-Zn της περιοχής.
 - Η παρουσία μεγάλου αριθμού μεταλλουργικών υπολειμμάτων τύπου Spreiss στην περιοχή και ιδιαίτερα στα ευρήματα αρχαιολογικών ανασκαφών, μαρτυρά την παραγωγή μολύβδου και αργύρου από μετάλλευμα των κοιτασμάτων της περιοχής, τα οποία περιέχουν σημαντικό ποσοστό As και Sb.
 - Όπως έδειξε η μικροσκοπική και γεωχημική μελέτη των δειγμάτων στους χώρους εκκαμίνευσης, τα προϊόντα εκμετάλλευσης ήταν ο άργυρος και ο μολύβδος από τα μεταλλεύματα της ευρύτερης περιοχής.
- Αναφορικά με τη χρονολόγηση των δειγμάτων άνθρακα από τους σωρούς των σκωριών και τους χώρους εκκαμίνευσης, προκύπτει ότι οι μεταλλουργικές δραστηριότητες έλαβαν χώρα κυρίως κατά τους υστεροβυζαντινούς και μεταβυζαντινούς χρόνους, από το 1431 έως το 1656 μ.Χ.

Πίνακας 3. Αποτελέσματα ραδιοχρονολόγησης δειγμάτων άνθρακα.

Δείγμα	Είδος	%Mod	Ηλικία BP	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Βαθμολογημένη ηλικία	Πιθανότητες
Κыр 7b-1	Άνθρακας	96.09±0.32	320±26	-25.00	1519-1637 μ.Χ. 1489-1642 μ.Χ.	(68.3%) (95.4%)
Κыр 4-3	Άνθρακας	96.34±0.26	299±21	-25.00	1524-1644 μ.Χ. 1517-1651 μ.Χ.	(68.3%) (95.4%)
Κыр 4-1	Άνθρακας	95.80±0.29	344±24	-25.00	1492-1628 μ.Χ. 1478-1636 μ.Χ.	(68.3%) (95.4%)
Κыр 4-5	Άνθρακας	96.45±0.27	290±22	-25.00	1526-1648 μ.Χ. 1519-1656 μ.Χ.	(68.3%) (95.4%)
Κыр 7a-1	Άνθρακας	95.40±0.24	378±19	-25.00	1457-1614 μ.Χ. 1446-1624 μ.Χ.	(68.3%) (95.4%)
Κыр 6-2	Άνθρακας	94.73±0.26	434±21	-25.00	1437-1465 μ.Χ. 1431-1480 μ.Χ.	(68.3%) (95.4%)

6. Τα παραπάνω αφορούν στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους που ερευνήθηκαν. Η παρουσία όμως υπολειμμάτων σε ορισμένες περιπτώσεις μεταλλουργικών σκωριών που παρουσιάζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά επεξεργασίας (μορφολογία, τρόπος χύτευσης, επανάτηξη κ.λ.π.), αποτελεί σοβαρή ένδειξη για παλαιότερες φάσεις μεταλλουργικής δραστηριότητας.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή αναφέρεται σε μέρος των αποτελεσμάτων που πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο ερευνητικού προγράμματος με επιστημονικό υπεύθυνο τον καθηγητή Μιχάλη Βαβελίδη, το 2000 και χρηματοδοτήθηκε από την ΙΣΤ' Εφορεία Προϊστορικών και Κλασικών Αρχαιοτήτων Θεσσαλονίκης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Παπάγγελος Ι.Α. 1991. Το «κοινόν» του Μαντεμίου. Συμπόσιο «Η διαχρονική πορεία του κοινοτισμού στη Μακεδονία», Κέντρο Ιστορίας Θεσσαλονίκης του Δήμου Θεσσαλονίκης, Αυτοτελείς Εκδόσεις, Αρ. 5.
- Bachmann H.G. 1982. The identification of slags from archaeological sites. Occasional Publication No.6. Institute of Archaeology, London.
- Christofides G., D'Amico C., Del Moro A., Eleftheriadis G. & Kyriakopoulos C. 1990. Rb/Sr geochronology and geochemical characters of the Sithonia plutonic complex. *European J. Mineral*, 2, 79-87.
- De Wet A.P. & Miller J.A. 1987. 40Ar-39Ar data from some of the granitoids of the Chalkidiki peninsula. northern Greece: Joint meeting EGS XII. Strasburg. *Terra Cognita*, 7(2-3), 107.
- European Goldfields (2008). Development, Delivery, Growth. 16p.
- Frei R. 1986. Geological, mineralogical and geochemical investigations of a stratabound, polymetallic mineralization and a B.I.F. formation in the Serbomacedonian Massif (Metagitsi-Plana-Pyrgadikia. Chalkidiki. N. Greece. Unpub. Diploma thesis. ETH Zurich, 103p.
- Frei R. 1992. Isotope (Pb, Rb-Sr, S, O, C, U-Pb) geochemical investigations on Tertiary intrusives and related mineralizations in the Serbomacedonian Pb-Zn, Sb+Cu-Mo metallogenetic province in Northern Greece, PhD Thesis, ETH Zurich, 231p.
- Gilg A.G. 1993. Geochronology (K-Ar), fluid inclusion and stable isotope (C, O, H) studies of skarn, porphyry copper, and carbonate-hosted Pb-Zn (Ag-Au) replacement deposits in the Kassandra mining district (Eastern Chalkidiki, Greece), PhD Thesis, ETH Zurich, 152p.
- Kassoli-Fournaraki A. 1982. The origin of the Kerdylia series amphibolites (eastern Serbomacedonian mass), Greece, N. Jb. Miner. Mh, H.6, Stuttgart, Juni 1982, 272-278.
- Kockel F., Mollat H. & Walther H. 1977. Erläuterungen zur geologischen Karte der Chalkidiki und angrenzender Gebiete 1:100000 (Nord Griechenland). Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. Hannover. 119p.
- Marechal J.R. 1985. Methods of ore roasting and the furnace used (Trans. by P.T. Craddock). In Craddock. P.T. and M.J. Hughes (eds). *Furnace and smelting technology in antiquity*. British Museum Occasional Pap., No.48, 29-42.
- Nebel M.L., Hutchinson R.W. & Zartman R.E. 1991. Metamorphism and Polygenesis of the Madem Lakkos Polymetallic Sulfide Deposit. Chalkidiki. Greece. *Economic Geology*, 86, 81-105.
- Papadakis A. & Michailidis K. 1976. Hydrothermal alteration and porphyry copper type mineralization in the sub-volcanic rocks of Eastern Chalkidiki (Greece). *Sci. Annals. Fac. Phys. & Mathem. Univ. Thessaloniki*, 16, 451.
- Sagui L.C. 1928. The ancient mining works of Cassandra, Greece. *Economic Geology*, 23, 671.
- Stuiver M. & Reimer P.J. 1993. *Radiocarbon*, 35, 215-230.
- Stuiver M., Reimer P.J., Bard E., Beck J.W., Burr G.S., Hughen K.A., Kromer B., McCormac F.G., v.d. Plicht J. & Spurk M. 1998. *Radiocarbon*, 40, 1041-1083.
- Tompoulou C. 1981. Les mineralisations tertiaires. type cuivre porphyrique. du massif Serbo-Macedonien (Macedoine Grece) dans leur contexte magmatique (avec un traitement geostatistique pour les donnees du prospect d' Alexia. Unpubl. Ph. D. thesis. Ecole National Superieure des Mines de Paris, 230p.
- Vavelidis M. 1989. Das Au-Ag Vorkommen von Metagitsi. Chalkidiki (Nordgriechenland). *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft. Beihefte zum Eurp. J. Mineral. Vol.1*.
- Vavelidis M. 1997. Gold deposits and ancient mining activity in Greece, with emphasis in the areas of Macedonia and Thrace, *Pact*, 22p. (in press).
- Vavelidis M., Pernicka E. & Wagner G.A. 1983. Untersuchungen in den Pb-Ag- und Au-Vorkommen von NE-Chalkidiki (Nordgriechenland). *Beihefte zum Eurp. J. Miner.*, 61, 212-213.
- Wagner G.A., Pernicka E., Vavelidis M., Baranyi I. & Bassiakos I. 1986. *Archaeometallurgische Untersuchungen auf Chalkidiki. Anschnitt*, 38, H5-6, 166-186.

Επιστημονική Επιθερίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Τιμητική έκδοση στη μνήμη του ομότιμου καθηγητή Κ. Σολδάτου	Ειδικός τόμος 101	17-21	Θεσσαλονίκη 2012
--	----------------------	-------	---------------------

ΣΥΜΒΟΛΗ ΣΤΗΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΒΟΛΛΑΣΤΟΝΙΤΗ ΞΑΝΘΗΣ-KIMMERIΩΝ (ΘΡΑΚΗ, ΕΛΛΑΔΑ)

Γεωργιάδης Ι.Κ., Τζάμος Ε., Καντηράνης Ν., Παπαδοπούλου Λ., Τσιραμπίδης Α. και Φιλίππιδης Α.
Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη, iogeorgia@chem.auth.gr, tzamos@geo.auth.gr, kantira@geo.auth.gr, lambrini@geo.auth.gr, ananias@geo.auth.gr, anestis@geo.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Βόρεια της Ξάνθης ένα πλουτωνικό σώμα κυρίως γρανοδιωριτικής σύστασης και ηλικίας Ολιγοκαίνου διεισδύει σε μάρμαρα. Ο πλουτωνίτης είναι γενικά μεσοκρυσταλλικός και ορυκτολογικά αποτελείται κυρίως από πλαγιόκλαστο, ορθόκλαστο, χαλαζία, βιοτίτη και κερσοσίλβη. Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η ορυκτολογία του βολλαστονίτη από την άνω επαφής που δημιουργείται περιφερειακά της διείσδυσης, με μεταμορφικές συνθήκες πίεσης 3 kbar και θερμοκρασίας 700 °C, στις περιοχές της Ξάνθης και των Κιμμερίων, χρησιμοποιώντας οπτική μικροσκοπία, περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ, ηλεκτρονική μικροσκοπία και ενόργανες χημικές μεθόδους. Τα δείγματα του skarn συλλέχθηκαν κοντά στον πλουτωνίτη και αποτελούνται κυρίως από βολλαστονίτη (73-80%), ασβεστίτη (3-13%), γρανάτες (έως 18%), μικρό ποσοστό κλινοπυρόξενου και περιστασιακά ίχνη χαλαζία. Ο βολλαστονίτης είναι τρικλινούς συμμετρίας, ενώ έχει πιο πολύπλοκη χημική δομή στο βόρειο περιθώριο του πλουτωνίτη. Η παραγένεση του skarn υποδεικνύει σχηματισμό του βολλαστονίτη σε συνθήκες πίεσης περίπου 3 kbar, βάθος περίπου 10-20 km, $0,05 < X_{CO_2} < 0,2$ και θερμοκρασία 650-700 °C, κυρίως από μαγματικά ρευστά. Το skarn δεν σχηματίστηκε στην ίδια έκταση γύρω από τον γρανοδιωρίτη, πιθανόν λόγω διαφοροποίησης της διαπερατότητας των μαρμάρων επαφής.

ON THE MINERALOGY OF THE WOLLASTONITE FROM XANTHI-KIMMERIA (THRACE, GREECE)

Georgiadis I.K., Tzamos E., Kantiranis N., Papadopoulou L., Tsirambides A. and Filippidis A.
Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24 Thessaloniki, iogeorgia@chem.auth.gr, tzamos@geo.auth.gr, kantira@geo.auth.gr, lambrini@geo.auth.gr, ananias@geo.auth.gr, anestis@geo.auth.gr

ABSTRACT

North of the city of Xanthi a plutonic body of mainly granodioritic composition and Oligocene age intrudes into marble; it is generally medium-grained and composed mainly of plagioclase, orthoclase, quartz, biotite and hornblende. In this paper it is studied the mineralogy of the wollastonite from the contact aureole around this intrusion (near Xanthi and Kimmeria) with peak metamorphic conditions of 3 kbar and 700 °C. The analytical methods used are optical microscopy, X-ray powder diffraction, electronic microscopy and instrumental chemical methods. The skarn samples collected near the plutonite are composed mainly of wollastonite (73-80%), calcite (3-13%), garnet (up to 18%), minor clinopyroxene and occasionally traces of quartz. Wollastonite is of triclinic structure and is chemically more complex to the northern margin of the plutonite. The skarn assemblage indicates wollastonite formation at approximately 3 kbar maximum pressure, depth of approximately 10-20 km, $0,05 < X_{CO_2} < 0,2$ and temperature of 650-700 °C, mainly from magmatic fluids. The skarn did not form to the same extent around the granodiorite, probably due to differences in permeability of the marbles in contact.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα skarn είναι πετρώματα που αποτελούνται κυρίως από ασβεστο-πυριτικά ορυκτά πλούσια σε σίδηρο και μαγνήσιο, σχηματιζόμενα κυρίως από μετασώματωση και διήθηση ρευστών πλούσια σε πυρίτιο εντός ανθρακικών πετρωμάτων (Winter 2001). Αυτά τα ρευστά είναι υδροθερμικά διαλύματα που προέρχονται είτε από αποβαλλόμενο νερό από τις κρυσταλλούμενες μαγματικές διεισδύσεις, το οποίο κατόπιν μέσω κενών ρέει στα περιβάλλοντα πετρώματα, είτε προέρχονται από νερό που απελευθερώθηκε κατά την πρόδρομη αποσύνθεση ένυδρων ορυκτών περιμετρικά της πυριγενούς διείσδυσης. Αυτά τα διαλύματα δημιουργούν

μία ισχυρή χημική βαθμίδα πέριξ της διείσδυσης, παράλληλα με μία θερμική βαθμίδα, ώστε τελικά να σχηματίζονται ορυκτολογικές ζώνες. Η ακολουθία αυτών των ζωνών ανταποκρίνεται σε αυξανόμενες συγκεντρώσεις πυριτίου και αργιλίου, με ταυτόχρονη μείωση του CO₂ (Best 2003). Αυτή η διαδικασία οδηγεί στον απεμπλουτισμό του μάγματος στα προηγούμενα συστατικά, με ταυτόχρονο εμπλουτισμό του σε αλκάλια (Turner & Verhoogen 1987).

Ο Kerrick (1977) διέκρινε τα skarn ανάλογα με τη γεωλογική τους τοποθέτηση σε μαγματικά (στην επαφή γρανιτικών πλουτωνιτών με μάρμαρα), φλεβικά

(κατά μήκος ρωγμών ή μικρές φλέβες σε μάρμαρα) και μεταμορφικά (στην επαφή ανθρακικών και πυριτικών λιθολογιών), ενώ οι Einaudi et al. (1981) διέκριναν τα skarn σε μαγνησιούχα, ασβεστιούχα και ποικίλου μεταλλεύματος, ανάλογα με το ορυκτό που αντικαθίσταται.

Ο Burnham (1959) διέκρινε τέσσερις ζώνες στα skarn και δέκα υποζώνες, ανάλογα με την παραγένεσή τους, με τις δύο εγγύτερα στην πλουτωνική διείσδυση (ο υψηλότερος βαθμός) να αποτελούνται κυρίως από τα ορυκτά βεζουβιανό, μοντισελλίτη, διοψίδιο, γροσσουλάριο και βολλαστονίτη.

Ο βολλαστονίτης περιορίζεται στις ζώνες υψηλότερης θερμοκρασίας, ενώ εάν υπάρχει διαθέσιμο αργίλιο, τότε στη θέση του θα σχηματιστούν άστριος, γρανάτης και βεζουβιανός (Moorehouse 1985). Γενικά, ο βολλαστονίτης θεωρείται ότι σχηματίζεται σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Στην παραπάνω αντίδραση θεωρείται ότι ένα ρευστό πλούσιο σε H_2O παρέχεται από μία εξωτερική πηγή (Greenwood 1967). Αυτή η αντίδραση είναι ενδόθερμη και ο σχηματισμός βολλαστονίτη αναστέλλεται από υψηλή μερική πίεση του CO_2 και υψηλές θερμοκρασίες (Krauskopf & Bird 1995). Σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης, η αντίδραση 1 λαμβάνει χώρα περίπου στους 400°C (Harker & Tuttle 1956) και σε κανονικές συνθήκες έχει $\Delta H^\circ_f = -390,6 \text{ kcal/mol}$ (Παππά-Λουίζη 2001).

Η περιοχή μελέτης ανήκει στη Μάζα της Ροδόπης και εντοπίζεται περίπου 1 km βόρεια από την πόλη της Ξάνθης. Ο πλουτωνίτης της Ξάνθης είναι Ολιγοκαινικής ηλικίας και αποτελείται κυρίως από γρανοδιорίτη, ενώ το ανατολικό μέρος του συνίσταται κυρίως από μονζονίτη, και σε μικρότερο βαθμό από χαλαζιακό μονζονίτη, χαλαζιακό μονζοδιорίτη και μονζογάββρο. Μικρής έκτασης πυροξενικός-ολιβινικός γάββρος εντοπίζεται στο βορειοανατολικό πέρας του πλουτωνίτη (Χριστοφίδης 1977). Ο πλουτωνίτης διεισδύει στη Μάζα της Ροδόπης, η οποία γενικά αποτελείται από ένα Βαρίσκιο ηπειρωτικό φλοιό, μεσοζωικά μετα-ιζήματα και υπολείμματα ωκεάνιου φλοιού. Μία κατώτερη-Αλπική υποβύθιση και κατόπιν πάχυνση του φλοιού, ακολουθήθηκε από μία ανώτερη-Αλπική οπισθοτόξια έκταση του φλοιού (π.χ. Krohe & Mroskos 2001). Σύμφωνα με τους Papanikolaou & Panagoulou (1981) και Kiliass et al. (1997) η Μάζα υποδιαιρείται στην ανώτερη ενότητα του Σιδηρόνερου και την κατώτερη ενότητα του Παγγαίου. Και οι δύο αποτελούνται κυρίως από Παλαιοζωικούς ή παλαιότερους χαλαζιο-αστριούχους γνευσίους, μαρμαρυγικούς σχιστολίθους, αμφιβολίτες, μάρμαρα και μιγματίτες. Οι Krohe & Mroskos (2001) θεωρούν ότι η Μάζα αντιπροσωπεύει μία επαρχία υπέρ-υψηλής πίεσης και την υποδιαιρούν σε οκτώ δομικές ενότητες.

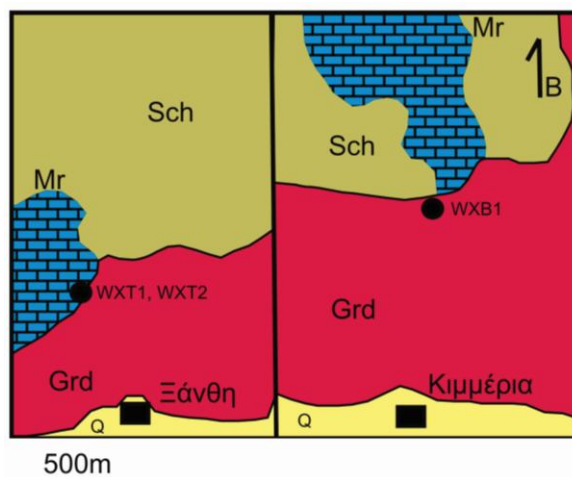
Ο γρανοδιорίτης είναι ο πετρογραφικός τύπος που στην προκειμένη περίπτωση έρχεται σε επαφή με τα μάρμαρα, είναι γενικά μεσόκοκκος και αποτελείται από πλαγιόκλαστο, ορθόκλαστο, χαλαζία, βιοτίτη και αμφίβολο, με μικρά ποσοστά αυγίτη, απατίτη, τιτανίτη, χλωρίτη, ασβεσίτη, ζirkόνιο και μαγνητίτη. Κοντά στην επαφή αυτός γίνεται πλουσιότερος σε πλαγιό-

κλαστο και φτωχότερος σε χαλαζία (Χριστοφίδης 1977).

Η παρούσα εργασία έχει ως στόχο την ορυκτολογική μελέτη του βολλαστονίτη από την άνω επαφής κοντά στην Ξάνθη, συνεισφέροντας με νέα δεδομένα σε αυτά προηγούμενων συγγραφέων (π.χ. Sarpountzis 1973, Χριστοφίδης 1977, Skarpelis & Liati 1991).

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Συλλέχθηκαν τρία δείγματα από τον σχηματισμό skarn (Σχ. 1), δύο από την άνω επαφής πλησίον της Ξάνθης (δείγματα WXT1 και WXT2) και ένα από την άνω πλησίον στα Κιμμέρια (δείγμα WXB1).



Σχήμα 1. Γεωλογικό σκαρίφημα της περιοχής μελέτης (σύμφωνα με το χάρτη του ΙΓΜΕ 1973) και θέσεις των δειγμάτων. Mr= μάρμαρο, Sch= μαρμαρυγικός σχιστολίθος, Grd= γρανοδιорίτης και Q= Τεταρτογενή ιζήματα.

Προετοιμάστηκαν λεπτές τομές των δειγμάτων, για μελέτη αυτών με χρήση οπτικής μικροσκοπίας διερχόμενου φωτός, ώστε να καθοριστούν τα ορυκτολογικά και ιστολογικά χαρακτηριστικά τους. Ακόμη, τα δείγματα εξετάστηκαν με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X σε δείγματα κόνεως με χρήση περιθλασίμετρου Philips PW1710, εφοδιασμένο με ηθμό Ni για τη λήψη ακτινοβολίας CuK_α . Αντιπροσωπευτική ποσότητα των δειγμάτων κατεργάστηκε κατά Jackson (1974), ώστε να απομακρυνθούν τυχόν οργανική ύλη, ανθρακικές φάσεις και οξείδια του σιδήρου (COI) που δρουν ως συγκολλητικές ουσίες. Οι ουσίες αυτές σχηματίζουν συσσωματώματα τα οποία εμποδίζουν αφενός τη λήψη ευδιάκριτων ανακλάσεων για κρυσταλλογραφική μελέτη των περιεχόμενων στα δείγματα ορυκτών και αφετέρου καθίσταται πιο αξιόπιστη η εξέταση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ορυκτών που είναι απαλλαγμένα από προσμίξεις. Τα δείγματα σαρώθηκαν σε εύρος γωνίας 20° $3-63^\circ$, με ταχύτητα σάρωσης $1,2^\circ/\text{min}$, πριν και μετά την προηγούμενη κατεργασία. Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων στα δείγματα έγινε από τα χημικώς ακατέργαστα δείγματα, ενώ ο τύπος του βολλαστονίτη και οι ιδιότητες της μοναδιαίας κυψελίδας του, καθορίστηκαν από τα χημικώς κατεργασμένα δείγματα (χρήση 31 κορυφών ανά-κλασης για κάθε δείγμα). Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός έγινε κατά Klug & Alexander (1974), ενώ η κρυ-

σταλλοδομή προσδιορίστηκε κατά Holland & Redfern (1997). Τέλος, πραγματοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις των κρυστάλλων βολλαστονίτη στο Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Α.Π.Θ., με χρήση συσκευής SEM JEOL JSM-840A εφοδιασμένη με φασματομέτρο διασποράς ενέργειας (EDS), τάση επιτάχυνσης 20 keV και ένταση ρεύματος 0,4 mA. Χρησιμοποιήθηκε καθαρό Co ως πρότυπο. Ο δομικός τύπος του βολλαστονίτη καθορίστηκε κατά Deer et al. (1992).

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Μακροσκοπικά όλα τα δείγματα είναι γενικά μαζώδους δομής, σχηματίζοντας ινώδη συσσωματώματα ενίοτε έως 6 cm μήκος και χωρίς σαφή προσανατολισμό στο χώρο, χρώματος λευκού έως καστανού. Τα συσσωματώματα αυτά παρουσιάζουν μικροσκοπικά κατά θέσεις ελαφρό υπο-πράσινο χρώμα, αλλά γενικά μπορούν να θεωρηθούν άχρωμα. Τα δείγματα WXT1 και WXT2 εμφανίζονται πιο αδρόκοκκα ως προς το δείγμα WXB1. Τα δείγματα WXT1 και WXT2 εμφανίζουν επιμήκεις κρυστάλλους βολλαστονίτη με έναν κύριο και τέλειο σχισμό παράλληλο με την επιμήκυνσή τους και έναν καλό δευτερεύοντα σχισμό κάθετο στον κύριο. Επιπλέον, παρατηρείται και θραυσμός ο οποίος είναι παράλληλος με τον δευτερεύοντα σχισμό κατά (001), πληρωμένος κυρίως με λεπτομερή ασβεσίτη. Επίσης, εντοπίζονται κρύσταλλοι διοψίδιου να εγκλείονται σε κρυστάλλους βολλαστονίτη, χωρίς κάποιον ι-διαίτερο προσανατολισμό ως προς τους τελευταίους. Το δείγμα WXB1 παρουσιάζει επιμήκεις και πιο λεπτομερείς κρυστάλλους βολλαστονίτη και είναι πλουσιότερο σε συσσωματώματα ασβεσίτη. Κοινή είναι η εικόνα ιδιόμορφων κρυστάλλων βολλαστονίτη να βρίσκονται σε άμεση επαφή με συσσωματώματα ασβεσίτη, ενίοτε σε εναλλαγές. Ανάμεσα στους κρυστάλλους βολλαστονίτη συνήθως εντοπίζονται μικροί κρύσταλλοι χαλαζία. Τα παραπάνω παρουσιάζονται στο σχήμα 2.

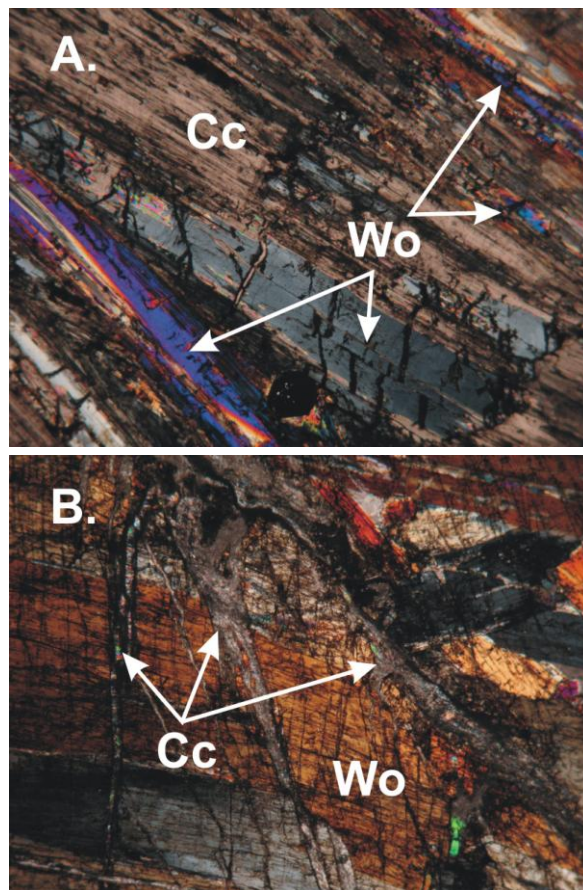
Η μελέτη των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτινών-X, έδειξε ότι αυτά αποτελούνται κυρίως από βολλαστονίτη μαζί με σημαντικά ποσοστά ασβεσίτη. Ανδραδίτης εντοπίζεται σε σημαντικά ποσοστά μόνο στα δείγματα από την Ξάνθη, ενώ χαλαζίας εντοπίζεται μόνο στα δείγματα από τα Κιμμέρια. Κλινοπυρόξενος και άστριοι δεν εντοπίζονται πάντα. Το ποσοστό COI είναι υψηλότερο στα δείγματα από τα Κιμμέρια, θετικά συσχετιζόμενο με το ποσοστό του ασβεσίτη. Η σύγκριση των περιθλασιογραμμάτων των δειγμάτων, πριν και μετά τη χημική κατεργασία τους, έδειξε ότι αυτή δεν επηρέασε τη δομή ή τη σύσταση του βολλαστονίτη.

Η παραγένεση των μη κατεργασμένων χημικά δειγμάτων και οι τιμές της μοναδιαίας κυψελίδας, όπως προέκυψαν από τα χημικά κατεργασμένα δείγματα, μαζί με το ποσοστό COI, παρουσιάζονται στον πίνακα 1, ενώ η χημική σύσταση του βολλαστονίτη παρουσιάζεται στον πίνακα 2.

Από τα δεδομένα για την μοναδιαία κυψελίδα του βολλαστονίτη (Πιν. 1), που προέκυψαν από τα χημικά κατεργασμένα δείγματα, φαίνεται ότι όλα τα δείγματα είναι τρικλινούς συμμετρίας και η δομή τους είναι πολύ κοντά με την τυπική κατά Deer et al. (1992). Τα δείγματα από την Ξάνθη εμφανίζουν ελαφρά μικρότερη γωνία α . Η πιο σύνθετη χημική σύσταση του βολλα-

στονίτη από τα Κιμμέρια δεν φαίνεται να επηρέασε την κρυσταλλική δομή του.

Κατά τους Krauskopf & Bird (1995) η παρουσία βολλαστονίτη στην επαφή με πυριγενές πέτρωμα, καταδεικνύει μόνο ότι η μέγιστη θερμοκρασία κατά την μεταμόρφωση ήταν ελαφρά μεγαλύτερη από 400 °C, εκτός αν υπάρχουν δεδομένα για τη μερική πίεση του CO₂. Οι ίδιοι συγγραφείς επίσης σημειώνουν ότι στη φύση και για συνολική πίεση ρευστών (H₂O-CO₂) σταθερή στο 1 kbar, η ισορροπία για την αντίδραση 1 προσεγγίζεται μεταξύ 510 °C ($X_{\text{CO}_2}=0,1$) και 600 °C ($X_{\text{CO}_2}=0,6$).



Σχήμα 2. Μικροφωτογραφίες δειγμάτων βολλαστονίτη (Wo). Α) Δείγμα WXB1: Επιμήκεις κρύσταλλοι βολλαστονίτη σε εναλλαγή με ασβεσίτη (Cal). Β) Δείγμα WXT1: Κρύσταλλοι βολλαστονίτη με θραυσμό κάθετο στην ανάπτυξή τους, πληρωμένοι με λεπτομερή ασβεσίτη. Η μεγάλη διάσταση της φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 3 mm. Nicol +.

Κατά τους Grammatikopoulos & Clark (2006) για συνολική πίεση ρευστών σταθερή στα 2,0 kbar η ισορροπία της αντίδρασης 1 θα προσεγγιζόταν μεταξύ 350 °C ($X_{\text{CO}_2}=0,0$) και 590 °C ($X_{\text{CO}_2}=0,25$), ενώ για συνολική πίεση ρευστών ίση με 3,5 kbar η ισορροπία θα προσεγγιζόταν μεταξύ 400 °C ($X_{\text{CO}_2}=0,0$) και 660 °C ($X_{\text{CO}_2}=0,25$). Η απουσία βεζουβιανού και πλαγιόκλαστου, σε συνδυασμό με την παρουσία κλινοπυρόξενου, γρανάτη, λίγου ασβεσίτη και ιχνών χαλαζία, καταδεικνύει ότι η μερική πίεση του CO₂ ήταν $0,05 < X_{\text{CO}_2} < 0,2$ και η θερμοκρασία υψηλότερη από 650 °C στα 3,5 Kbar. Αυτό επίσης καταδεικνύει λόγο όγκων H₂O:βολλαστονίτη μεγαλύτερο από 7:1 (Rice & Ferry 1982).

Πίνακας 1. Ημιποσοτική ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.), COI (% κ.β.) και τιμές μοναδιαίας κυψελίδας του βολλαστονίτη των εξεταζόμενων δειγμάτων.

	WXT1	WXT2	WXB1	1
Wo	81	76	74	+
Cal	3	9	16	+
Di	4	δα	5	+
Adr	12	15	δα	-
Qz	δα	δα	5	-
Pl	δα	ίχνη	ίχνη	-
Kfs	δα	ίχνη	δα	-
COI	12,8	16,0	35,0	-
a (Å)	7,93	7,92	7,92	7,95
b (Å)	7,35	7,34	7,32	7,32
c (Å)	7,07	7,06	7,06	7,08
α (°)	89,99	89,88	90,04	89,91
β (°)	95,27	95,31	95,25	95,43
γ (°)	103,51	103,46	103,45	103,52
V (Å ³)	399,33	397,06	396,43	398,60
Δομή	τρικλινής	τρικλινής	τρικλινής	τρικλινής

1: Από Sapountzis (1973), Wo: Βολλαστονίτης, Cal: Ασβεστίτης, Di: Διοψίδιος, Adr: Ανδραδίτης, Qz: Χαλαζίας, Pl: Πλαγιόκλαστο, Kfs: Αλκαλιούχος άστριος, V: Όγκος μοναδιαίας κυψελίδας, δα: δεν ανιχνεύθηκε, COI: απώλεια μάζας κατά Jackson (1974).

Σύμφωνα με τους Skarpelis & Liati (1991) οι συνθήκες θερμομεταμόρφωσης επαφής στην περιοχή μελέτης δεν πρέπει να ξεπέρασαν τα 3 kbar και τους 700 °C. Οι Zhu et al. (1994) προτείνουν ότι για πιέσεις 2-3 kbar, η θερμοκρασία σχηματισμού του βολλαστονίτη είναι κατά προσέγγιση 700-750 °C, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τους ίδιους συγγραφείς, η απουσία πλαγιόκλαστου και η ταυτόχρονη παρουσία γρανάτη, σε μέγιστη πίεση 3 kbar, καταδεικνύει μέγιστη θερμοκρασία σχηματισμού βολλαστονίτη περίπου 650 °C. Για πίεση μεγαλύτερη του 1 kbar το CO₂ που παράγεται επί τόπου στην αντίδραση 1 είναι μη αναμίξιμο και δεν απομακρύνεται από το σύστημα, συμμετέχοντας έτσι στη σύσταση των ρευστών (Heinrich 1993).

Πίνακας 2. Μικροαναλύσεις (μέσος όρος 5 αναλύσεων για κάθε δείγμα) και χημικός τύπος βολλαστονίτη.

	WXT1	WXT2	WXB1	1	2
SiO ₂	51,46	51,29	51,43	50,46	50,3
Al ₂ O ₃	-	-	-	0,08	0,37
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	0,29
FeO	0,17	-	-	1,18	-
MnO	1,02	1,53	1,22	0,61	0,38
MgO	-	-	0,26	0,26	-
CaO	47,23	46,63	46,66	46,69	48,4
Total	99,87	99,45	99,57	99,28	99,74
Με βάση 18[O]					
Si	5,994	6,001	6,001	5,928	5,888
Al	-	-	-	0,011	0,051
Fe ³⁺	-	-	-	-	0,026
T	5,994	6,001	6,001	5,939	5,965
Fe ²⁺	0,017	-	-	0,109	-
Mn	0,100	0,152	0,120	0,061	0,038
Mg	-	-	0,045	0,046	-
Ca	5,895	5,846	5,833	5,878	6,071
X	6,012	5,998	5,999	6,094	6,108

1: Από Sapountzis (1973), 2: Από Skarpelis & Liati (1991), T: Τετραεδρικές και X: Οκταεδρικές θέσεις.

Σύμφωνα με τους Grammatikopoulos & Clark (2006) η σύσταση των ρευστών της αντίδρασης 1,

ρυθμίζεται από τα πετρώματα εκτός του μάρμαρου που υφίστανται μετασωμάτωση (περιβάλλοντα πετρώματα) και εάν το μάρμαρο έχει υψηλή και ετερογενή διαπερατότητα, τότε το παραγόμενο υγρό μπορεί να συγκεντρωθεί, συνθήκη που αποτελεί και την υπόθεση σχηματισμού μεγάλων όγκων βολλαστονίτη. Η μεγάλης έκτασης εμφάνιση του skarn, σε συνδυασμό με την παραγένεσή του, καταδεικνύει εκτεταμένες ροές ρευστών κυρίως μαγματικών και όχι υδροθερμικών.

Η απουσία πλαγιόκλαστου μπορεί να αποδοθεί στην κατανάλωσή του προς παραγωγή γρανάτη. Ο τελευταίος θα μπορούσε επίσης να σχηματιστεί από ρευστά πλούσια σε Al και Fe. Η παρουσία κλινοπυρόξενου επίσης καταδεικνύει την παρουσία ρευστών πλούσιων σε Mg και Al (Grammatikopoulos & Clark 2006).

Γενικά, η παρουσία ασβεστίτη στα δείγματα θα μπορούσε να θεωρηθεί ως ένδειξη, ότι η αντίδραση 1 δεν ολοκληρώθηκε. Στα δείγματα WXT1 και WXT2, ο εντοπισμός μικριτικού ασβεστίτη που γεμίζει το θραυσμό των κρυστάλλων βολλαστονίτη, σε συνδυασμό με την απουσία χαλαζία, καταδεικνύει ότι η αντίδραση 1 περατώθηκε και ότι αυτός ο ασβεστίτης αποτέθηκε δευτερογενώς εντός των θραυσμών των κρυστάλλων, από κυκλοφορούντα ρευστά. Η παρατήρηση στο δείγμα WXB1, ότι οι κρύσταλλοι βολλαστονίτη βρίσκονται σε άμεση επαφή με συσσωματώματα ασβεστίτη και συνυπάρχει χαλαζίας, καταδεικνύει ότι η αντίδραση 1 δεν ολοκληρώθηκε.

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν μακροσκοπικά μαζώδη υφή με ινώδη συσσωματώματα τυχαίου προσανατολισμού. Τα δείγματα WXT1 και WXT2 είναι πιο αδρομερή ως προς το δείγμα WXB1, με τα πρώτα να αποτελούνται κυρίως από βολλαστονίτη, γρανάτη, ασβεστίτη και κλινοπυρόξενο, ενώ το τελευταίο από βολλαστονίτη, ασβεστίτη, κλινοπυρόξενο και χαλαζία.

Ο μέσος χημικός τύπος του βολλαστονίτη στο δείγμα WXT1 είναι (Ca_{5,895}Mn_{0,100}Fe_{0,017})Si_{5,994}O₁₈, στο δείγμα WXT2 (Ca_{5,846}Mn_{0,152})Si_{6,001}O₁₈ και στο WXB1 (Ca_{5,833}Mn_{0,120}Mg_{0,045})Si_{6,001}O₁₈. Ο βολλαστονίτης από τα Κιμμέρια ενσωματώνει στη δομή του Mg²⁺, ενώ αυτός από την Ξάνθη Fe²⁺. Και στους δύο υπάρχει υποκατάσταση Mn²⁺ προς Ca²⁺. Αυτή η χημική διαφοροποίηση δεν επηρέασε τις παραμέτρους της μοναδιαίας κυψελίδας και όλα τα δείγματα είναι τρικλινούς συμμετρίας.

Κατά το μέγιστο δράσης των μεταμορφικών συνθηκών (3 kbar) ο σχηματισμός βολλαστονίτη πρέπει να έλαβε χώρα σε εύρος θερμοκρασιών 650 έως 700 °C και σε βάθος 10-20 km.

Ο σχηματισμός του skarn πέριξ του γρανοδιορίτη δεν είναι ενιαίος, με την αντίδραση 1 σχεδόν να περατώνεται στα δυτικά όρια της επαφής, παρά στα βόρεια, πιθανώς εξαιτίας έλλειψης επαρκούς χρόνου δράσης των μεταμορφικών συνθηκών, αλλά και διαπερατότητας του μαρμάρου. Τα μαγματικά ρευστά αντιδρώντας με το ανθρακικό περιβάλλον πέτρωμα, σταδιακά απεμπλουτίστηκαν σε Si με ταυτόχρονο εμπλουτισμό σε Al, Fe και Mg, σχηματίζοντας έτσι ανδραδιτικό γρανάτη και κλινοπυρόξενο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- IGME 1973. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, φύλλο Ξάνθη σε κλίμακα 1:50.000. Αθήνα.
- Παππά-Λουίζη Α. 2001. Σημειώσεις φυσικής χημείας για γεωλόγους. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη, 196 σελ.
- Χριστοφίδης Γ. 1977. Συμβολή στη μελέτη των πλουτωνικών πετρωμάτων στην περιοχή της Ξάνθης. Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη, 251 σελ.
- Best M.G. 2003. Igneous and metamorphic petrology, 2nd Ed. Blackwell Publishing, Oxford, 729p.
- Burnham C.W. 1959. Contact metamorphism of magnesian limestone at Crestmore, Canada. Geological Society of America Bulletin, 70, 879-920.
- Deer W.A., Howie R.A. & Jussman J. 1992. An introduction to the rock-forming minerals, 2nd Ed. Addison Wesley Longman, Essex, 696p.
- Einaudi M.T., Meinert L.D. & Newberry R.J. 1981. Skarn deposits. Economic Geology, 75th Anniversary Volume, 317-391.
- Grammatikopoulos T.A. & Clark A.H. 2006. A comparative study of wollastonite skarn genesis in the Central Metasedimentary Belt, southeastern Ontario, Canada. Ore Geology Reviews, 29, 146-161.
- Greenwood H.J. 1967. Wollastonite: Stability in H₂O-CO₂ mixtures and occurrence in a contact-metamorphic aureole near Salmo, British Columbia, Canada. American Mineralogist, 52, 1669-1680.
- Harker R.I. & Tuttle O.F. 1956. Experimental data on the P_{CO2}-T curve for the reaction: calcite+quartz↔wollastonite+carbon dioxide. American Journal of Science, 254, 239-256.
- Heinrich W. 1993. Fluid infiltration through metachert layers at the contact aureole of the Bufa del Diente intrusion, northern Mexico: implications for wollastonite formation and fluid immiscibility. American Mineralogist, 78, 804-818.
- Holland T.J.B. & Redfern S.A.T. 1997. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. Mineralogical Magazine, 61, 65-77.
- Jackson M.L. 1974. Soil chemical analysis: Advanced course. Madison, Wisconsin, 690p.
- Kantiranis N., Filippidis A., Stamatakis M., Tzamos E. and Drakoulis A., 2007. A preliminary study of the colemanite-rich tuff layer from the Sourides area, Karlovassi basin, Samos Island, Hellas. Bulletin of the Geological Society of Greece, 40(2), 769-780.
- Kerrick D.M. 1977. The genesis of zoned skarns in the Sierra Nevada, California. Journal of Petrology, 18, 144-181.
- Kilias A., Falalakis G. & Mountrakis D. 1997. Alpine tectonometamorphic history of the Serbomacedonian metamorphic rocks: Implication for the Tertiary unroofing of the Serbomacedonian-Rhodope metamorphic complexes (Macedonia, Greece). Mineral Wealth, 105, 9-32.
- Klug H.P. & Alexander L.E. 1974. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. J. Wiley & Sons, New York, 966p.
- Krauskopf K.B. & Bird D.K. 1995. Introduction to geochemistry, 3rd Ed. McGraw-Hill, New York, 647p.
- Krohe A. and Mposkos E. 2001. Structural evolution and exhumation history of the Rhodope UHP-HP metamorphic province (Northern Greece). Bulletin of the Geological Society of Greece, 34(1), 75-82.
- Moorehouse W.W. 1985. The study of rocks in thin sections. CBS Publishers, Delhi, 514p.
- Papanikolaou D. & Panagopoulos A. 1981. On the structural style of Southern Rhodope, Greece. Geologica Balcanica, 11(3), 13-22.
- Rice J.M. & Ferry J.K. 1982. Buffering, infiltration and the control of intensive variables during metamorphism. In: Characterization of metamorphism through mineral equilibria, Reviews in Mineralogy, Ferry, J.M. (ed), Mineralogical Society of America, 10, 263-326.
- Sapountzis E. 1973. About the occurrence of Wollastonite in the area of Xanthi (North Greece). Neues Jahrbuch für Mineralogy (Abhandlungen), 120(1), 98-107.
- Skarpelis N. & Liati A. 1991. Wollastonite and associated copper mineralization in the contact metamorphic aureole of Kimmeria, Xanthi, N. Greece. Bulletin of the Geological Society of Greece, 25(2), 369-377.
- Turner F.J. & Verhoogen J. 1987. Igneous and metamorphic petrology, 2nd Ed. CBS Publishers, Delhi, 694p.
- Winter J.D. 2001. An introduction to igneous and metamorphic petrology. Prentice Hall, New Jersey, 697p.
- Zhu H., Newton R.C. & Kleppa O.J. 1994. Enthalpy of formation of wollastonite (CaSiO₃) and anorthite (CaAl₂Si₂O₈) by experimental phase equilibrium measurements and high-temperature solution calorimetry. American Mineralogist, 79, 134-144.

Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Τιμητική έκδοση στη μνήμη του ομότιμου καθηγητή Κ. Σολδάτου	Ειδικός τόμος 101	23-30	Θεσσαλονίκη 2012
--	----------------------	-------	---------------------

ΔΥΣΜΟΡΦΙΑ ΚΟΚΚΟΛΙΘΩΝ ΣΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΚΟΚΚΟΛΙΘΟΦΩΡΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΑΙΓΑΙΟ ΠΕΛΑΓΟΣ

Δήμιζα Μ.Δ.¹, Τριανταφύλλου Μ.Β.¹, και Κρασακοπούλου Ε.²

¹ Τομέας Ιστ. Γεωλογίας-Παλαιοντολογίας, Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ, Πανεπιστημιόπολις 15784, Αθήνα, mdimiza@geol.uoa.gr, mtriant@geol.uoa.gr

² Ινστιτούτο Ωκεανογραφίας, ΕΛΚΕΘΕ, 19013 Ανάβυσσος, ekras@ath.hcmr.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι μεταβολές των παραμέτρων του ανθρακικού συστήματος και η αύξηση της οξύτητας των ωκεάνιων υδάτων μπορούν να επηρεάσουν την ασβεστοποίηση των κοκκολιθοφόρων και τη διαδικασία της κοκκολιθογένεσης, προκαλώντας τη δημιουργία δύσμορφων κοκκόλιθων. Κοκκοσφαίρες με δύσμορφους κοκκόλιθους συλλέχθηκαν σε φυσικές συγκεντρώσεις κοκκολιθοφόρων από την περιοχή του Αιγαίου. Οι περισσότερες κοκκοσφαίρες ανήκουν στο είδος *Emiliania huxleyi*, ωστόσο βρέθηκαν ελάχιστα άτομα των ειδών *Rhabdosphaera clavigera*, *Syracosphaera pulchra*, *Discosphaera tubifera* και *Calcidiscus quadriperforatus*. Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η κατανομή τους, σε συσχέτιση με τα στοιχεία του ανθρακικού συστήματος.

ABSTRACT

COCCOLITH MALFORMATION IN THE AEGEAN SEA

Dimiza M.D.¹, Triantaphyllou M.V.¹, and Krasakopoulou E.²

¹ Department of Historical Geology-Paleontology, Faculty of Geology & Geoenvironment, UOA, Panepistimiopolis 15784, Athens, mdimiza@geol.uoa.gr, mtriant@geol.uoa.gr

² Institute of Oceanography, HCMR, 19013 Anavyssos, ekras@ath.hcmr.gr

Ocean acidification and the related changes in seawater chemistry may disrupt calcification by coccolithophores and departure from the normal growth process causing malformed coccoliths. Coccospheres with malformed were coccoliths collected from different locations in the Aegean Sea. Although most of these specimens in our work are restricted to *Emiliania huxleyi*, scarce coccospheres of *Rhabdosphaera clavigera*, *Syracosphaera pulchra*, *Discosphaera tubifera* and *Calcidiscus quadriperforatus* have also been detected. In this study we discuss our observations on malformed distribution in relation to seawater carbonate chemistry.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα κοκκολιθοφόρα αποτελούν μία από τις κύριες ομάδες θαλάσσιων φωτοσυνθετικών οργανισμών που δημιουργούν δομές από ανθρακικό ασβέστιο (CaCO₃). Υπολογίζεται ότι λαμβάνουν κάθε χρόνο το 80% του άνθρακα που εισέρχεται στους ωκεανούς και ως κύριοι πρωτογενείς παραγωγοί μετατρέπουν το διαλυμένο διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) σε CaCO₃. Οι έντονες εποχικές συγκεντρώσεις των κοκκολιθοφόρων και κυρίως του είδους *Emiliania huxleyi* που συνήθως καλύπτουν εκατοντάδες χιλιάδες τετραγωνικά χιλιόμετρα στις υποτροπικές και υποπολικές θαλάσσιες περιοχές (Iglesias-Rodriguez et al. 2002), παράγουν έως και ένα εκατομμύριο τόνους ασβεστίτη (Holligan et al. 1993). Σήμερα, στην περιοχή του Αιγαίου, το είδος *Emiliania huxleyi* επικρατεί, τόσο στα υδάτινα οικοσυστήματα, όσο και στα επιφανειακά ιζήματα του πυθμένα (Triantaphyllou et al. 2002, 2010, Dimiza et al. 2008, Malinverno et al. 2009). Η παρούσα εργασία ασχολείται με την επισήμανση και την καταγραφή των μορφολογικών αποκλίσεων σε είδη κοκκολιθοφόρων

από την περιοχή του Αιγαίου (ανατολική Μεσόγειος), σε συσχέτιση με τα στοιχεία του ανθρακικού συστήματος του θαλάσσιου περιβάλλοντος με την προοπτική της κατανόησης των σύγχρονων περιβαλλοντικών συνθηκών, αλλά και της επίδρασης των πιθανών κλιματικών τάσεων.

2 ΥΛΙΚΟ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

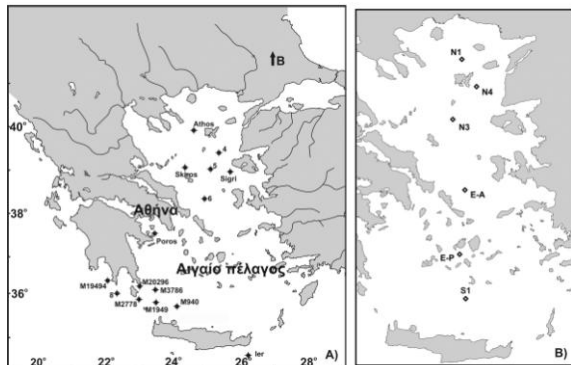
Για τη μελέτη των κοκκολιθοφόρων αξιοποιήθηκαν 43 δείγματα θαλάσσιου ύδατος (3 m έως 200 m βάθους), από 15 σταθμούς στο Αιγαίο πέλαγος (Σχ. 1α, Πίν. 1) Τα δείγματα συλλέχθηκαν κατά το χρονικό διάστημα 2007-2008. Για κάθε δείγμα διηθήθηκαν 2 l θαλασσινού νερού, με τη χρήση αντλίας κενού αέρος. Οι ηθμοί που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τύπου Millipore cellulose nitrate, με διάμετρο 47 mm και μέγεθος πόρων 0,45 μm.

Πίνακας 1. Στοιχεία σταθμών δειγματοληψίας κοκκολιθοφόρων από τα θαλάσσια περιβάλλοντα του Αιγαίου.

Σταθμός	Ημερομηνία	Γεωγραφικό πλάτος	Γεωγραφικό μήκος	Βάθος (m)	Θερμοκρασία (°C)	pH	Αλατότητα (psu)	
Ier	29/1/2007	34°26,52'N	26°11,40'E	5	19,08		39,17	
				20	19,09		39,17	
				50	19,10		39,17	
				100	19,10		39,17	
				150	19,11		39,17	
				200	19,03		39,15	+π
M940	27/2/2008	35°54,73'N	24°11,71'E	3	15,34	8,17	38,93	
M1949	27/2/2008	36°00,44'N	23°36,44'E	3	15,15	8,13	38,90	
M2778	27/2/2008	36°04,54'N	23°07,04'E	3	15,25	8,08	38,85	
M3786	27/2/2008	36°18,30'N	22°35,37'E	3	15,57	8,11	38,70	+π
M19494	29/2/2008	36°29,78'N	22°12,27'E	3	16,22	8,06	38,56	+π
M20296	29/2/2008	36°22,78'N	23°08,40'E	3	16,02	8,08	38,73	
Sigri	2/3/2008	39°09,62'N	25°48,39'E	5	14,80	8,21	39,20	+π
				15	14,80	8,19	39,20	
				30	14,80	8,20	39,20	π
				50	14,79	8,20	39,20	
				75	14,79	8,18	39,21	
				100	14,80		39,22	
Athos	3/3/2008	39°58,16'N	24°43,48'E	5	12,82		37,63	π
				15	12,40		37,84	+π
				30	13,35		38,41	π
				50	14,11		38,79	π
				75	14,17		38,84	π
				100	14,20		38,87	+π
Skiros	3/3/2008	39°07,29'N	24°27,94'E	5	14,21	8,15	38,91	π
				15	14,23	8,12	38,92	π
				30	14,28	8,04	38,98	π
				50	14,35	8,14	39,04	π
				75	14,36	8,17	39,05	
				100	14,36	8,02	39,05	+π
Poros	4/3/2008	37°35,85'N	23°33,57'E	5	14,58	8,17	38,77	π
				15	14,37	8,18	38,82	π
				30	14,13	8,17	38,86	π
				50	14,02	8,16	38,86	
				75	13,99	8,17	38,86	+π
				100	13,98	8,16	38,88	
				125	14,02	8,17	38,91	+π
				150	14,37	8,16	39,02	π
				200	14,24	8,19	39,00	
4	14/10/2007	39°27,30'N	25°27,72'E	3	19,23	8,12	39,14	
5	14/10/2007	39°04,80'N	25°12,84'E	3	20,13	8,22	39,19	+π
6	14/10/2007	38°23,98'N	25°01,28'E	3	19,53	8,25	39,11	
8	18/10/2007	36°11,79'N	22°29,05'E	3	22,23	8,21	38,74	

π: σε όλες τις κοκκοσφαίρες παρατηρήθηκε σκελετική παραμόρφωση των κοκκόλιθων, +π: σε ορισμένες κοκκοσφαίρες παρατηρήθηκε σκελετική παραμόρφωση των κοκκόλιθων

Για τη μελέτη των κοκκολιθοφόρων ένα τμήμα του ηθμού τοποθετήθηκε σε ειδικό χάλκινο δειγματοφορέα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Ακολούθησε επιμετάλλωση χρυσού με τη χρήση Auto Sputter Coater, Agar. Τα παρασκευάσματα μελετήθηκαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο -Scanning Electron Microscope τύπου Jeol JSM-6360 (Τομέας Ιστορικής Γεωλογίας και Παλαιο-ντολογίας, Πανεπιστήμιο Αθηνών).



Σχήμα 1. Χάρτης σταθμών δειγματοληψίας Α) κοκκολιθοφόρων Β) στοιχείων του ανθρακικού συστήματος.

Οι μετρήσεις για το διαλυμένο ανόργανο άνθρακα προέρχονται από 6 σταθμούς στη περιοχή του Αιγαίου (Σχ. 1β) κατά τη διάρκεια συγκεκριμένων περιόδων δειγματοληψίας στο χρονικό διάστημα 2005-2006 (βλ. Triantaphyllou et al. 2010).

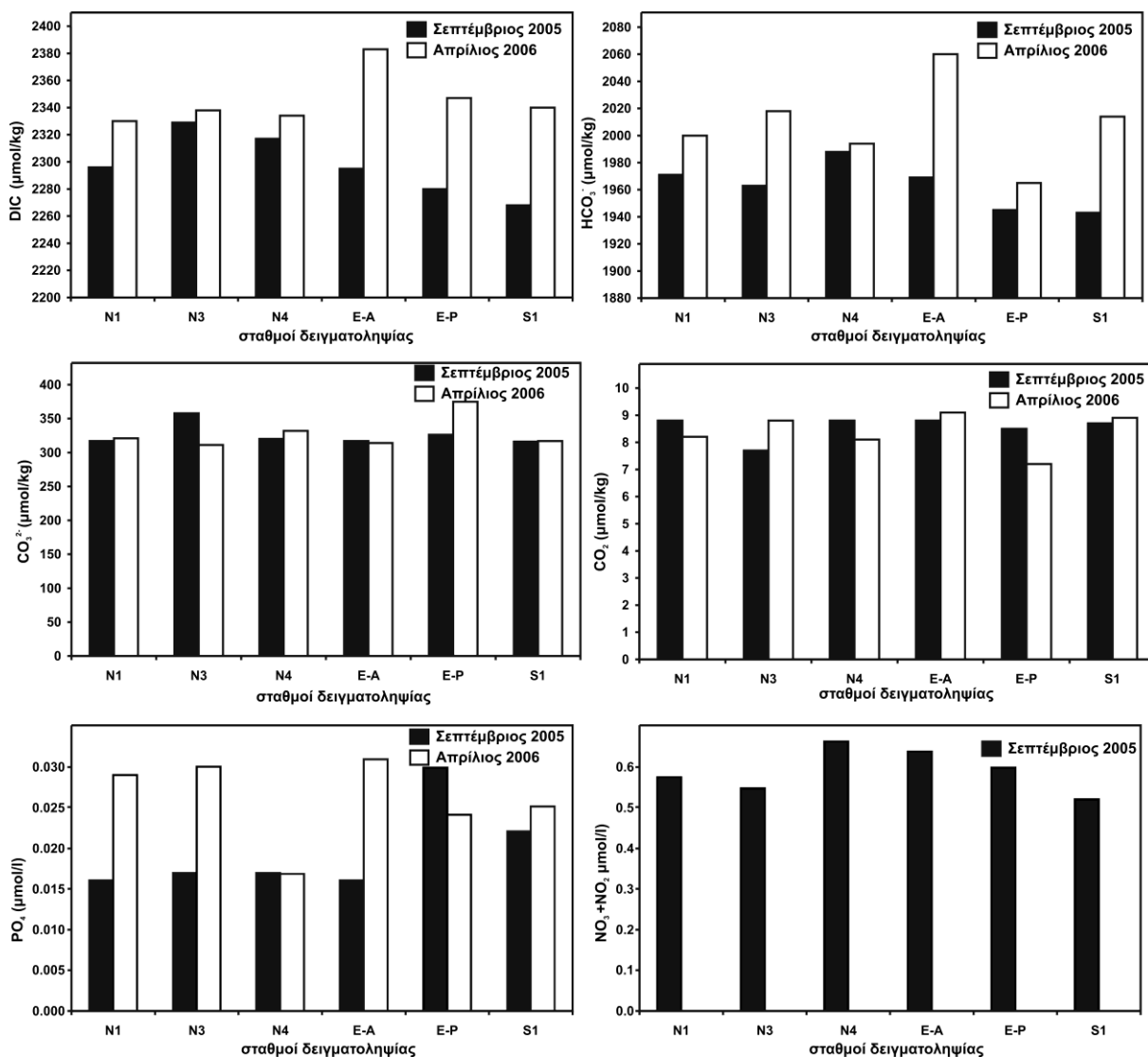
3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Σύστημα ανθρακικών

Σύμφωνα με τα στοιχεία του ανθρακικού συστήματος (Σχ. 2), ο διαλυμένος ανόργανος άνθρακας (DIC) παρουσιάζει υψηλότερες περιεκτικότητες κατά τη δειγματοληψία της εαρινής περιόδου. Η αύξηση αυτή οφείλεται κατ' εξοχήν στις υψηλότερες περιεκτικότητες διπτανθρακικών ιόντων (HCO_3^-), καθώς για τα ανθρακικά ιόντα (CO_3^{2-}) και το διαλυμένο διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) των δύο διαφορετικών περιόδων παρατηρούνται συγκρίσιμες τιμές (Σχ. 2). Η αναλογία των τριών μορφών διαλυμένου ανόργανου άνθρακα είναι σχετικά σταθερή με μέση τιμή $\text{HCO}_3^- = 85.5\%$, $\text{CO}_3^{2-} = 14.1\%$ και $\text{CO}_2 = 0.4\%$. Επίσης, ιδιαίτερα υψηλές μπο-

ρούν να χαρακτηριστούν οι τιμές κορεσμού του ασβεστίτη (μέση τιμή Ω calc.= 7.5) και του αραγωνίτη (μέση τιμή Ω arag.4.9).

ειδών και πολύ χαμηλές περιεκτικότητες $<1 \times 10^3$ cells/l (Πιν. 1). Το μεγαλύτερο ποσοστό αυτών παρουσίαζε κοκκόλιθους με μορφολογικές αποκλίσεις, που είναι



Σχήμα 2. Ραβδογράμματα με τις περιεκτικότητες των DIC, HCO₃⁻, CO₃²⁻ και του διαλυμένου CO₂ (Σεπτέμβριος/2005, Απρίλιος/2006).

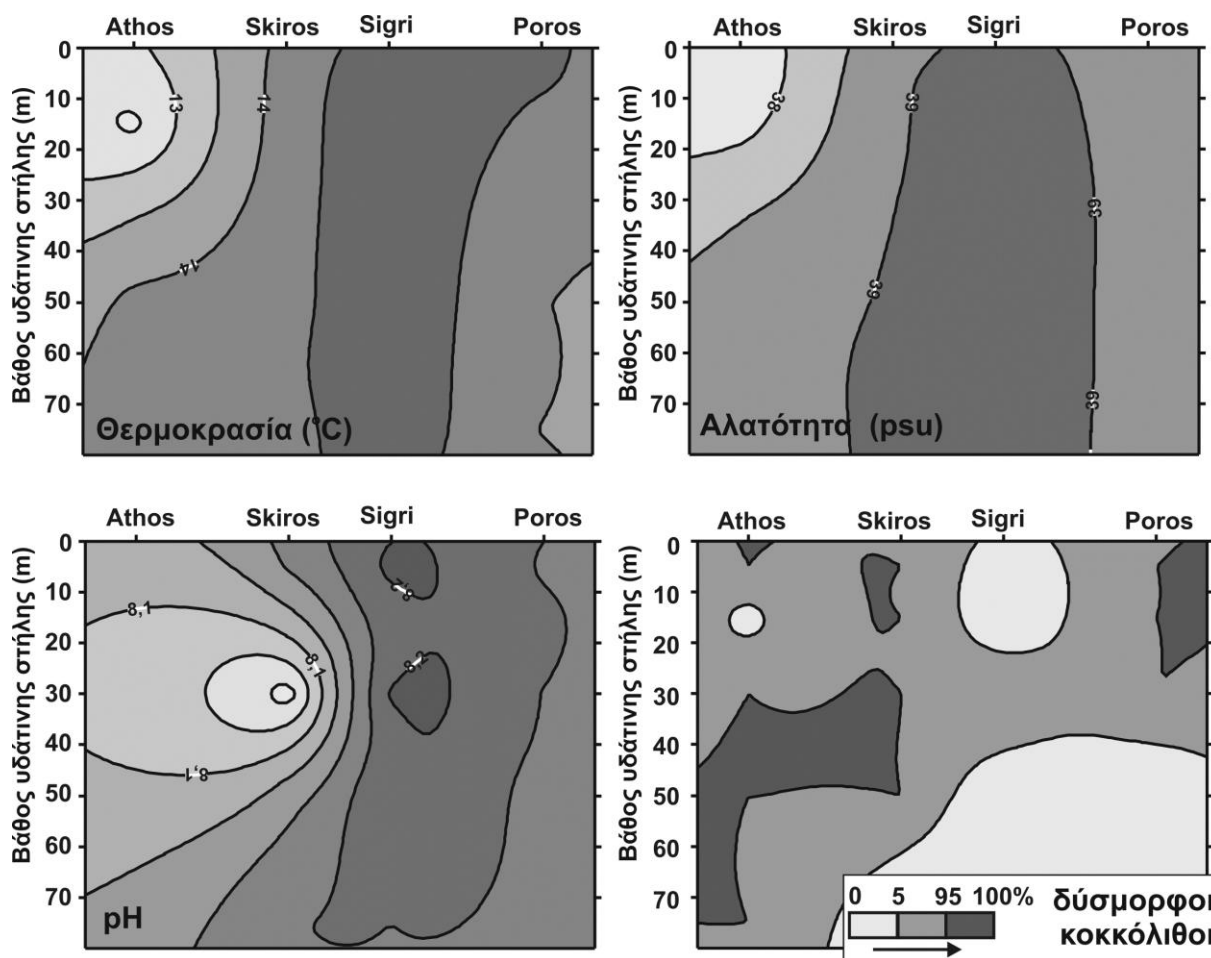
3.2 Σύνθεση και κατανομή των κοκκολιθοφόρων

Σύμφωνα με την ανάλυση της ναννοχλωρίδας, υψηλές τιμές περιεκτικότητας των κοκκολιθοφόρων, ($>20 \times 10^3$ cells/l) παρατηρήθηκαν στα ανώτερα τμήματα της υδάτινης στήλης, κατά τη χειμερινή-αρχές της εαρινής περιόδου, ενώ μικρότερες τιμές ($<10 \times 10^3$ cells/l) καταγράφηκαν κατά τη θερινή-αρχές της φθινοπωρινής περιόδου (βλ. επίσης Triantaphyllou et al. 2010). Οι υψηλές τιμές περιεκτικότητας οφείλονται κατά κύριο λόγο στο είδος *Emiliania huxleyi*, το οποίο σε ορισμένες περιπτώσεις παρουσιάζει ποσοστά συμμετοχής πάνω από 90%. Σημαντική, επίσης, ήταν η συμμετοχή των ολοκοκκολιθοφόρων, αντιπροσώπων της οικογένειας Rhabdosphaeraceae και του γένους *Syracosphaera*.

Κατά την ανάλυση του υλικού, στα δείγματα Sigri-30m, Athos-5-30-50-75m, Skiros-5-15-30-50 m και Poros-5-15-30-150m παρατηρήθηκε μικρός αριθμός

γνωστοί ως δύσμορφοι (malformed). Μικρός αριθμός κοκκοσφαιρών με δύσμορφους κοκκόλιθους παρατηρήθηκε στα δείγματα 5-3m, Ier-200m, M19494 και M3786, Sigri-5m, Athos-15-100m, Skiros-100m και Poros-75-125m (Πιν. 1).

Προκειμένου να μελετηθεί η πιθανή επίδραση των περιβαλλοντικών παραμέτρων στη μορφολογία των κοκκόλιθων κατασκευάστηκαν διαγράμματα σε χωρική κατανομή που απεικονίζουν τις παραμέτρους θερμοκρασία, αλατότητα, pH και του ποσοστού των κοκκοσφαιρών με δύσμορφους κοκκόλιθους (Σχ. 3). Τα στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονται από τη δειγματοληψία σε διάφορα βάθη της υδάτινης στήλης στους σταθμούς Sigri, Athos, Skiros και Poros (Μάρτιος/2008). Σύμφωνα με τις γραφικές απεικονίσεις παρατηρείται μία αντίστροφη σχέση μεταξύ των κοκκοσφαιρών με δύσμορφους κοκκόλιθους με τις τιμές του pH.



Σχήμα 3. Διαγράμματα κατανομής θερμοκρασίας, αλατότητας, pH και του ποσοστού των κοκκοσφαιρών με δύσμορφους κοκκόλιθους (Μάρτιος/2008).

3.3 Περιγραφή δυσμορφίας σε είδη κοκκόλιθων

Οι περισσότερες κοκκοσφαίρες με δύσμορφους κοκκόλιθους ανήκουν στο είδος *E. huxleyi*, ωστόσο βρέθηκαν ελάχιστα άτομα των ειδών *R. clavigera*, *S. pulchra*, *Discosphaera tubifera*, *Calcidiscus quadriperforatus*.

Οι κοκκόλιθοι του είδους *E. huxleyi* φέρουν απώτερη ασπίδα μερικώς ανυψωμένη με κρυσταλλικά στοιχεία σχήματος T και χαρακτηρίζονται από την παρουσία πλέγματος στην κεντρική περιοχή (Σχ. 4, εικ. 1, 2). Ο βαθμός ασβεστοποίησης των κρυσταλλικών στοιχείων του αγωγού της κεντρικής περιοχής ποικίλλει (Malinverno et al. 2008, Triantaphyllou et al. 2010). Τα άτομα με δύσμορφους κοκκόλιθους χαρακτηρίζονται από έντονη παραμόρφωση των στοιχείων T της απώτερης ασπίδας. Τα στοιχεία έχουν χάσει τη συμμετρία τους, ενώ συχνά δεν αλληλοσυνδέονται στην περιφέρεια της ασπίδας (Σχ. 4, εικ. 3, 4).

Οι κοκκόλιθοι του είδους *R. clavigera* φέρουν στενό περιθώριο. Η κεντρική περιοχή αποτελείται από αλληλεπικαλυπτόμενα ραβδοειδή κρυσταλλικά στοιχεία, ακανόνιστα διευθετημένα. Στους κοκκόλιθους της εξωθήκης καταλήγουν σε χαμηλό οξύληκτο κεντρικό άκρο, ενώ στους κοκκόλιθους της ενδοθήκης αναπτύσσονται διατάσσονται σπειροειδώς και καταλήγουν σε μια ελατόμορφη προεξοχή (Σχ. 4, εικ. 5). Στους δύσμορφους κοκκόλιθους τόσο τα κρυσταλλικά στοιχεία του περιθωρίου, όσο και τα κρυσταλλικά στοιχεία της

κεντρικής περιοχής έχουν χάσει τη συνοχή τους και δεν αλληλεπικαλύπτονται επαρκώς, αφήνοντας σε πολλές περιπτώσεις μικρά κενά στην επιφάνεια του κοκκόλιθου (Σχ. 4, εικ. 6, 7).

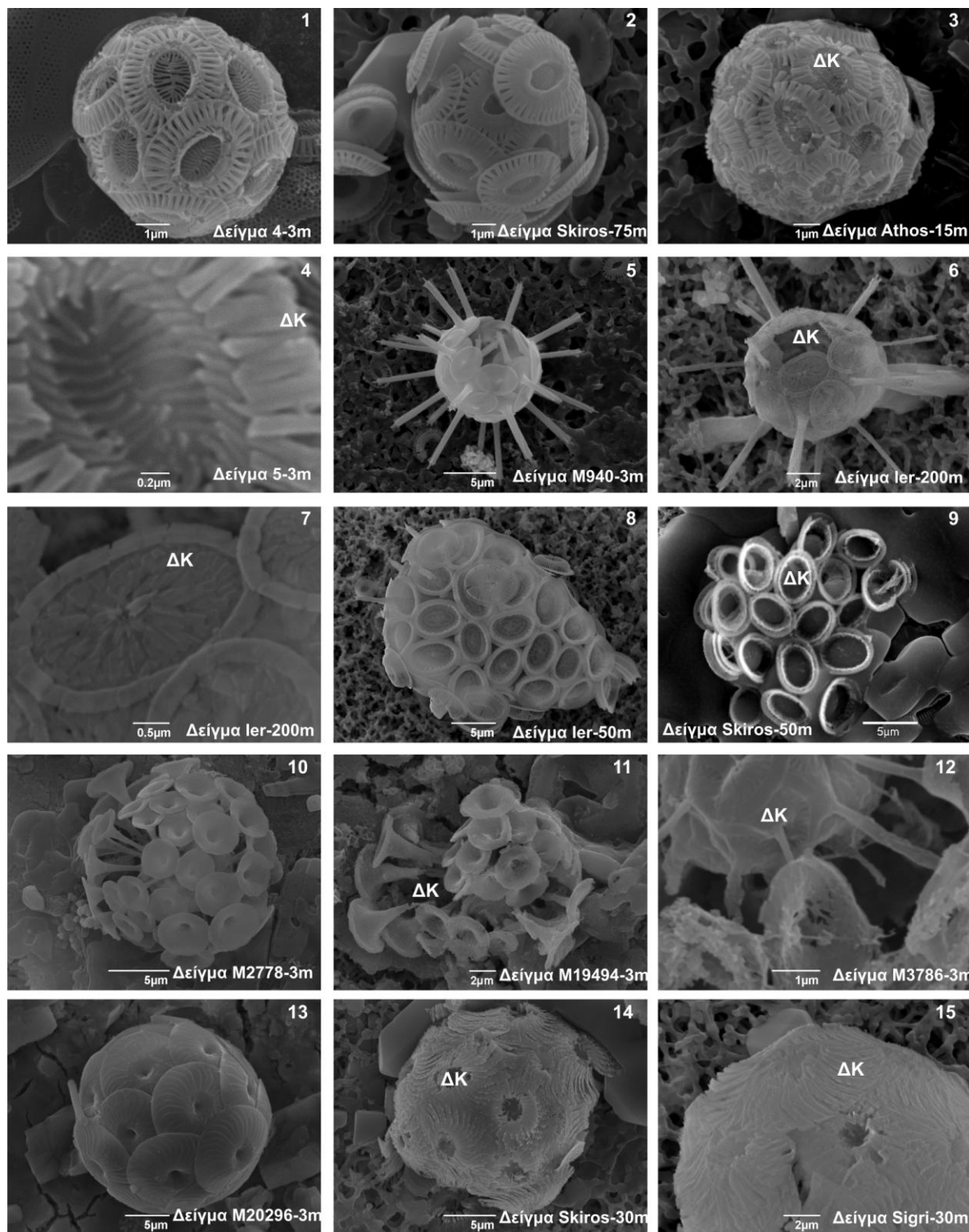
Οι κύριοι κοκκόλιθοι του είδους *S. pulchra* φέρουν τρεις ανεπτυγμένες στεφάνες. Η κεντρική περιοχή καλύπτεται από τρεις κύκλους ακτινωτά διευθετημένων ραβδοειδών κρυσταλλικών στοιχείων, τα οποία δεν εφάπτονται μεταξύ τους (Σχ. 4, εικ. 8). Στους δύσμορφους κοκκόλιθους τα κρυσταλλικά στοιχεία της απώτερης στεφάνης έχουν χάσει τη συνοχή τους και στη σύνδεσή τους με το περιθώριο του κοκκόλιθου παρατηρούνται μικρά κενά. Στους περισσότερους κοκκόλιθους τα στοιχεία της κεντρικής περιοχής απουσιάζουν, ενώ όπου παρατηρούνται στερούνται συμμετρίας και διάταξης (Σχ. 4, εικ. 9).

Το περιθώριο στους κοκκόλιθους του είδους *D. tubifera* συνίσταται από δύο κύκλους ραβδοειδών κρυσταλλικών στοιχείων. Η κεντρική περιοχή αποτελείται από ένα κύκλο ακτινωτά διευθετημένων κρυσταλλικών στοιχείων και ένα κύκλο ελασματοειδούς διάταξης με αλληλεπικαλυπτόμενα ραβδοειδή πεπλατυσμένα κρυσταλλικά στοιχεία που σχηματίζουν μια σαλπινγοειδή προεξοχή (Σχ. 4, εικ. 10). Οι δύσμορφοι κοκκόλιθοι παρουσιάζουν έντονη παραμόρφωση των κρυσταλλικών στοιχείων του κύκλου ελασματοειδούς διάταξης. Σε πολλές περιπτώσεις έχουν χάσει τη συνοχή τους με αποτέλεσμα το προεξέχον χείλος της

σαλπινγοειδούς προεξοχής να εμφανίζεται διευρυμένο προς την απώτερη όψη (Σχ. 4, εικ. 11, 12).

Το είδος *C. quadriperforatus* φέρει μεγάλου μεγέθους (διάμετρος απώτερης ασπίδας 7-11 μm) κοκκόλιθους με δεξιόστροφη διάταξη των αλληλεπικαλυπτόμενων πεταλοειδών κρυσταλλικών στοιχείων της απώτερης ασπίδας. Στην απώτερη όψη, η κεντρική σπή

χαρκτηρίζεται από πεταλοειδή κρυσταλλικά στοιχεία, που τοποθετούνται περιφερειακά με κλίση προς το κέντρο (Σχ. 4, εικ. 13). Οι δύσμορφοι κοκκόλιθοι έχουν χάσει τα πεταλοειδή κρυσταλλικά στοιχεία της κεντρικής περιοχής. Τα κρυσταλλικά στοιχεία της απώτερης ασπίδας δεν παρουσιάζουν συνοχή και στα άκρα τους παρατηρείται έντονη διάβρωση (Σχ. 4, εικ. 14, 15).



Σχήμα 4. 1-4 *E. huxleyi* 5-7 *R. clavigera* 8-9 *S. pulchra* 10-12 *D. tubifera* 13-15 *C. quadriperforatus*. ΔΚ= κοκκοσφαίρες με δύσμορφους κοκκόλιθους.

4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στην παρούσα εργασία, κατά τη μελέτη φυσικών συγκεντρώσεων κοκκολιθοφόρων από την περιοχή του Αιγαίου καταγράφηκε σημαντικός αριθμός δειγμάτων στα οποία παρατηρήθηκε υψηλό ποσοστό κοκκοσφαιρών με δύσμορφους κοκκόλιθους. Οι κοκκόλιθοι αυτοί είναι ανώμαλου σχηματισμού και δημιουργούνται εξαιτίας δυσλειτουργιών κατά τη διαδικασία της κοκκολιθογένεσης (Young & Westbroek 1991).

Η παρουσία ατόμων με δύσμορφους κοκκόλιθους είναι συχνό φαινόμενο σε τεχνητούς, αλλά και σε φυσικούς πληθυσμούς από τον Ινδικό, τον Ειρηνικό, τον Ατλαντικό ωκεανό και τη Μεσόγειο θάλασσα (Okada & Honjo 1975, Woellner et al. 1988, Kleijne 1990, Young & Westbroek 1991, Girardeau et al. 1993, Riebesell et al. 2000, Triantaphyllou et al. 2002, Dimiza et al. 2003, Rost & Riebesell 2004, Yang et al. 2004, Kahn & Aubry 2006, Langer et al. 2006). Στους φυσικούς πληθυσμούς, κοκκοσφαίρες με δύσμορφους κοκκόλιθους απαντώνται κυρίως στην ανώτερη ευφωτική ζώνη και σε σχετικά παράκτιες περιοχές. Μέχρι σήμερα έχουν καταγραφεί σε μεγάλο αριθμό ειδών, όπως στα *E. huxleyi*, *Helicosphaera wallischi*, *H. carteri*, *Florisphaera profunda*, *Gephyrocapsa oceanica*, *R. glavigera*, *D. tubifera*, *Umbellosphaera irregularis*, *Umbilicosphaera sibogae*, *U. hultburtiana*, *Calcidiscus leptoporus* και με την παρούσα εργασία επισημάνθηκαν επιπλέον στα είδη *C. quadriperforatus* και *S. pulchra*.

Παλαιότερα πολλοί ερευνητές (Okada & Honjo 1975, Kleijne 1990, Young & Westbroek 1991) είχαν συνδέσει το φαινόμενο της δυσμορφίας με έλλειψη των θρεπτικών συστατικών στοιχείων στα υδάτινα περιβάλλοντα. Ωστόσο, οι Riebesell et al. (2000) και Rost & Riebesell (2004) εξετάζοντας τεχνητούς πληθυσμούς, αλλά και φυσικές φυτοπλαγκτονικές συγκεντρώσεις του Ειρηνικού Ωκεανού, παρατήρησαν αύξηση του ποσοστού των δύσμορφων κοκκόλιθων στα είδη *E. huxleyi* και *G. oceanica* σε συνάρτηση με την αύξηση στα επίπεδα του CO₂. Η μελέτη τους κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η αύξηση στα επίπεδα του ατμοσφαιρικού CO₂ προκαλεί σημαντικές αλλαγές στη χημεία των ανθρακικών στα επιφανειακά ύδατα των ωκεανών, επηρεάζοντας το pH. Οι αλλαγές αυτές επιδρούν στους μηχανισμούς εσωτερικά του κυττάρου, οι οποίοι ελέγχουν την παραγωγή των κοκκόλιθων κατά τη διαδικασία της κοκκολιθογένεσης και έχουν ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη δύσμορφων κοκκόλιθων. Πρόσφατα, στην ίδια κατεύθυνση οι Langer et al. (2006) με πειράματα σε κλώνους κοκκολιθοφόρων πιστοποίησαν ότι με τη μακροπρόθεσμη αύξηση του CO₂ δεν επηρεάζεται η ασβεστοποίηση στο είδος *C. pelagicus*, ενώ μείωση του ποσοστού ασβεστοποίησης με σημαντική αύξηση της παρουσίας ατόμων με δύσμορφους κοκκόλιθους παρατηρείται στο είδος *C. leptoporus*.

Σύμφωνα με τα στοιχεία της παρούσας μελέτης, στην περιοχή του Αιγαίου οι τιμές κορεσμού του ασβεστίτη και του αραγωνίτη χαρακτηρίζονται ως υψηλές, ενώ και οι περιεκτικότητες των τριών μορφών διαλυμένου ανόργανου άνθρακα καταγράφονται στα φυσιολογικά επίπεδα. Οι περισσότερες κοκκοσφαίρες με δύσμορφους κοκκόλιθους πιστοποιήθηκαν στις περιοχές των μικρότερων τιμών του pH. Είναι ήδη γνωστό

ότι, οι μεταβολές στο θαλάσσιο pH επιδρούν σε μία σειρά φυσιολογικών παραμέτρων των μονοκύτταρων οργανισμών όπως στο ενδοκυτταρικό pH (Nimer et al. 1994), στην πρόσληψη των νιτρικών (Thoresen et al. 1984) και στο δυναμικό της κυτταρικής μεμβράνης (Felle 1994). Η σταθερότητα στο δυναμικό της κυτταρικής μεμβράνης είναι αποτέλεσμα ενός περίπλοκου ιοντικού μηχανισμού ισορροπίας. Αιφνίδιες μεταβολές του θαλασσινού pH είναι πιθανόν να ανατρέψουν αυτήν την ιοντική ισορροπία και συνεπώς να μεταβάλουν την ιοντική σύνθεση και τη δυναμική του κυττάρου. Επιπροσθέτως, η ενδοκυτταρική ιοντική δυναμική λαμβάνει σημαντικό ρόλο στη δημιουργία των κοκκόλιθων (Henriksen et al. 2004) και πιθανόν να είναι η κύρια υπεύθυνη για τα φαινόμενα μορφολογικών ανωμαλιών και ειδικότερα την εμφάνιση δύσμορφων κοκκόλιθων (Langer et al. 2006).

Στο μέλλον εικάζεται ότι, οι χημικές μεταβολές στους ωκεανούς που θα προκληθούν από την αύξηση του ατμοσφαιρικού CO₂ θα έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση του pH (προκαλώντας την αύξηση της οξύτητας των υδάτων), την αύξηση στο διαλυμένο CO₂, τη μείωση της συγκέντρωσης των CO₃²⁻ και την αύξηση στα HCO₃⁻ (Caldeira & Wickett 2003). Οι μεταβολές αυτές αναμένεται να επιφέρουν αλλαγές στην ασβεστοποίηση των κοκκολιθοφόρων (Triantaphyllou et al. 2010, Irie et al., 2010) που συνδέονται με μεταβολές στη μορφολογία των κοκκόλιθων και στην ανάπτυξη της δυσμορφίας. Η αλήθεια είναι ότι, στο παρελθόν υπήρξαν περίοδοι όπου το CO₂ παρουσίασε ιδιαίτερα υψηλά επίπεδα, όπως για παράδειγμα στο ανώτερο Κρητιδικό και στο όριο Ηώκαινου/Παλαιόκαινου. Σύμφωνα με στοιχεία των κοκκολιθοφόρων σε αυτές τις περιόδους οι κοκκόλιθοι ήταν μεγάλου μεγέθους και υψηλής ασβεστοποίησης (Perch-Nielsen 1985a,b). Δύσμορφοι κοκκόλιθοι δεν έχουν καταγραφεί ούτε κατά την τελευταία παγετώδη περίοδο όπου τα επίπεδα του CO₂ ανήλθαν σε ιδιαίτερα υψηλά επίπεδα. Η έλλειψη των δύσμορφων κοκκόλιθων δεν θα μπορούσε να αποδοθεί στην επιλεκτική διάλυση τους στην υδάτινη στήλη –παρόλο που είναι πιο ευάλωτοι- δεδομένου ότι η διάλυση είναι μια συνεχής διαδικασία και συνεπώς επηρεάζει εξίσου δύσμορφους και κανονικούς κοκκόλιθους (Langer et al. 2006). Άλλωστε και η μελέτη της Kleijne (1990) σε δείγματα ιζηματοπαγίδων υποστηρίζει ότι οι δύσμορφοι και οι κανονικοί κοκκόλιθοι υπόκειντο εξίσου στη διάλυση. Οπότε, η απουσία ανιχνεύσιμης μεταβολής στη μορφολογία των κοκκόλιθων υποστηρίζει ότι η προσαρμογή στα μεταβαλλόμενα επίπεδα του CO₂ έλαβε χώρα σε σύντομο χρονικό διάστημα. Εντούτοις, η ουσιαστική διαφορά των προηγούμενων περιπτώσεων με τη σημερινή εποχή σημειώνεται στο ρυθμό μεταβολής του CO₂. Στο παρελθόν οι μεταβολές έλαβαν χώρα σε ένα μεγάλο χρονικό διάστημα, κατά τη διάρκεια του οποίου το σύστημα του άνθρακα στους ωκεανούς είχε το χρόνο να αλληλεπιδράσει με τα ιζήματα και να παραμείνει σε ισορροπία. Αντίθετα, από τη βιομηχανική επανάσταση έως σήμερα ο ρυθμός αύξησης του CO₂ είναι 10 και ενδεχομένως 100 φορές υψηλότερος από οποιοδήποτε περίοδο στα προηγούμενα 420.000 έτη (Falkowski et al. 2000). Οπότε σημαντικό στοιχείο στη σύγχρονη έρευ-

να των κοκκολιθοφόρων παραμένει η εξέταση της δυνατότητας προσαρμογής και εξέλιξης, σύμφωνα με τη γενετική τους σύνθεση, στις επερχόμενες κλιματικές αλλαγές.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Κατά τη μελέτη φυσικών συγκεντρώσεων κοκκολιθοφόρων από την περιοχή του Αιγαίου καταγράφηκε σημαντικός αριθμός δειγμάτων υψηλού ποσοστού κοκκοσφαιρών με δύσμορφους κοκκόλιθους που αποτελεί ένδειξη της επιρροής των διακυμάνσεων του ανθρακικού συστήματος στη μορφολογία των κοκκόλιθων. Τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας σε συνδυασμό με προηγούμενες μελέτες στην περιοχή (Triantaphyllou et al. 2002, Dimiza et al. 2003) καταγράφουν και επισημαίνουν τη συστηματική παρουσία, για τα τελευταία χρόνια, της δυσμορφίας σε κοκκολιθοφόρα είδη φυσικών συγκεντρώσεων στην περιοχή του Αιγαίου. Η συστηματική και λεπτομερής περαιτέρω έρευνα του ανθρακικού συστήματος σε συνδυασμό με τη μορφολογία των κοκκολιθοφόρων στην περιοχή αναμένεται να συντελέσει σε μία πιο ολοκληρωμένη εικόνα σχετικά την έκταση και την εξέλιξη του φαινομένου.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος MedEcos: Decadal scale variability of the **M**editerranean **E**cosystem, EraNet, MarinERA, European marine RTD programme. Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των κοκκολιθοφόρων συλλέχθηκε κατά τη διάρκεια ερευνητικών πλάνων στα πλαίσια των προγραμμάτων PENED01/100, POSEIDON και SESAME και κατά τη διάρκεια του πλόα METEOR M71-3 (Ιανουάριος/07). Τα δεδομένα του ανθρακικού συστήματος του Αιγαίου πελάγους συλλέχθηκαν στα πλαίσια των ερευνητικών προγραμμάτων Eu Mater και Eur-Oceans.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Caldeira, K. & Wickett, M.E., 2003. Anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature*, 425, 365.
 Caldeira, K. & Wickett, M.E., 2005. Ocean model predictions of chemistry changes from carbon dioxide emissions to the atmosphere and ocean. *J Geophys Res*, 110, C09S04, doi:10.1029/2004JC002671.
 Dimiza, M.D., Triantaphyllou, M.V. & Dermitzakis, M.D., 2003. *Emiliania huxleyi* dynamics in the summer coccolithophore assemblages of Andros island (Middle Aegean Sea) coastal environments: First results. "Coccolithophores 2003" INA Workshop on extant Coccolithophorid research, GAIA, 11, 47-50.
 Dimiza, M.D., Triantaphyllou, M.V. & Dermitzakis, M.D., 2008. Seasonality and ecology of living coccolithophores in E. Mediterranean coastal environments (Andros Island, Middle Aegean Sea). *Micropaleontology*, 54, 159-175.
 Falkowski, P., Scholes, R.J., Boyle, E., Canadell, J., Canfield, D., Elser, J., Gruber, N., Hibbard, K., Höglberg, P., Linder, S., Mackenzie, F.T., Moore III, B., Pedersen, T., Rosenthal, Y., Seitzinger, S., Smetacek, V. & Steffen, W., 2000. The global carbon cycle: A test of our knowledge of Earth as a system. *Science*, 290, 291-296.

Felle, H.H., 1994. The H⁺/Cl⁻ symporter in root-hair cells of *Sinapis alba* (an electrophysiological study using ionselective microelectrodes). *Plant Physiology*, 106, 1131-1136.
 Giraudeau, J., Monteiro, P.M.S. & Nikodemus, K., 1993. Distribution and malformation of living coccolithophores in the northern Benguela upwelling system off Namibia. *Mar Micropal*, 22, 93-110.
 Henriksen, K., Stipp, S.L.S., Young, J. & Marsh, M.E., 2004. Biological control on calcite crystallization: AFM investigation of coccolith polysaccharide function. *Am Mineral*, 89, 1586-1596.
 Holligan, P.M., Fernández, E., Aiken, J., Balch, W.M., Boyd, P., Burkill, P.H., Finc, M., Groom, S.B., Malin, G. Müller, K., Purdie, D.A., Robinson, C., Trees, C.C., Turner, S.M. & Van Der Wal, P., 1993. A biogeochemical study of the coccolithophore, *Emiliania huxleyi*, in the North Atlantic. *Glob Biogeochem Cycles*, 7, 879-900.
 Iglesias-Rodriguez, M.D., Saez, A.G., Groben, R., Edwards, K.J., Batley, J., Medlin, L. & Hayes, P., 2002. Polymorphic microsatellite in global populations of the marine coccolithophorid *Emiliania huxleyi*. *Mol Ecol*, 2, 495-497.
 Irie, T., Bessho, K., Findlay, H.S. & Calosi, P., 2010. Increasing Costs Due to Ocean Acidification Drives Phytoplankton to Be More Heavily Calcified: Optimal Growth Strategy of Coccolithophores. *PLoS ONE*, 5(10), e13436, doi:10.1371/journal.pone.0013436.
 Jordan, R.W. & Winter, A., 2000. Living microplankton assemblages off the coast of Puerto Rico during January-May 1995. *Mar Micropal*, 39, 113-130.
 Kahn, A. & Aubry, M.-P., 2006. Intraspecific morphotypic variability in the Family Rhabdosphaeraceae. *Micropaleontology*, 52(4), 317-342.
 Kleijne, A., 1990. Distribution and malformation of extant calcareous nannoplankton in the Indonesian Seas. *Mar Micropal*, 16, 293-316.
 Langer, G., Geisen, M., Baumann, K.-H., Kläs, J., Riebesell, U., Thoms, S. & Young, J.R., 2006. Species-specific responses of calcifying algae to changing seawater carbonate chemistry. *Geochim Geophys Geosys*, 7, Q09006, doi:10.1029/2005GC00122.
 Malinverno, E., Dimiza, M.D., Triantaphyllou, M.V., Dermitzakis, M.D. & Corselli, C., 2008. Coccolithophores of the Eastern Mediterranean sea: A look into the marine microworld. ION editions, 188pp.
 Malinverno, E., Triantaphyllou, M.V., Stavrakakis, S., Ziveri, P. & Lykousis, V., 2009. Seasonal and spatial variability of coccolithophore export production at the South-Western margin of Crete (Eastern Mediterranean). *Mar Micropal*, 71, 131-147.
 Nimer, N.A., Brownlee, C. & Merrett, M.J., 1994. Carbon dioxide availability, intracellular pH and growth rate of the coccolithophore *Emiliania huxleyi*. *Mar Ecol Prog Ser*, 109, 257-262.
 Okada, H. & Honjo, S., 1975. The distribution of oceanic coccolithophorids in marginal seas along the western Pacific Ocean and in the Red Sea. *Mar Biol*, 31, 271-285.
 Perch-Nielsen, K., 1985a. Mesozoic calcareous nannofossils. In: *Plankton Stratigraphy*, H.M. Bolli, J.B. Saunders & K. Perch-Nielsen, eds, Cambridge University Press, 329-426.
 Perch-Nielsen, K., 1985b. Cenozoic calcareous nannofossils. In: *Plankton Stratigraphy*, H.M. Bolli, J.B. Saunders & K. Perch-Nielsen, eds, Cambridge University Press, 427-555.
 Riebesell, U., Zondervan, I., Rost, B., Tortell, P.D., Zeebe, R.E. & Morel, F.M., 2000. Reduced calcification of marine plankton in response to increased atmospheric CO₂. *Nature*, 407(6802), 364-367.
 Rost, B. & Riebesell, U., 2004. Coccolithophores and the bio-

- logical pump: responses to environmental changes. In: Coccolithophores – From Molecular Processes to Global Impact, Thierstein, H.R., Young, J.R., eds, Heidelberg, Springer-Verlag, 99-125.
- Thoresen, S.S., Clayton Jr., J.R. & Ahmed, S.I., 1984. The effect of short-term fluctuations in pH on NO₃ uptake and intracellular constituents in *Skeletonema costatum* (Grev.) Cleve. *J Exp Mar Biol Ecol*, 83, 149–157.
- Triantaphyllou, M.V., Dermitzakis, M.D. & Dimiza, M.D., 2002. Holo- and Heterococcolithophorids (Calcareous Nannoplankton) in the Gulf of Korthi (Andros island, Aegean Sea, Greece) during late summer 2001. *Rev Paleobiol*, 21(1), 353-369.
- Triantaphyllou, M.V., Dimiza, M.D., Krasakopoulou, E., Malinverno, E., Lianou, V. & Souvermezoglou, E., 2010. Seasonal control on *Emiliania huxleyi* coccolith morphology and calcification in the Aegean Sea (Eastern Mediterranean). *Geobios*, 45, 99–110.
- Woellner, R.N., Blackwelder, P.L., Peterson, L.C. & Lynn, M.J., 1988. Monsoonal upwelling in the NW Indian Ocean: Modern and Late Quaternary coccolithophorid assemblages. *Abstracts with Programs-Geological Society of America* 20, 252, Boulder.
- Yang, T.-N., Wei, K.-Y., Chen, M.-P., Ji, S.-J., Gong, G.-C., Lin, F.-J. & Lee, T.-Q., 2004. Summer and winter distribution of coccolithophores in East China Sea. *Micropaleontology*, 50(suppl.1), 157-170.
- Young J.R. & Westbroek P., 1991. Genotypic variation in the Coccolithophorid species *Emiliania huxleyi*. *Mar. Micropal*, 18, 5-23.

Επιστημονική Επιθερίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Τιμητική έκδοση στη μνήμη του ομότιμου καθηγητή Κ. Σολδάτου	Ειδικός τόμος 101	31-36	Θεσσαλονίκη 2012
--	----------------------	-------	---------------------

ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΛΙΟΥΧΩΝ ΑΣΤΡΙΩΝ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΚΟΝΕΩΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

Θεοδόσογλου Ε.¹, Κορωναίος Α.¹, Παρασκευόπουλος Κ.Μ.² και Σολδάτος Τ.¹

¹ Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 54124 Θεσσαλονίκη, eltheod@geo.auth.gr, koroneos@geo.auth.gr, soldatos@geo.auth.gr

² Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Τμήμα Φυσικής Α.Π.Θ. 54124 Θεσσαλονίκη, kpar@auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η δομή φυσικών καλιούχων αστρίων από πυριγενή πετρώματα εξετάζεται με τις μεθόδους περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-Χ (X-Ray Powder Diffraction, XRPD) και φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμούς Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR). Από την ανάλυση με XRPD διακρίθηκαν τρεις ομάδες ορυκτών: μικροκλινείς (42 δείγματα), ορθόκλαστα (22 δείγματα) και σανίδια (25 δείγματα), υπολογίστηκαν οι κυψελιδικές τους παράμετροι και βρέθηκε η θερμοκρασία δομικής κατάστασης των καλιούχων αστρίων. Στα φάσματα FTIR των δειγμάτων σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι κορυφές περίπου στα 530-550 cm⁻¹ και στα 630-650 cm⁻¹ που αποδίδονται στο βαθμό της ταξινομημένης διάταξης Si-Al στη δομή των καλιούχων αστρίων. Από το συσχετισμό των κυματάρθρων των παραπάνω κορυφών αρχικά με την πιθανότητα εύρεσης του Al σε μία από τις T1 θέσεις και στη συνέχεια με τη θερμοκρασία δομικής κατάστασης των καλιούχων αστρίων προέκυψε γραμμική συσχέτισή τους με πολύ καλό συντελεστή συσχέτισης.

ABSTRACT

CORRELATION OF THE STRUCTURE OF NATURALLY OCCURRED K-FELDSPARS WITH X-RAY POWDER DIFFRACTION AND FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY ANALYSIS

Theodosoglou E.¹, Koroneos A.¹, Paraskevopoulos K.M.², and Soldatos T.¹

¹ Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, eltheod@geo.auth.gr, koroneos@geo.auth.gr, soldatos@geo.auth.gr

² Solid State Section, Department of Physics, Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, kpar@auth.gr

The structure of natural K-feldspars from igneous rocks has been examined with X-ray powder diffraction (XRPD) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. From the XRPD analysis three species have been distinguished, microclines (42 samples), orthoclases (22 samples) and sanidines (25 samples), their unit cell parameters were calculated and their temperature based on their structural state was found. From their FTIR transmittance spectra of special interest are the bands located at about 530-550 and 630-650 cm⁻¹ which are attributed to the Al-Si ordering in the structure of K-feldspars. The correlation of these bands with the possibility of Al to occupy one of the T1 sites and with their temperature, based on their structural state, revealed a linear correlation with a very high correlation coefficient R.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι άστριοι είναι από τις ομάδες ορυκτών που έχουν μελετηθεί διεξοδικά, αφού συναντώνται στην πλειοψηφία των πετρωμάτων. Πολλές από τις έρευνες που έχουν γίνει κι αφορούν τα δομικά τους χαρακτηριστικά έχουν πραγματοποιηθεί με τη χρήση μεθόδων, όπως η περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ και η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμούς Fourier (Barth 1964, Hovis 1986, Harris et al. 1989, Kronenberg et al. 1996, Zhang et al. 1997). Ωστόσο, η πλειοψηφία των μελετών που έχουν γίνει με τη φασματοσκοπία υπερύθρου περιλαμβάνουν συνθετικούς κρυστάλλους καλιούχων αστρίων ή/και μονοκρυστάλλους. Ένας μικρός αριθμός μελετών αφορούν μονοκρυστάλλους φυσικών καλιούχων αστρίων, ενώ ακόμη λιγότερες αναφέρονται σε κονιοποιημένα δείγματα. Στην παρούσα εργασία μελετώνται οι κυψελιδικές πα-

ράμετροι ενός μεγάλου πλήθους φυσικών καλιούχων αστρίων από πυριγενή πετρώματα της Βόρειας Ελλάδας και γίνεται μία προσπάθεια συσχετισμού των δομικών χαρακτηριστικών τους με τα φάσματα υπερύθρου ακτινοβολίας τους. Η εργασία αυτή έχει ως στόχο να τιμήσει τη μνήμη του Καθηγητή Κ. Σολδάτου, που για τέσσερις δεκαετίες περίπου αφιέρωσε ένα μεγάλο μέρος της έρευνάς του στη μελέτη των αστρίων και μετέδωσε στους μαθητές του το ζωηρό ενδιαφέρον του για τα σημαντικά αυτά ορυκτά.

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

2.1 Δείγματα – Προετοιμασία δειγμάτων

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρού-

σα μελέτη προέρχονται από διάφορες εμφανίσεις πυριγενών πετρωμάτων της Βόρειας Ελλάδας τόσο ηφαιστειακών, όσο και πλουτωνικών (Πίν. 1). Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιγράφεται συνοπτικά παρακάτω: Για κάθε πέτρωμα κατασκευάστηκε λεπτή τομή για την οπτική παρατήρηση των ορυκτών συστατικών του και μία πρώτη μελέτη των καλιούχων αστρίων, πιθανών αλλοιώσεων τους, εγκλεισμάτων και την παρουσία απομεικτικών φαινομένων. Έπειτα, τα δείγματα κοκκοποιήθηκαν σε κοκκομετρία 100-150 μm κι ακολούθησε ο διαχωρισμός των σαλικών από τα φεμικά συστατικά τους με τη χρήση του μαγνητικού διαχωριστή Franz L-1. Οι καλιούχοι άστριοι διαχωρίστηκαν από τα υπόλοιπα σαλικά ορυκτά με τη χρήση του βαρέως διαλύματος Sodium Polytungstate (SPT) με ειδικό βάρος 2,58. Στα δείγματα που κρίθηκε απαραίτητο, ακολούθησε επιπλέον διαχωρισμός με SPT αυτή τη φορά με ειδικό βάρος 2,54, κυρίως για την απομάκρυνση ζεόλιθων. Οι καθαροί πλέον καλιούχοι άστριοι κοκκοποιήθηκαν σε δύο κλάσματα, ένα μικρότερο των 20 μm κι ένα μεταξύ 20 κι 63 μm . Το πρώτο κλάσμα χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη των περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-X, ενώ το δεύτερο για τη λήψη των φασμάτων της υπέρυθρης ακτινοβολίας.

2.2 Περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-X (XRPD)

Η λήψη των περιθλασιογραμμάτων κόνεως ακτίνων-X έγινε σε περιθλασίμετρο PHILIPS PW 1820/00, με μικροεπεξεργαστή PW 1710 και λογισμικό PC-APD, του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, του Τμήματος Γεωλογίας, του Α.Π.Θ. Οι συνθήκες λήψης των περιθλασιογραμμάτων όλων των δειγμάτων ήταν 35 kV και 25 mA, χρησιμοποιήθηκε φίλτρο Ni και λυχνία Cu, ενώ η ακτινοβολία ήταν $\text{CuK}\alpha_{\text{ave}}$. Η περιοχή σάρωσης ήταν από 3 έως 63° με ταχύτητα σάρωσης 0,6°/min. Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων (Πίν. 1) έγινε με τη χρήση της βάσης δεδομένων JCPDS-ICDD (2003). Για την ταυτοποίηση και τον υπολογισμό των κυψελιδικών παραμέτρων του κάθε δείγματος η καρτέλα που χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτή που η θέση των κορυφών ανάκλασής της ερχόταν στην καλύτερη δυνατή συμφωνία με τη θέση των κορυφών ανάκλασης του εξεταζόμενου δείγματος. Οι κυψελιδικές παράμετροι καθώς επίσης κι οι βελτιώσεις τους (refinements) υπολογίστηκαν με τη χρήση του λογισμικού CHECKCELL. Για τον υπολογισμό των κυψελιδικών παραμέτρων των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ο μέγιστος αριθμός ανακλάσεων για το κάθε δείγμα, συμπεριλαμβανομένων όμως πάντα των ανακλάσεων 201, 112, 001, 111, 002, 220, 022, 112, 240, 151, 060, 241 και 204. Ως εξωτερική σταθερά (standard) χρησιμοποιήθηκε πυρίτιο. Οι τιμές των ληφθέντων ανακλάσεων της σταθεράς συγκρινόταν με τις πραγματικές της τιμές κι υπολογιζόταν η διαφορά, η οποία προσθέτοταν ή αφαιρούσαν κατά περίπτωση στις τιμές κάθε δείγματος.

Με τη βοήθεια της εξίσωσης του Luth (Εξ. 1) (Stewart & Wright 1974) υπολογίστηκε η πιθανότητα (t_10+t_1m) της κατάληψης μίας εκ των T_1 θέσεων (T_10 και T_1m) από το κατίον του Al, ενώ ο προσδιορισμός της θερμοκρασιακής τους κατάστασης με βάση τα δομικά τους χαρακτηριστικά έγινε με τη χρήση του διαγράμματος t_10+t_1m/T (Σχ. 2) των Stewart & Wright (1974).

$$T_1 = t_10 + t_1m = \frac{c - 0,45132b - 1,22032}{1,6095 - 0,11252b} \quad \text{Εξ. 1}$$

2.3 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμούς Fourier (FTIR)

Για τη λήψη των φασμάτων υπέρυθρης ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο Spectrum 1000 της εταιρίας PERKIN-ELMER, του Τομέα Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, του Τμήματος Φυσικής, του Α.Π.Θ. Για την προετοιμασία των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε 1,8 mg καλιούχου άστριου κοκκομετρίας 20-63 μm , από το κάθε δείγμα, το οποίο ομογενοποιήθηκε με 180 mg KBr (αναλογία 1:100) κατάλληλης κοκκομετρίας και καθαρότητας για τη λήψη φασμάτων FTIR. Το μίγμα τοποθετήθηκε σε φορέα διαμέτρου 13 mm και του ασκήθηκε πίεση 4 τόνων για 3 λεπτά και στη συνέχεια 7 τόνων για 10 λεπτά σε υδραυλική πρέσα χειρός, μετατρέποντάς το σε συμπαγές δισκίο. Πριν από κάθε λήψη φάσματος τα δισκία θερμαινόταν στους 110° C για 48 ώρες, ώστε να αποφευχθεί η πιθανότητα λήψης κορυφών που θα οφείλονταν στην παρουσία προσροφημένης υγρασίας από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Τα φάσματα λήφθηκαν στην περιοχή του μέσου υπέρυθρου (Mid IR, MIR, από 400 έως 1400 cm^{-1}), όπου εμφανίζονται οι δονήσεις των δεσμών Si και Al με το O στο πλέγμα των ορυκτών, με 128 σαρώσεις και με διακριτική ικανότητα 2 cm^{-1} . Ως αναφορά χρησιμοποιήθηκε ένα δισκίο καθαρού KBr βάρους 180 mg.

Πίνακας 1. Αναλυθέντες καλιούχοι άστριοι.

Δείγμα	Περιοχή	Κ-άστριος*	Προγενέστερες μελέτες
Ξ	Ξάνθη	Or	Χριστοφίδης (1977)
ΠΔ	Παρανέστι	Mc - Or	Σκλαβούνος (1981)
ΕΔ	Ελατιά	Mc	Σολδάτος (1985)
ΒΣ	Βροντού	Mc - Or	Theodorikas (1983)
ΣΧ	Σιθωνία	Mc	D'Amico et al. (1990)
Σ	Σαμοθράκη	Or - Sa	Koroneos & Christofides (1985)
KB	Καστανιά	Mc	Korwnaίos et al. (2000)
K	Καστοριά	Mc	Γρηγοριάδου (2001)
MK	Μαρώνεια	Or	Παπαδοπούλου (2003)
ΒΦ	Βαρούντας	Mc	Korwnaίος (1991)
ΑΕ	Αλμωπία	Sa	Βουγιουκαλάκης (2002)
ΔΚΞ	Διπόταμα-Καλότυχο	Sa	

* Or: Ορθόκλαστο, Mc: Μικροκλινής, Sa: Σανιδίνο

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-X

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ταξινομούνται ως σανιδίνα, ορθόκλαστα και μικροκλινείς. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε ορισμένα δείγματα παρατηρήθηκε η παρουσία μικρού ποσοστού αλβίτη με τη μορφή περθιτικών απομεικτικών σωμάτων. Η παρουσία περθιτών και μικροπερθιτών επιβεβαιώθηκε και με την παρατήρηση στο οπτικό μικροσκόπιο. Νατριούχος φάση παρατηρήθηκε στα περιθλασιογράμματα των δειγμάτων που περιείχαν μικροπερθίτες, ενώ αυτά που περιείχαν περθίτες εμφάνισαν σχεδόν μόνο

καλιούχο φάση. Αυτό οφείλεται στο μέγεθος των κόκκων των δειγμάτων κατά το διαχωρισμό τους με τα βαρέα διαλύματα. Οι κόκκοι με μεγάλο ποσοστό περθιτών βυθίστηκαν, αυτοί όμως που περιείχαν μικρό ποσοστό επέπλεαν μαζί με αυτούς της αμιγούς καλιούχου φάσης, καθιστώντας αδύνατο το διαχωρισμό τους.

Οι κυψελιδικές παράμετροι των αστρίων, η τιμή t_1O+t_1m και η θερμοκρασία με βάση τη δομική τους κατάσταση παρουσιάζονται στον πίνακα 2. Από τον πίνακα φαίνεται ότι η πιθανότητα εύρεσης του Al σε μία από τις δύο T1 θέσεις είναι αρκετά μικρή στα σανίδια και η θερμοκρασία που προκύπτει από τη δομική τους κατάσταση αρκετά μεγάλη. Η αύξηση της πιθανότητας εύρεσης Al σε κάποια από τις T1 θέσεις αυξάνεται στα ορθόκλαστα σε σχέση με τα σανίδια και λαμβάνει τις υψηλότερες τιμές στους μικροκλινείς. Αντίστοιχα, οι τιμές της θερμοκρασίας είναι μικρότερες στα ορθόκλαστα από τα σανίδια κι ακόμη μικρότερες στους μικροκλινείς. Η συμπεριφορά αυτή των δειγμάτων είναι αναμενόμενη, αφού τα υψι-σανίδια παρουσιάζουν την πλήρως μη ταξινομημένη δομική κατάσταση των καλιούχων αστρίων, ενώ οι χαμαι-μικροκλινείς πλήρως ταξινομημένη δομική κατάσταση, με τα ενδιάμεσα μέλη (ορθόκλαστα) να παρουσιάζουν ενδιάμεσες τιμές.

3.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμούς Fourier (FTIR)

Στα φάσματα όλων των δειγμάτων παρατηρήθηκαν έξι κοινές κορυφές περίπου στα 426, 463, 584, 604, 726 και 772 cm^{-1} (Theodosoglou et al. 2010). Ακόμη, στην περιοχή από 1000 έως 1200 cm^{-1} εμφανίζονται δύο πεπταυσμένες κορυφές, οι οποίες σε μερικά δείγματα φαίνεται ότι διαχωρίζονται σε τέσσερις (Iiishi et al. 1971, Matteson & Herron 1993).

Εκτός όμως από τις κοινές κορυφές, η κάθε ομάδα δειγμάτων παρουσιάζει διαφοροποιήσεις στις κορυφές της. Συγκεκριμένα, στα φάσματα των σανιδίων και των ορθοκλάστων παρουσιάζονται δύο πεπταυσμένες κορυφές στα 1030 και 1125 cm^{-1} , ενώ στα φάσματα των μικροκλινών στην ίδια περιοχή εμφανίζονται τέσσερις κορυφές στα 1010, 1030, μία πεπταυσμένη περίπου στα 1090 και μία οξεία στα 1136 cm^{-1} . Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι δύο κορυφές περίπου στα 530 έως 550 cm^{-1} και 630 έως 650 cm^{-1} , οι οποίες εμφανίζονται σε χαμηλότερο ή υψηλότερο κυματάριθμο μεταξύ των τριών ομάδων των ορυκτών. Στα σανίδια οι παραπάνω κορυφές εμφανίζονται περίπου στα

546 και 636 cm^{-1} , στα ορθόκλαστα περίπου στα 543 και 640-642 cm^{-1} , αντίστοιχα, ενώ στους μικροκλινείς περίπου στα 536-538 και 646-648 cm^{-1} . Η λεπτομερής ανάλυση των φασμάτων των καλιούχων αστρίων, καθώς και η απόδοση των κορυφών σε συγκεκριμένες δονήσεις δεσμών περιγράφεται από τους Theodosoglou et al. (2010).

4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

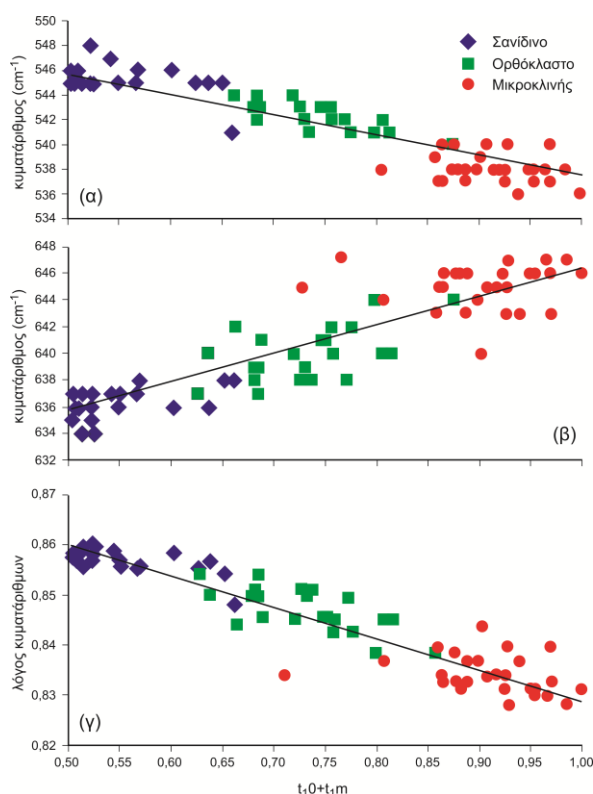
Η δομή των αλκαλιούχων αστρίων αποτελείται από ένα τρισδιάστατο ικρίωμα τετραέδρων Si και Al. Οι τρεις από τις τέσσερις τετραεδρικές θέσεις της μοναδιάς κυψελίδας τους καταλαμβάνονται από Si, ενώ η τέταρτη από Al. Οι υψηλών θερμοκρασιών μορφές KAlSi_3O_8 , το σανίδιο και το ορθόκλαστο, κρυσταλλώνονται στο μονοκλινές σύστημα (C2/m), ενώ ο χαμηλής θερμοκρασίας μικροκλινής κρυσταλλώνεται στο τρικλινές (C1). Τα αμιγώς καλιούχα μέλη της ισόμορφης σειράς είναι σπάνιο να βρεθούν και συνήθως περιέχουν ένα μεγάλο ποσοστό νατριούχου φάσης. Σε υψηλές θερμοκρασίες το Na και το K σχηματίζουν ισόμορφη σειρά παράμιξης στερεού διαλύματος. Με αργή ψύξη, όμως, η νατριούχος φάση απομεινύεται από την καλιούχο με αποτέλεσμα να δημιουργούνται αμιγώς καλιούχες περιοχές κι αμιγώς νατριούχες. Από την απόμειξη αυτή δημιουργείται κι ένας νέος ιστός, ο κρυπτοπερθιτικός, μικροπερθιτικός ή περθιτικός, με βάση το μέγεθος των περιοχών της νατριούχου φάσης (Deer et al. 1971, Smith & Brown 1988). Σε κάποια από τα δείγματα που μελετήθηκαν, η παρουσία περθιτών είναι έντονη κι αυτό πιστοποιείται και από τα περιθλασιογράμμά τους αλλά και από την οπτική παρατήρηση.

Τα φάσματα υπερύθρου των δειγμάτων που μελετήθηκαν παρουσιάζουν αρκετά κοινά χαρακτηριστικά. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις των Laves & Hafner (1956), Hafner & Laves (1957) και Martin (1970) που μελέτησαν φάσματα αλκαλιούχων αστρίων. Οι μικροκλινείς που έχουν πλήρως ταξινομημένη δομή παρουσιάζουν φάσματα με οξείες κι ευδιάκριτες κορυφές. Αντιθέτως, τα πλήρως μη ταξινομημένης δομής σανίδια έχουν φάσματα με περισσότερο πεπταυσμένες και λιγότερες σε αριθμό κορυφές, μία παρατήρηση που έχει γίνει κι από τους Moenke (1974) και White (1974). Η συμπεριφορά αυτή των δειγμάτων σχετίζεται με την ταξινόμηση του Si και του Al στη δομή των καλιούχων α-

Πίνακας 2. Σταθερές κυψελίδας αντιπροσωπευτικών δειγμάτων, η πιθανότητα εύρεσης του Al σε μία από τις T1 θέσεις και η θερμοκρασία του καλιούχου άστριου όπως προέκυψε από το διάγραμμα των Stewart & Wright (1974).

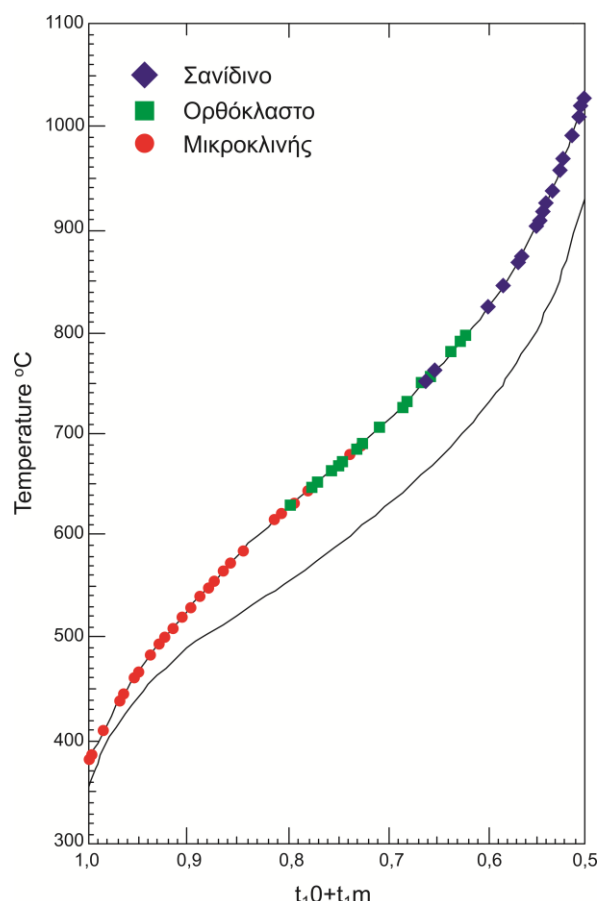
Δείγμα	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	t_1O+t_1m	T (°C)
AE 4	8,361	13,000	7,163	90,00	116,29	90,00	0,514	990
Σ 7	8,469	13,012	7,173	90,00	116,11	90,00	0,548	908
ΔΚΞ 3	8,502	13,005	7,173	90,00	116,03	90,00	0,569	869
Ξ 1	8,553	12,971	7,185	90,00	116,03	90,00	0,736	683
Ξ 9	8,563	12,989	7,190	90,00	116,01	90,00	0,726	690
ΜΚ 1	8,549	12,997	7,186	90,00	115,98	90,00	0,681	732
ΜΚ 6	8,548	12,989	7,184	90,00	116,02	90,00	0,684	731
ΕΔ 4	8,518	12,940	7,193	90,28	115,97	88,77	0,865	564
ΒΣ 8	8,532	12,923	7,191	90,39	115,71	88,22	0,888	539
ΣΧ 2	8,575	12,956	7,211	90,49	115,79	87,74	0,949	468

στρίων (Laves & Hafner 1956, Hafner & Laves 1957, Moenke 1974). Όλα τα παραπάνω παρατηρούνται και στα δείγματα που μελετήθηκαν. Στα φάσματα των σανιδίων οι κορυφές είναι περισσότερο πεπλατυσμένες από τις αντίστοιχες των φασμάτων των ορθόκλαστων, ενώ αυτές είναι με τη σειρά τους περισσότερο πεπλατυσμένες και λιγότερες σε αριθμό από τις κορυφές που εμφανίζονται στα φάσματα των μικροκλινών.



Σχήμα 1. Προβολή των εξεταζόμενων καλιούχων αστρίων σε διαγράμματα: α) Της κορυφής των 534-548 cm^{-1} β) της κορυφής των 634-648 cm^{-1} και γ) του λόγου των κυματάρθρων της πρώτης κορυφής προς τη δεύτερη ως προς το $t_{10}+t_{1m}$.

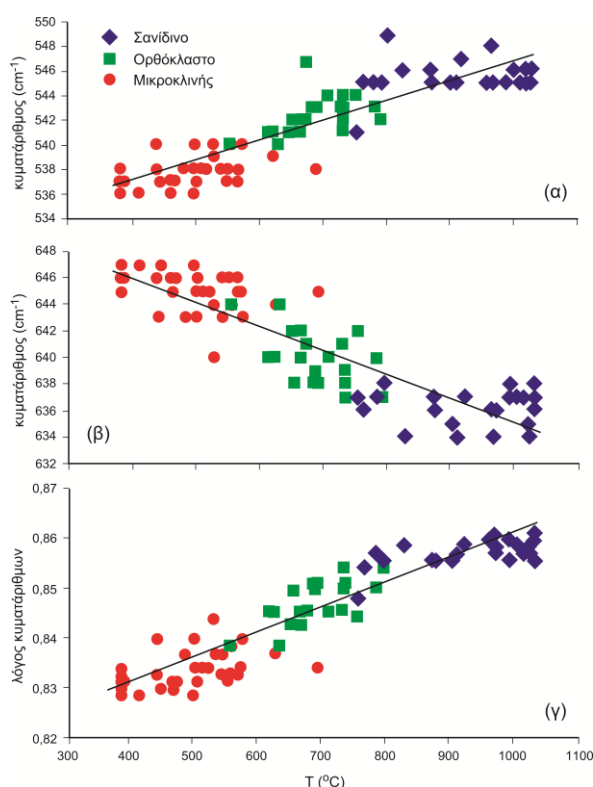
Οι κύριες διαφορές μεταξύ των τριών ομάδων των καλιούχων αστρίων εντοπίζονται στη μετακίνηση των θέσεων των κορυφών που σχετίζονται με τις δονήσεις κάμψης των δεσμών O-Si-O και O-Si(Al)-O κι έκτασης του K-O. Οι κορυφές αυτές σχετίζονται με το βαθμό της ταξινομημένης διάταξης των αστρίων (Hafner & Laves 1957, Harris et al. 1989, Matteson & Herron 1993). Η κορυφή περίπου στα 546 cm^{-1} στα φάσματα των σανιδίων αποδίδεται στη σύζευξη των δονήσεων κάμψης των δεσμών O-Si-O κι έκτασης του K-O. Η κορυφή αυτή μετακινείται σε μικρότερους κυματάρθρους, περίπου στα 542-544 cm^{-1} στα φάσματα των ορθόκλαστων και περίπου στα 536-538 cm^{-1} στα φάσματα των μικροκλινών. Η κορυφή που παρατηρείται περίπου στα 636 cm^{-1} στα φάσματα των σανιδίων κι οφείλεται στην κάμψη των δεσμών O-Si(Al)-O μετακινείται σε μεγαλύτερους κυματάρθρους, περίπου στα 640-642 cm^{-1} και 646-648 cm^{-1} στα φάσματα των ορθόκλαστων και των μικροκλινών, αντίστοιχα.



Σχήμα 2. Προβολή των εξεταζόμενων καλιούχων αστρίων στο διάγραμμα των Stewart & Wright (1974).

Από την προβολή των κυματάρθρων των κορυφών αυτών ως προς την $t_{10}+t_{1m}$ προκύπτει ότι οι κορυφές αυτές σχετίζονται με την πιθανότητα κατάληψης των θέσεων T1 από το κατίον του Al. Συγκεκριμένα, όσο η τιμή $t_{10}+t_{1m}$ αυξάνεται και πλησιάζει τη μονάδα ($t_{10}+t_{1m} \approx 1$), τότε η κορυφή που εμφανίζεται περίπου στα 530 έως 550 cm^{-1} μετακινείται προς τους μικρότερους κυματάρθρους, ενώ η κορυφή που εμφανίζεται περίπου στα 630 έως 650 cm^{-1} μετακινείται προς τους μεγαλύτερους κυματάρθρους (Theodosoglou et al. 2010). Από τα διαγράμματα κυματάρθρου - $t_{10}+t_{1m}$ (Σχ. 1α,β) παρατηρήθηκε ότι η μετακίνηση αυτή των δύο κορυφών ακολουθεί μία γραμμική κατανομή της μορφής $y = ax+b$ και πιο συγκεκριμένα για την κορυφή που εμφανίζεται περίπου στα 530 έως 550 cm^{-1} η εξίσωση είναι η $T(^{\circ}\text{C}) = -17,56v_{530-550}+554,59$ (Εξ. 2), ενώ για την κορυφή περίπου στα 630 έως 650 cm^{-1} η εξίσωση παίρνει τη μορφή $T(^{\circ}\text{C}) = 21,25v_{630-650}+624,9$ (Εξ. 3). Από την ευθεία ελαχίστων τετραγώνων προκύπτει ότι το τετράγωνο του συντελεστή συσχέτισης (R^2) πλησιάζει αρκετά στη μονάδα, με τιμή $R^2=0,88$ και $R^2=0,86$ για την πρώτη και τη δεύτερη κορυφή, αντίστοιχα, υποδηλώνοντας πολύ καλή συσχέτιση της θέσης των κορυφών με την πιθανότητα της παρουσίας του Al σε μία από τις δύο T1 θέσεις και συνεπώς και της δομικής κατάστασης του καλιούχου άστριου. Ο λόγος των κυματάρθρων των δύο κορυφών (530 έως 550 cm^{-1} και 630 έως 650 cm^{-1}) εμφανίζει αρνητική συσχέτιση με την τιμή $t_{10}+t_{1m}$ (Hafner & Laves 1957,

Harris et al. 1989, Matteson & Herron 1993, Theodosoglou et al. 2010) που εκφράζεται από τη γραμμική σχέση, $T(^{\circ}\text{C}) = -0,06v_{(530-550/630-650)} + 0,89$ (Εξ. 4) και με πολύ καλό συντελεστή συσχέτισης, $R^2=0,89$ (Σχ. 1γ). Συνεπώς, ο λόγος των κυματάρθρων των δυο κορυφών είναι μεγαλύτερος στους υψηλής θερμοκρασίας και χαμηλού βαθμού ταξινομημένης διάταξης Si/Al καλιούχους αστρίους (σανίδινα) και μικρότερος σε αυτούς χαμηλής θερμοκρασίας και υψηλού βαθμού ταξινόμησης Si/Al (μικροκλινείς). Στα ορθόκλαστα, που αποτελούν ενδιάμεσες δομές, μεταξύ των δύο ακραίων μελών, ο λόγος των δύο κορυφών παίρνει ενδιάμεσες τιμές (Theodosoglou et al. 2010).



Σχήμα 3. Προβολή των εξεταζόμενων καλιούχων αστρίων σε διαγράμματα: α) Της κορυφής των 534-548 cm^{-1} , β) της κορυφής των 634-648 cm^{-1} και γ) του λόγου των κυματάρθρων της πρώτης κορυφής προς τη δεύτερη ως προς τη θερμοκρασία ($T^{\circ}\text{C}$).

Οι Stewart & Wright (1974) πρότειναν ένα διάγραμμα συσχέτισμού του βαθμού ταξινόμησης Si/Al με τη θερμοκρασία. Ουσιαστικά, η θερμοκρασία του καλιούχου άστριου που λαμβάνεται από το διάγραμμα αυτό είναι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στη δομική του κατάσταση. Οι θερμοκρασίες που προκύπτουν από την προβολή των μελετηθέντων δειγμάτων στο διάγραμμα (Σχ. 2) φαίνονται στον πίνακα 2. Η προβολή των κυματάρθρων των κορυφών 530 έως 550 cm^{-1} και 630 έως 650 cm^{-1} ως προς την θερμοκρασία (Σχ. 3α, β, γ) υποδεικνύει γραμμική σχέση μεταξύ τους που εκφράζεται από τις σχέσεις $T(^{\circ}\text{C})=0,02v_{530-550}+530,98$ (Εξ. 5) ($R^2=0,86$) και $T(^{\circ}\text{C})=-0,02v_{630-650}+653,5$ (Εξ. 6) ($R^2=0,84$) αντίστοιχα. Στο διάγραμμα που προβάλλεται ο λόγος των κυματάρθρων των δύο κορυφών ως προς τη θερμοκρασία των καλιούχων αστρίων παρα-

τηρείται επίσης γραμμική σχέση, που εκφράζεται με την εξίσωση $T(^{\circ}\text{C})=5\cdot 10^{-5}v_{(530-550/630-650)}+0,81$ (Εξ. 7) ($R^2=0,87$).

Με βάση τις πολύ καλές τιμές του συντελεστή συσχέτισης των παραπάνω γραμμικών συσχετισμών, που προήλθαν από τη χρήση δεδομένων από τα περιθλασιογράμματα και τα φάσματα FTIR των καλιούχων αστρίων, το πλήθος των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν και καλύπτουν όλο το εύρος τιμών t_2+t_1m (Σχ. 2), το αυστηρό πρωτόκολλο των εργασιών που ακολουθήθηκε για τη λήψη όσο το δυνατόν καθαρότερων δειγμάτων καλιούχου άστριου και την περαιτέρω επεξεργασία τους, υποστηρίζεται ότι, η θερμοκρασία των καλιούχων αστρίων, με βάση τη δομική τους κατάσταση, μπορεί να υπολογιστεί από τις εξισώσεις 5, 6 και 7, γνωρίζοντας, βέβαια, τη θέση των δύο κορυφών από το φάσμα της υπέρυθρης ακτινοβολίας τους. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να εκτιμηθεί η δομική τους κατάσταση και να υπολογιστεί η θερμοκρασία του καλιούχου άστριου από τη μελέτη του υπέρυθρου φάσματός του, μία διαδικασία ευκολότερη και ταχύτερη από τη λήψη και τη μελέτη του περιθλασιογράμματός του και τη χρήση λογισμικού και πολύπλοκων εξισώσεων κι υπολογισμών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Βουγιουκαλάκης Γ. 2002. Πετρολογική, γεωχημική και ηφαιστειολογική μελέτη των Πλειοκαινικών ηφαιστειακών σχηματισμών της Αλμωπίας. Συσχετισμός τους με τις γεωθερμικές εκδηλώσεις της περιοχής. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 303σ.
- Γρηγοριάδου Α. 2001. Ορυκτολογία του πλουτωνίτη της Κατοριάς. Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 57σ.
- Κορωναίος Α. 1991. Ορυκτολογία, πετρολογία και γεωχημεία του πλουτωνίτη του Ανατ. Βαρνούντα. (ΒΔ. Μακεδονία). Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 451σ.
- Κορωναίος Α., Τσούτσικα Π., Ελευθεριάδης Γ. & Seidel E. 2000. Ορυκτολογία, πετρολογία και γεωχημεία του πλουτωνίτη της Καστανιάς (Βέρμιο). Πρακτ. 1^{ου} Συνεδρίου Οικ. Γεωλ., Ορυκτ. Γεωχ., Κοζάνη, 223-242.
- Παπαδοπούλου Λ. 2002. Ισορροπία ορυκτών φάσεων, συνθήκες κρυστάλλωσης και εξέλιξη του πλουτωνίτη της Μαρώνας, Θράκη. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 336σ.
- Σκλαβούνος Σ. 1981. Ο γρανίτης του Παρανεστίου. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 175σ.
- Σολδάτος Τ. 1985. Πετρολογία και γεωχημεία του πλουτωνίτη της Ελατιάς (Κεντρική Ροδόπη). Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 320σ.
- Χριστοφίδης Γ. 1977. Συμβολή εις την μελέτην των πλουτωνικών πετρωμάτων της περιοχής Ξάνθης. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 249σ.
- Barth T.F.W. 1964. On the constitution of the alkali-feldspars. *Tschermaks min. u. petr. Mitt.*, Bd. 10, H. I-4, 14-33.
- D' Amico C., Christofides G., Eleftheriadis G., Bargossi G. M., Campana R. & Soldatos T. 1990. The Sithonia Plutonic Complex (Chalkidiki, Greece). *Miner. Petr. Acta*, XXXIII, 177.
- Deer W.A., Howie R.A. & Zussman J. 1971. Rock forming minerals, Vol. 4. Framework silicates. London, Longman Group, 435pp.
- Hafner S. & Laves F. 1957. Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption II. Variation der Lage und Intensität einiger Absorptionen von Feldspäten. *Z. Kristallogr.*, 109, 204-225.

- Harris M.J., Salje E.K.H., Güttler B.K. & Carpenter M.A. 1989. Structural states of natural potassium feldspar: An infrared spectroscopic study. *Phys. Chem. Minerals*, 16, 649-658.
- Hovis G.L. 1986. Behavior of alkali feldspars: Crystallographic properties and characterization of composition and Al-Si distribution. *Am. Mineral.*, 71, 869-890.
- Iishi K., Tomisaka T., Kato T., Yamaguchi & Umegaki Y. 1971. Isomorphous substitution and infrared and far infrared spectra of the feldspar group. *N. Jb. Miner. Abh.*, 115, 1, 98-119.
- Koroneos A. & Christofides G. 1985. Preliminary investigation on Al, Si distribution in K-feldspars from Samothraki island (N. Aegean Sea). *Mineral Wealth*, 37, 27-32.
- Kronenberg A.K., Yund R.A. & Rossman G.R. 1996. Stationary and mobile hydrogen defects in potassium feldspar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 4075-4094.
- Laves F. & Hafner S. 1956. Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption I. (Al,Si)-Verteilung in Feldspäten. *Z. Kristallogr.*, 108, 52-63.
- Martin R.F. 1970. Cell parameters and infrared absorption of synthetic high to low albites. *Contr. Mineral. Petrol.*, 26, 62-74.
- Matteson A. & Herron M.M. 1993. End-member feldspar concentrations determined by FTIR spectral analysis. *Journal of Sedimentary Petrology*, 63(6), 1144-1148.
- Moenke H.H.W. 1974. Silica, the three-dimensional silicates, borosilicates and beryllium silicates. In Farmer, V. C. (ed). *The infra-red spectra of minerals*. 365-382, London, Mineralogical Society, 539pp.
- Smith J.V. & Brown W.L. 1988. *Feldspar minerals*, Vol. 1. Crystal structures, physical, chemical and microtextural properties. Berlin, Springer Verlag, 828pp.
- Stewart D.B & Wright T.L. 1974. Al/Si order and symmetry of natural alkali feldspars, and the relationship of strained cell parameters to bulk composition. *Bull. Soc. Minéral. Cristallogr.*, 97, 356-377.
- Theodorikas S. 1983. The mineralogy, petrology and geochemistry of the Serres-Drama granitic complex, Northern Greece. PhD Thesis, Aristotle University of Thessaloniki, 415pp.
- Theodosoglou E., Koroneos A., Soldatos T., Zorba T. & Paraskevopoulos K.M. 2010. Comparative Fourier transform infrared and X-ray powder diffraction analysis of naturally occurred K-feldspars. *Bull. Geol. Soc. Greece, Proc. of the 12th Intern. Congress, Patras*, 2752-2761.
- White W.B. 1974. Order-Disorder effects. In Farmer, V. C. (ed). *The infra-red spectra of minerals*. 87-110, London, Mineralogical Society, 539pp.
- Zhang M., Salje E.K.H., Carpenter M.A., Parsons I., Kroll H. Reed S.J.B. & Graeme-Barber A. 1997. Exsolution and Al-Si disorder in alkali feldspars: Their analysis by infrared spectroscopy. *Am. Mineral.*, 82, 849-857.

Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Τιμητική έκδοση στη μνήμη του ομότιμου καθηγητή Κ. Σολδάτου	Ειδικός τόμος 101	37-46	Θεσσαλονίκη 2012
--	----------------------	-------	---------------------

Η ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΔΟΜΗ ΚΑΙ Η ΚΙΝΗΜΑΤΙΚΗ ΤΗΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΗΣ ΟΡΕΙΝΗΣ ΜΑΖΑΣ ΤΟΥ ΠΑΙΚΟΥ (ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑ, ΕΛΛΑΣ). ΜΙΑ ΝΕΑ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ

Κατριβάνος Ε., Κίλιας Α. και Μουντράκης Δ.

Τομέας Γεωλογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 546 21 Θεσσαλονίκη, ekatriva@geo.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ορεινή μάζα του Πάικου τοποθετείται γεωτεκτονικά εντός της ζώνης Αξιού (Εσωτερικές Ελληνίδες) και αποτελείται από εναλλαγές ανθρακικών πετρωμάτων με σχιστόλιθους και φυλλίτες καθώς και ηφαιστειοκλαστικά υλικά, ηλικίας Τριαδικού - Κρητιδικού, που έχουν υποστεί μία πολυφασική παραμόρφωση και μεταμόρφωση. Διακρίνονται έξι κύριες παραμορφωτικές φάσεις ($D_{1(c)}$ - $D_{6(e)}$). Η παραμόρφωση ξεκινά κατά το Μέσο - Άνω Ιουρασικό και συνδέεται με την τεκτονική τοποθέτηση των οφιολίθων, τη συσσώρευση των καλυμμάτων του Πάικου και την πάχυνση του φλοιού, με γενική κατεύθυνση της κίνησης προς τα Δ ($D_{1(c)}$). Η μεταμόρφωση δεν ξεπερνά την πρασινοσχιστολιθική φάση (M_1). Σύγχρονα, περίπου, με την κύρια εκδήλωση της φάσης αυτής και σε περιορισμένο σχετικά χώρο, περιγράφεται επίσης η ανάπτυξη μιας μεταμόρφωσης υψηλής πίεσης και χαμηλής θερμοκρασίας. Η συμπίεστική τεκτονική συνεχίζεται και κατά το Κάτω Κρητιδικό διατηρώντας την ίδια κινηματική, συνδεδεμένη με έντονα φαινόμενα λεπίωσης των Άνω Ιουρασικών - Κάτω Κρητιδικών ανθρακικών πετρωμάτων και των ηφαιστειοκλαστικών υλικών ($D_{2(c)}$), καθώς επίσης και με μία ανάδρομη μεταμόρφωση (M_2). Μεταξύ αυτών των δύο κύριων συμπίεστικών φάσεων ($D_{1(c)}$ - $D_{2(c)}$), παρεμβάλλεται ένα πιθανό εφελκυστικό γεγονός, που σχετίζεται με την απόθεση των κλαστικών και ανθρακικών ιζημάτων Άνω Ιουρασικού - Κάτω Κρητιδικού, κυρίως πάνω στα επωθημένα οφιολιθικά σώματα. Η πρώτη κύρια εφελκυστική φάση λαμβάνει χώρα στο Άνω Κρητιδικό και συνδέεται με το σχηματισμό λεκανών, την ιζηματογένεση νηριτικών ανθρακικών ιζημάτων, κλαστικών υλικών και φλύσχη ($D_{3(e)}$). Κατά το Παλαιόκαινο - Ηώκαινο, συνέβη η έντονη λεπίωση όλων των ενοτήτων κυρίως προς τα ΝΔ, αλλά και η τοποθέτηση των οφιολίθων της Αλμωπίας πάνω στα Άνω Κρητιδικά ανθρακικά ιζήματα του δυτικού Πάικου, με αντιθετική κίνηση προς τα ΒΑ ($D_{4(c)}$). Η τελική κατάρρευση του ορογενούς και των καλυμμάτων του Πάικου συνέβη κατά το Ολιγόκαινο - Μειόκαινο, συνδεδεμένη με κανονικά ρήγματα μικρής γωνίας κλίσης και κύρια κινηματική προς τα ΝΔ ($D_{5(e)}$). Μετά το Μειόκαινο, λαμβάνει χώρα η νεοτεκτονική δράση σε εφελκυστικό έως διεφελκυστικό πεδίο τάσης, συνδεδεμένη με το σχηματισμό των Νεογενών και Τεταρτογενών λεκανών και τη λειτουργία μεγάλων ρηγμάτων όπως αυτό της Αριδαίας ($D_{6(e)}$).

ΛΕΞΕΙΣ-ΚΛΕΙΔΙΑ: Εσωτερικές Ελληνίδες, ζώνη Αξιού, Πάικο, κινηματική, παραμόρφωση, συμπίεση, έκταση

ABSTRACT

GEOLOGICAL STRUCTURE AND KINEMATICS OF DEFORMATION OF PAIKON MASSIF (CENTRAL MACEDONIA, GREECE). A NEW APPROACH

Katrivanos E., Kiliass A. and Mountrakis D.

Department of Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 546 21, Thessaloniki, ekatriva@geo.auth.gr

Paikon massif is placed geotectonically in Axios zone (Internal Hellenides) and consists of intercalations of carbonate rocks with schists and phyllites, as well as volcanoclastic rocks, undergone polyphase deformation and metamorphism. Six main deformational events are distinguished here ($D_{1(c)}$ - $D_{6(e)}$). Deformation starts in Middle to Late Jurassic times and is associated with ophiolite obduction, nappe - stacking of Paikon massif and crustal thickening, with a general vergence to the W ($D_{1(c)}$). Metamorphism does not exceed greenschist facies (M_1). About synchronous to this main event, in a narrow belt, HP-LT metamorphism had been developed. Compressional tectonics with the same kinematics continued in Lower Cretaceous, associated with the intense thrusting of both the carbonate and volcanoclastic rocks of Upper Jurassic - Lower Cretaceous times ($D_{2(c)}$), as well as retrogressive metamorphism (M_2). Between those two main compressional events ($D_{1(c)}$ - $D_{2(c)}$), a possible extensional event occurs, associated with the deposition of Lower Cretaceous clastic and carbonate sediments on top of the obducted ophiolites. The first main extensional event takes place in Upper Cretaceous time, correlated with basin formation and sedimentation of shallow - water limestones and flysch - like sediments ($D_{3(e)}$). During Paleocene to Eocene times, $D_{4(c)}$ created the intense imbrication of all tectonic units to the SW, as well as the tectonic emplacement of Almopias ophiolite unit upon the Upper Cretaceous limestones to the NE, as a back-thrust. The final orogenic collapse of the nappe pile of Paikon massif happens in Oligocene to Miocene times, associated with brittle low - angle normal faults, mainly to the SW ($D_{5(e)}$). In Miocene to recent times, $D_{6(e)}$ created brittle high - angle normal faults and strike - slip faults (Aridea fault) in an extensional to transtensional stress regime, associated with basin formation.

KEYWORDS: Internal Hellenides, Axios zone, Paikon massif, kinematics, deformation, compression, extension

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι αντικρουόμενες μέχρι σήμερα απόψεις σχετικά με την τεκτονική εξέλιξη και τη γεωτεκτονική θέση της πολύπλοκης, γεωλογικά, ορεινής μάζας του Πάικου στη Βόρεια Ελλάδα (Mercier 1966, Ferriere & Stais 1994, Ricou & Godfriaux 1995, Brown & Robertson 2003), μας οδήγησαν στη μελέτη, εκ νέου, της γεωλογικής της δομής, με έμφαση στην ιστορία και την εξέλιξη της παραμόρφωσης από το Ιουρασικό μέχρι σήμερα. Στην παρούσα μελέτη, δίνουμε νέα στοιχεία και επιχειρούμε μια νέα προσέγγιση στο πρόβλημα της τεκτονικής ιστορίας της μάζας του Πάικου.

Χρησιμοποιήθηκαν η υπαίθρια χαρτογράφηση και η μελέτη των επαφών μεταξύ των γεωλογικών ενότητων, καθώς και λεπτομερείς τεκτονικές έρευνες σε συνδυασμό με όλα τα διαθέσιμα γεωχρονολογικά και στρωματογραφικά δεδομένα. Για την ανάλυση της γεωμετρίας, αλλά και της κινηματικής της παραμόρφωσης έγινε χρήση κριτηρίων διάτμησης, όπως υφές S-C, ταινίες διάτμησης, ασύμμετρα boudins, σ- και δ-κλάστες κτλ. (Simpson & Schmid 1983, Hanmer & Passchier 1991).

2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ

Τα πρώτα αξιολογικά γεωλογικά δεδομένα για την ορεινή μάζα του Πάικου προέρχονται από το Mercier (1966), ο οποίος διέκρινε την ενιαία ζώνη Αξιού σε τρεις επί μέρους ζώνες, τη ζ. Αλμωπίας στα δυτικά, τη ζ. Πάικου ενδιάμεσα και τη ζ. Παιονίας στα ανατολικά. Σύμφωνα με τη διάκριση αυτή, στη ζώνη Πάικου ανήκουν γεωτεκτονικά οι ορεινές μάζες του Πάικου, της Τζένας και του Πινόβου.

Η κυρίαρχη αντίληψη σήμερα για την ορεινή μάζα του Πάικου είναι ότι αποτελεί Ιουρασικό νησιωτικό τόξο, με έντονη ηφαιστειακή δράση όξινων κυρίως ηφαιστειακών εκρήξεων, οι οποίες προμήθευσαν το πυροκλαστικό υλικό στις βυθισμένες πλευρές του τόξου (Mercier et al. 1975). Οι Ferriere & Stais (1994) διαχωρίζουν μία περιθωριακή θάλασσα στα ανατολικά της μάζας του Πάικου (οφιόλιθοι Γευγελής), από μία ωκεάνια λεκάνη στα δυτικά (οφιόλιθοι Αλμωπίας). Ακόμη, οι Bebieen et al. (1994) προσδιορίζουν διαφορετική γεωχημεία των ηφαιστειακών υλικών στο δυτικό και ανατολικό Πάικο.

Μία εντελώς διαφορετική αντίληψη θεωρεί την ορεινή μάζα του Πάικου ως Τριτογενές πολλαπλό τεκτονικό παράθυρο κάτω από τα επωθημένα τμήματα των οφιολίθων της ζ. Αξιού αλλά και κάτω από το τεκτονικό κάλυμμα των μεταμορφωμένων πετρωμάτων της Πελαγονικής ζώνης (Godfriaux & Ricou 1991). Σύμφωνα με την αντίληψη αυτή, η ορεινή μάζα της Τζένας αποτελεί Τριτογενές μεταμορφικό κάλυμμα που προέρχεται από την Ελληνική Ενδοχώρα και τοποθετείται τόσο πάνω στους οφιόλιθους όσο και στα πετρώματα του τεκτονικού παράθυρου του Πάικου (Ricou & Godfriaux 1991). Οι κατώτερες ενότητες του Πάικου συσχετίζονται με την ανθρακική ενότητα του Ολύμπου - Όσσας ενώ τα υπερκείμενα επωθημένα ηφαιστειακά υλικά με τους μεταβασάλτες των Αμπελακίων. Το κάλυμμα της Τζένας μαζί με αυτά της Θεσσαλονίκης, του Καταφυγίου και του Πέτερνικ αποτελούν υλικό της Ροδόπης που ολίσθησε εντός της ολισθο-

στρωμικής λεκάνης του Αξιού κατά το Κρητιδικό (Ricou & Godfriaux 1995).

3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΝΟΤΗΤΩΝ

Σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία σχετικά με την ορεινή μάζα του Πάικου (Mercier 1966, Godfriaux & Ricou 1991, Brown & Robertson 2003), αλλά και τις δικές μας παρατηρήσεις, η ορεινή μάζα του Πάικου αποτελείται από τους παρακάτω σχηματισμούς (από τους ανώτερους τεκτονικά ορίζοντες προς τους κατώτερους) (Σχ. 1 & Σχ. 3):

3.1 Οφιόλιθοι Γευγελής - Αλμωπίας

Στο δυτικό περιθώριο της μάζας του Πάικου οι οφιόλιθοι της Αλμωπίας τοποθετούνται με τεκτονική επαφή πάνω στο Μαιστρίχτιο φλύσχη της Τσούκας και κατά θέσεις απ' ευθείας πάνω στον Α. Κρητιδικό ανθρακικό σχηματισμό του Θεοδωράκι (Σχ. 1 & Σχ. 2). Πρόκειται για σερπεντινίτες, δολερίτες και βασικές λάβες, τμήμα μιας οφιολιθικής ακολουθίας Α. Ιουρασικής ηλικίας (Mercier & Vergely 1984).

Στο ανατολικό περιθώριο της μάζας, οι οφιόλιθοι της Γευγελής τοποθετούνται επίσης τεκτονικά πάνω στον Α. Ιουρασικό - Κ. Κρητιδικό ανθρακικό σχηματισμό Γρίβας - Κρώμνης (Σχ. 1 & Σχ. 2). Κοντά στην επαφή επικρατούν οι γάββροι, ενώ προοδευτικά προς τα ανατολικά μεταβαίνουν στους ανώτερους ορίζοντες της οφιολιθικής ακολουθίας, δηλ. σε δολερίτες, διαβάσες και μαξιλαροειδείς αποθέσεις, ηλικίας Α. Ιουρασικού. Εντός της σειράς αυτής βρίσκονται ο γρανίτης του Φανού και οι μιγματίτες της Πηγής, ηλικίας Α. Ιουρασικού (Μαυρίδης et al. 1982).

Και στις δύο οφιολιθικές ακολουθίες, συμπτωχωμένα μέσα στο οφιολιθικό υλικό εμφανίζονται ωκεάνια ραδιολαριτικά - κερατολιθικά ιζήματα.

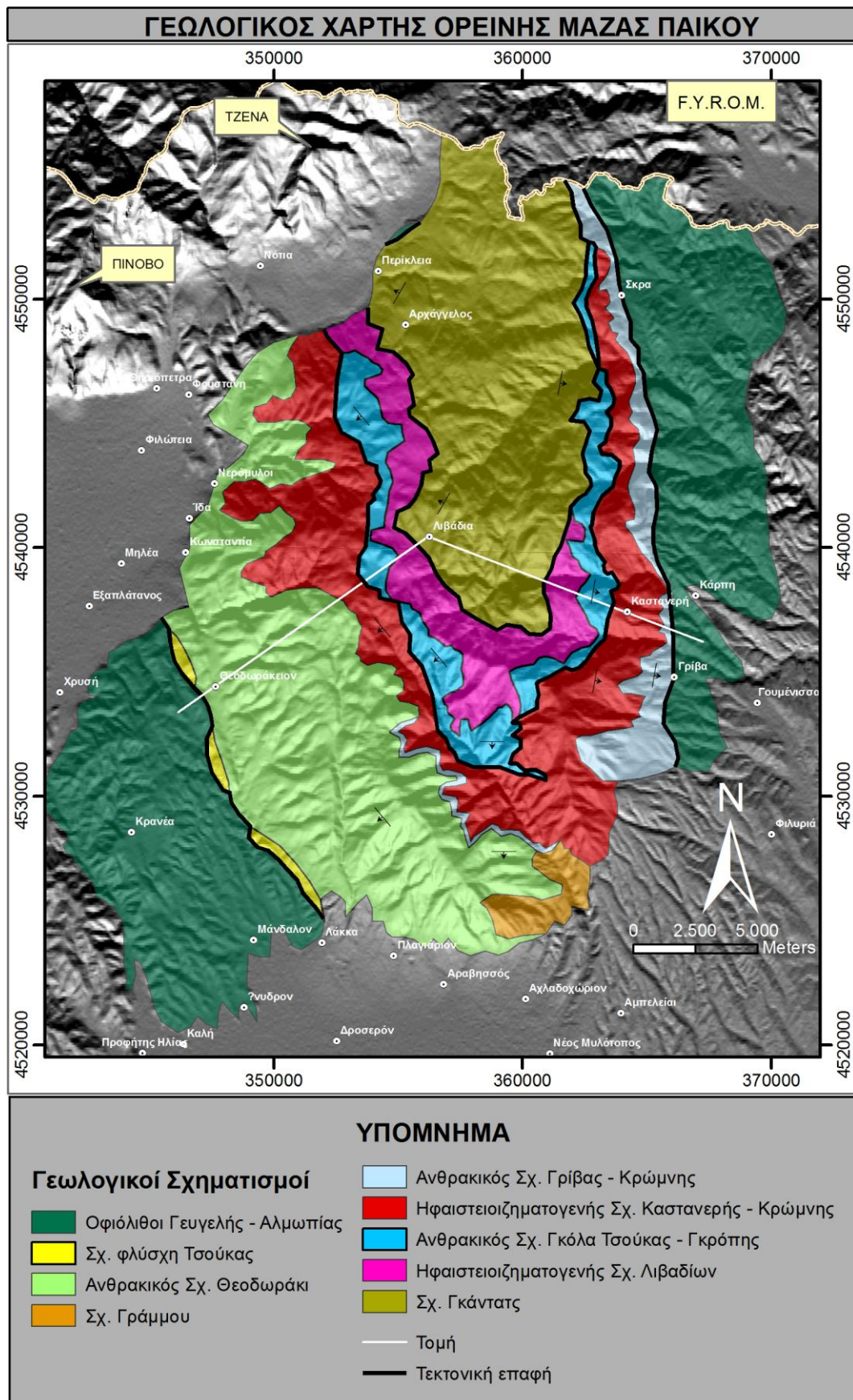
3.2 Σχηματισμός φλύσχη Τσούκας

Πρόκειται για εναλλαγές ψαμμιτών με αργιλικά πετρώματα, ασβεστοψαμμίτες και αργιλικούς σχίστες, που στην ύπαιθρο δίνουν μια σαφή εικόνα σειράς φλύσχη. Συχνά, παρεμβάλλονται εντός της σειράς ολισθόλιθοι ανθρακικών πετρωμάτων (Σχ. 2 & Σχ. 3). Η σειρά αυτή είναι ισχυρά τεκτονισμένη και τα τεκτονικά λείπια που σχηματίζονται φέρνουν το υλικό του φλύσχη σε συνεχείς εναλλαγές με τα υποκείμενα ανθρακικά πετρώματα του Α. Κρητιδικού.

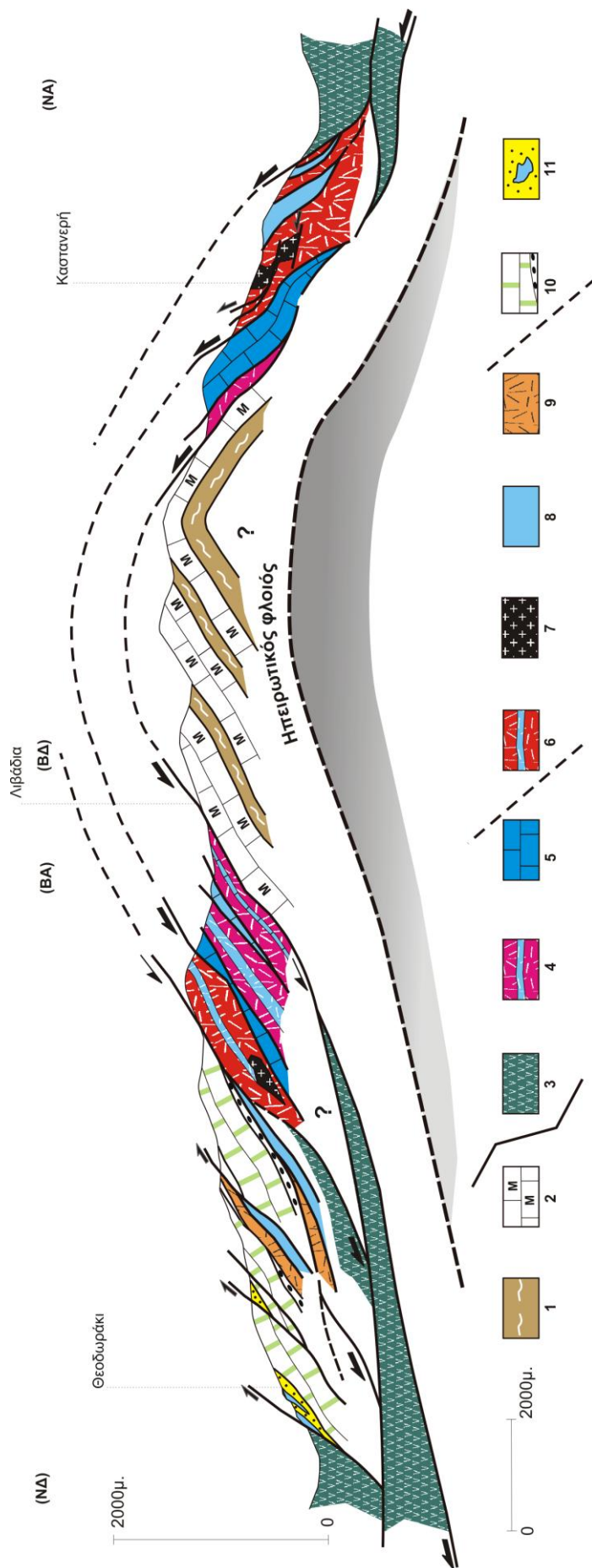
Ο σχηματισμός του φλύσχη της Τσούκας θεωρείται Μαιστρίχτιας ηλικίας (Brown & Robertson 2003).

3.3 Ανθρακικός Σχηματισμός Θεοδωράκι

Πρόκειται για ανθρακικά κυρίως πετρώματα που αποτέθηκαν ασύμφωνα στα υποκείμενα με την επίκλυση του Κενομανίου. Η σειρά ξεκινά κυρίως με δολομίτες, ενώ στη συνέχεια μεταβαίνει σε νηριτικούς ασβεστόλιθους και λιγοστές εναλλαγές με ψαμμίτες και κροκαλοπαγή. Στους ανώτερους ορίζοντες επικρατούν πελαγικοί ασβεστόλιθοι, με τις συνθήκες ιζηματογένεσης να βαθαίνουν και να παραμένουν έτσι μέχρι την απόθεση του φλύσχη της Τσούκας.



Σχήμα 1. Γεωλογικός χάρτης της ορεινής μάζας του Πάικου, τροποποιημένος, από Μαυρίδης et al. 1982, Mercier & Vergely 1984, Godfriaux & Ricou 1991, Brown & Robertson 2003, σύμφωνα με τις δικές μας παρατηρήσεις (Σύστημα συντεταγμένων - ΕΓΣΑ87).



Σχήμα 2. Σχηματική γεωλογική τομή που αναπαριστά τη γεωμετρία της γεωλογικής δομής της μάζας του Πάικου.

Επεξήγηση υποσημειώματος

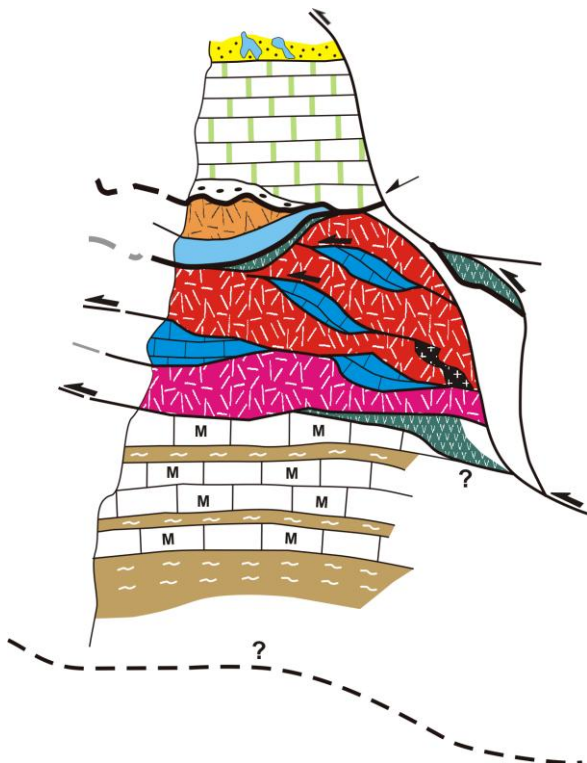
- 1) Μάρμαρα σχηματισμού Γκάντατς, 2) Σχιστόλιθοι σχηματισμού Γκάντατς, 3) Οφιόλιθοι Γευγελής - Αλμωπίας, 4) Οφιόλιθοι Γευγελής - Αλμωπίας με ανθρακικούς ορίζοντες, 5) Ανθρακίος σχηματισμός Γκόλα Τσούκας - Γκρότης, 6) Ηφαιστειοζηματογενής σχηματισμός Καστανερής - Κρώμνης με ανθρακικούς ορίζοντες, 7) Γρανιτικά σώματα, 8) Ανθρακίος σχηματισμός Γρίβας - Κρώμνης, 9) Σχηματισμός φλύσχη Τσούκας με κρακαλοπαγές βάσης, 10) Σχηματισμός Θεοδωράκι με κρακαλοπαγές βάσης, 11) Σχηματισμός φλύσχη Τσούκας με ολισθόλιθους ανθρακικού υλικού.

Η ηλικία της σειράς είναι Α. Κρητιδική, από το Κενομάνιο έως το Μαιστρίχτιο (Mercier & Vergely 1984).

3.4 Σχηματισμός Γράμμου

Πρόκειται για τυπικό σχηματισμό φλύσχη που αποτελείται από μεταψαμμίτες σε εναλλαγές με μεταπηλιτικά πετρώματα, μετακροκαλοπαγή και λίγους ασβεστόλιθους. Χαρακτηριστικά επίσης είναι τα στρώματα του ερυθρού ψαμμίτη της σειράς αυτής, σε εναλλαγές με κλαστικό υλικό ηφαιστειακής προέλευσης.

Ο σχηματισμός αυτός εμφανίζεται μόνο στο νότιο τμήμα του Πάικου, εντός του π. Γράμμου, από τον οποίο πήρε και το όνομά του. Θεωρούμε ότι αλλού καλύπτεται από τα υπερκείμενα ιζήματα της επίκλυσης του Κενομανίου. Η ηλικία του φλύσχη του Γράμμου θεωρείται Κ. Κρητιδική (Brown & Robertson 2003).



Σχήμα 3. Συνοπτική στήλη των τεκτονικών ενοτήτων της ορεινής μάζας του Πάικου (υπόμνημα όπως στο Σχ. 2).

3.5 Ανθρακικός Σχηματισμός Γρίβας-Κρώμνης

Αποτελείται κυρίως από ασβεστολιθικά πετρώματα ανακρυσταλλωμένα, κατά θέσεις δολομιτικά, σε εναλλαγές με φυλλίτες και ασβεστιτικούς και σερικιτικούς σχιστόλιθους. Στους κατώτερους ορίζοντες της σειράς επικρατούν τεφρά μάρμαρα.

Η ηλικία της σειράς θεωρείται ως Α. Ιουρασική - Κ. Κρητιδική, όπως προκύπτει από την εύρεση τρηματοφόρων του Κιμμεριδίου και άλλων απολιθωμάτων Άππιας - Άλβιας ηλικίας (Mercier 1966, Bonneau et al. 1994).

3.6 Ηφαιστειοϊζηματογενής Σχηματισμός Καστανερής-Κρώμνης

Πρόκειται για μία ηφαιστειοϊζηματογενή σειρά που αποτελείται κυρίως από ηφαιστειακά υλικά όξινης σύ-

στασης (λεπτόκοκκοι τόφφοι, ιγκνιμπρίτες, σερικιτικά και χαλαζιακά πορφυροειδή, μεταρυόλιθοι), παρενεστωμένα με κλαστικά υλικά (μετα-αρκόζες, μετακροκαλοπαγή, πυροκλαστικοί ψαμμίτες) και με παρεμβολές ανακρυσταλλωμένων ασβεστόλιθων σε φακούς και ορίζοντες μικρού πάχους.

Στο δυτικό Πάικο, η ηφαιστειοϊζηματογενής αυτή ακολουθία, εκτός των όξινων ηφαιστειακών υλικών (κερατοφύρες), εμπεριέχει και υποθαλάσσια ηφαιστειακά πετρώματα βασικής σύστασης (σπιλίτες και διαβάσες), δημιουργώντας έτσι την υπόνοια για μία χημική διαφοροποίηση μεταξύ δυτικού και ανατολικού Πάικου (Bebien et al. 1994).

Όλα τα ηφαιστειακά υλικά της σειράς είναι ισχυρά μυλονιτωμένα. Η μυλονιτική αυτή υφή είναι ιδιαίτερα εντυπωσιακή στους μεταρυόλιθους (χαλαζιακοί και σερικιτικοί πορφύρες), δίνοντας θέσεις με αξιόπιστους κινηματικούς δείκτες (S-C υφές, σ-κλάστες κτλ.).

Ορυκτολογικά, οι μεταρυόλιθοι αποτελούνται από χαλαζία, λευκό μαρμαρυγία και λεπτομερή σερικήτη και στο μικροσκόπιο είναι ιδιαίτερα εμφανή τα φαινόμενα της δυναμικής ανακρυστάλλωσης του χαλαζία και της σερικιτίωσης του μαρμαρυγία. Οι σπιλίτες αποτελούνται από αλβίτη, χλωρίτη, επίδοτο, σερικήτη, σπιλινόμελανα και ακτινόλιθο ενώ οι κερατοφύρες από αλβίτη, χαλαζία, χλωρίτη, σερικήτη και επίδοτο. Εντός αυτών βρέθηκε το ορυκτό λοσονίτης, που μαζί με άλλα στοιχεία συνηγορεί για μεταμόρφωση υψηλής πίεσης (Baroz et al. 1987).

Εντός της σειράς και κοντά στο χ. Καστανερή στο ανατολικό Πάικο, υπάρχει εμφάνιση ενός γνευσιωμένου γρανιτικού σώματος, με οφθαλμούς χαλαζία και αστρίων, δίνοντας μια τυπική γνευσιακή υφή (Σχ. 2). Ορυκτολογικά, αποτελείται από χαλαζία, καλιούχους άστριους, πλαγιόκλαστα, λευκό μαρμαρυγία και λίγο χλωρίτη, με φαινόμενα περθιτίωσης των κρυστάλλων του ορθόκλαστου που καταμαρτυρούν ορθοπροέλευση. Ανάλογη εμφάνιση γρανιτικού σώματος εντός της σειράς αυτής αναφέρεται και στο δυτικό Πάικο κοντά στο χ. Νερόμυλοι (Δάβη et al. 1988).

Η σχετική ηλικία της σειράς θεωρείται Α. Ιουρασική (Μαυρίδης et al. 1982).

3.7 Ανθρακικός Σχηματισμός Γκόλα Τσούκας - Γκρότης

Αποτελείται κυρίως από λευκότεφρα μάρμαρα, ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους, δολομιτικά μάρμαρα και ασβεστιτικούς σχιστόλιθους. Τα ανθρακικά πετρώματα εμφανίζονται ισχυρά μυλονιτωμένα, ιδιαίτερα κοντά στην επαφή τους με τον υπερκείμενο ηφαιστειοϊζηματογενή σχηματισμό της Καστανερής - Κρώμνης. Ορυκτολογικά, αποτελούνται κυρίως από ασβεστίτη, αλλά περιέχουν και λίγο χαλαζία, λευκό μαρμαρυγία και λεπτομερή σερικήτη. Στο μικροσκόπιο, εμφανή είναι τα φαινόμενα σερικιτίωσης του λευκού μαρμαρυγία και της δυναμικής ανακρυστάλλωσης του ασβεστίτη.

Οι Bonneau et al. (1994) αναφέρουν ότι η σειρά αυτή ξεκινά στη βάση της με κροκαλοπαγές πάχους 3-4 μ. με γρανιτικό - ρυολιτικό υλικό από το σχηματισμό Καστανερής - Κρώμνης και σταδιακά μεταπίπτει στα λευκά ρουδιστοφόρα μάρμαρα, ηλικίας Άππιου - Άλβιου.

Η ηλικία της σειράς θεωρείται πλέον Α. Ιουρασική - Κ. Κρητιδική (Mercier 1966, Bonneau et al. 1994).

3.8 Ηφαιστειοϊζηματογενής Σχηματισμός Λιβαδίων

Πρόκειται για μία ηφαιστειοϊζηματογενή σειρά ηλικίας Μ. - Α. Ιουρασικού (Μαυρίδης et al. 1982), που αποτελείται από χλωριτικούς σχιστόλιθους, κρυσταλλικούς ασβεστόλιθους, χαλαζιακούς σχιστόλιθους, ασβεστιτικούς σχιστόλιθους, σε εναλλαγές με ηφαιστειακό υλικό, όπως τόφφους, μεταρυόλιθους, σερικιτιωμένα πορφυροειδή και μεταβασίτες.

3.9 Σχηματισμός Γκάντατς

Αποτελείται από εναλλαγές ασβεστιτικών, χλωριτικών και επιδοιτικών σχιστολίθων με λευκά μάρμαρα και σιπολίνες (Σχ. 2 & Σχ. 3). Ο σχηματισμός αυτός έχει πάρει την ονομασία του από την ομώνυμη κορυφή και θεωρείται ηλικίας Τριαδικού-Κ. Ιουρασικού (Mercier 1966, Μαυρίδης et al. 1982).

4 ΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Το σύνολο των αλπικών τεκτονικών ενοτήτων που περιγράφηκαν παραπάνω, δέχτηκε από το Α. Ιουρασικό μέχρι σήμερα μία πολυφασική παραμόρφωση και μεταμόρφωση ($D_{1(c)}$ - $D_{6(e)}$). Στις φάσεις αυτές εναλλάσσεται η βράχυνση (shortening) με την έκταση (extension) και σταδιακά οι συνθήκες της παραμόρφωσης μεταπίπτουν από πλαστικές (ductile) σε θραυστιγενείς (brittle). Οι συμπίεστικές φάσεις ($D_{(c)}$ - compression) σχετίζονται με τη γενική σύγκλιση των λιθοσφαιρικών πλακών και το κλείσιμο του ωκεανού της Τηθύος, ενώ οι εφελκυστικές ($D_{(e)}$ - extension) με την κατάρρευση του ορογενούς λόγω της πάχυνσης του φλοιού και της ισοστατικής του επαναφοράς (Πίν. 1).

4.1 Φάση $D_{1(c)}$

Οι δομές της πρώτης παραμορφωτικής φάσης $D_{1(c)}$ είναι διαμπερείς και πλαστικές και πλήττουν τις κατώτερες τεκτονικές ενότητες της μάζας του Πάικου, ηλικίας Α. Ιουρασικού και παλιότερα.

Έτσι, διακρίνεται μία διαμπερή συμμεταμορφική σχιστότητα (S_1) παράλληλα στο αξονικό επίπεδο μίας πολύ καλά διατηρημένης κατά θέσεις ισοκλινούς πτύχωσης (F_1) που πτυχώνει μία προγενέστερη σχιστότητα S_0 . Η ισοκλινή αυτή πτύχωση δεν έχει σταθερή αξονική διεύθυνση. Συνήθως, λόγω περιστροφής παρατηρείται παράλληλα έως υποπαράλληλα στην οрукτολογική γράμμωση έκτασης (L_1) που αναπτύσσεται με διεύθυνση Α-Δ έως ΒΑ-ΝΔ. Η κινηματική ανάλυση φανέρωσε κύρια φορά κίνησης προς τα Δ-ΝΔ, κατά τη διάρκεια της φάσης αυτής. Η οрукτολογική γράμμωση έκτασης (L_1) προσδιορίζεται από την παράλληλη ανάπτυξη οрукτών όπως χαλαζίας, λευκός μαρμαρυγίας και χλωρίτης. Οι συνθήκες μεταμόρφωσης της φάσης $D_{1(c)}$ δεν ξεπερνούν την πρασινοσχιστολιθική φάση (M_1).

Οι Baroz et al. (1987) αναφέρουν μία μεταμόρφωση υψηλής πίεσης και χαμηλής θερμοκρασίας (HP-LT) Α. Ιουρασικής ηλικίας, που περιορίζεται στους κατώτερους τεκτονικούς ορίζοντες της μάζας και στα σπιλι-

τικά πετρώματα της ηφαιστειοϊζηματογενούς σειράς Καστανερής - Κρώμνης, χωρίς περαιτέρω ερμηνεία.

Θεωρούμε τη φάση $D_{1(c)}$ ως μία συμπίεστική φάση που συνδέεται με την τεκτονική τοποθέτηση των οφιολίθων της ζ. Αξίου από Α προς Δ, κατά το Α. Ιουρασικό, τη συσσώρευση των καλυμμάτων της μάζας του Πάικου και τη γενική πάχυνση του φλοιού (Σχ. 2).

4.2 Φάση $D_{2(c)}$

Οι δομές της $D_{1(c)}$ επηρεάζονται από μία μεταγενέστερη, πλην όμως συνέχεια της πρώτης, παραμορφωτική φάση $D_{2(c)}$.

Έτσι, ασύμμετρες κλειστές ή/και ανοιχτές πτυχές (F_2) επαναπτυχώνουν τόσο τη σχιστότητα S_1 όσο και την ισοκλινή πτύχωση F_1 , δημιουργώντας μία νέα σχιστότητα (S_2) παράλληλα στα αξονικά επίπεδα της F_2 . Οι δύο σχιστότητες S_1 και S_2 είναι παράλληλες μεταξύ τους, όπως επίσης παράλληλες μεταξύ τους είναι και οι αξονικές διευθύνσεις των δύο πτυχώσεων F_1 και F_2 . Στην τυπική θέση κοντά στο χ. Λιβάδια, τα φαινόμενα επαναπτύχωσης των σιπολινών και ασβεστιτικών σχιστολίθων είναι εντυπωσιακά και φανερώνουν τη συνέχεια και την εξέλιξη της παραμόρφωσης (από τη $D_{1(c)}$ στη $D_{2(c)}$). Κατά θέσεις και παράλληλα στο αξονικό επίπεδο της F_2 , λόγω της αντίθεσης στο ιξώδες του υλικού που πτυχώνεται (εναλλαγές χλωριτικών σχιστολίθων με ανθρακικούς ορίζοντες), αναπτύσσονται δομές mullions.

Η σχιστότητα S_2 εμφανίζεται σε όλους τους σχηματισμούς της μάζας του Πάικου ηλικίας Κ. Κρητιδικού και παλιότερα και συνδέεται με μία πολύ καλά ανεπτυγμένη οрукτολογική γράμμωση (L_2) γενικής διεύθυνσης Δ-ΝΔ (210° - 260°), που είναι η κύρια γράμμωση που αναγνωρίζεται στο Πάικο και έχει επηρεάσει και αποτυπωθεί πάνω σε όλες τις προηγούμενες δομές. Οι συνθήκες μεταμόρφωσης της φάσης αυτής κυμαίνονται στην κατώτερη πρασινοσχιστολιθική φάση (M_2) και αποτελούν ανάδρομη μεταμόρφωση στη M_1 . Μετατροπές όπως από βιοτίτη σε χλωρίτη και από αμφιβόλους σε ακτινόλιθο, καθώς επίσης και η σερικιτίωση του λευκού μαρμαρυγία καταδεικνύουν τον ανάδρομο χαρακτήρα της M_2 .

Θεωρούμε τη φάση $D_{2(c)}$ ότι αποτελεί συνέχεια της $D_{1(c)}$ και συνεπώς συνδέεται με τη συνέχιση της διαδικασίας πάχυνσης του φλοιού και της συσσώρευσης των καλυμμάτων του Πάικου. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη λεπίωση των Κ. Κρητιδικών ανθρακικών σχηματισμών μαζί με τις ηφαιστειοϊζηματογενείς σειρές του Α. Ιουρασικού (Σχ. 2 & Σχ. 3).

Μεταξύ αυτών των δύο κύριων συμπίεστικών φάσεων ($D_{1(c)}$ - $D_{2(c)}$), παρεμβάλλεται ένα πιθανό εφελκυστικό γεγονός που σχετίζεται με την απόθεση των κλαστικών και ανθρακικών ιζημάτων Α. Ιουρασικού - Κ. Κρητιδικού κυρίως πάνω στους επωθημένους οφιόλιθους και στα συνοδά ηφαιστειοκλαστικά ιζήματα.

4.3 Φάση $D_{3(e)}$

Η πρώτη κύρια εφελκυστική φάση λαμβάνει χώρα στο Α. Κρητιδικό και συνδέεται με το σχηματισμό λεκανών, την ιζηματογένεση νηριτικών ανθρακικών ιζημάτων, κλαστικών υλικών και φλύσχη από το Κενομάριο έως το Μαιστρίχτιο ($D_{3(e)}$). Θεωρούμε ότι με τη φά-

ση αυτή έγινε η πρώτη αποκάλυψη και εκταφή του ορογενούς.

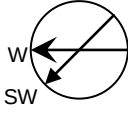
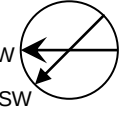
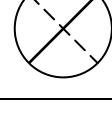
Οι δομές της φάσης $D_{3(e)}$ χαρακτηρίζονται από διακριτές -κατά θέσεις- μυλονιτικές ζώνες διάτμησης (Z_3) που συνδέονται με μία μυλονιτική σχιστότητα (S_3) και μία οрукτολογική γράμμωση έκτασης (L_3) με σταθερή διεύθυνση ΝΝΔ-ΒΒΑ. Η κύρια φορά της διάτμησης της φάσης αυτής είναι προς τα ΝΝΔ ($200^\circ - 210^\circ$), τόσο στα πετρώματα του δυτικού όσο και του ανατολικού Πάικου, ενώ πιο σπάνια εμφανίζεται και η αντίθετη φορά προς τα ΒΒΑ. Οι δομές $D_{3(e)}$ έχουν μια ιδιαίτερα σταθερή γεωμετρία και επηρεάζουν τις προγενέστερες διαμπερείς δομές $D_{1(c)}$ και $D_{2(c)}$. Μεταμόρφωση γενικής κλίμακας δεν έχουμε στη φάση αυτή παρά μόνο εντός των ζωνών διάτμησης με ανακρυσταλλώσεις χαλαζία και σερικιτίσεις του λευκού μαρμαρυγία.

4.4 Φάση $D_{4(c)}$

Οι κύριες δομές της Τριτογενούς συμπίεστικής τεκτονικής είναι πτυχές ανοιχτές γωνιώδεις (F_4), που συνδέονται με ανάστροφα ρήγματα (rFT_4), γενικής διεύθυνσης ΝΔ-ΒΑ και με κύρια φορά προς τα ΝΔ. Πρόκειται δηλαδή για τη δημιουργία μίας ζώνης πτυχώσεων - επιπτεύσεων, που λειτουργεί από το Παλαιόκαινο έως το Ηώκαινο και η οποία λειπώνει το σύνολο των αλπικών σχηματισμών της μάζας του Πάικου. Στο ανατολικό περιθώριο της μάζας, τα τεκτονικά λείπια δείχνουν μία κίνηση προς τα ΝΔ, ενώ στο δυτικό Πάικο η λείπιση είναι αντιθετική προς τα ΒΑ (Mercier & Vergely 2001, Brown & Robertson 2003).

Η αξονική διεύθυνση των πτυχών αυτών είναι ΝΑ-ΒΔ, δηλαδή κάθετη στη διεύθυνση της κίνησης, χωρίς περιστροφές, κάτι που φανερώνει ότι οι συνθήκες της

Πίνακας 1. Συνοπτική παρουσίαση των κύριων παραμορφωτικών φάσεων που έλαβαν χώρα στην ορεινή μάζα του Πάικου ($D_{(c)}$: συμπίεστική φάση, $D_{(e)}$: εφελκυστική φάση).

ΦΑΣΗ (D)	ΗΛΙΚΙΑ	ΠΕΔΙΟ ΤΑΣΕΩΝ & ΣΥΝΘΗΚΕΣ	ΚΙΝΗΜΑΤΙΚΗ	ΔΟΜΕΣ	ΣΧΕΤΙΚΑ ΓΕΓΟΝΟΤΑ	ΜΕΤΑ- ΜΟΡΦΩΣΗ
$D_{1(c)}$	ΑΝΩ ΙΟΥΡΑΣΙΚΟ	ΣΥΜΠΙΕΣΗ - ΠΛΑΣΤΙΚΗ		-Διαμπερές και συνμεταμορφική σχιστότητα (S_1) -Οрукτολογική γράμμωση έκτασης (L_1) -Ισοκλινής πτύχωση (F_1)	-Τεκτονική τοποθέτηση οφιολίθων -Προοδευτική συσσώρευση καλυμμάτων Πάικου -Πάχυνση φλοιού	M_1 : πρασινοχι- στολιτική
$D_{2(c)}$	ΚΑΤΩ ΚΡΗΤΙΔΙΚΟ	ΣΥΜΠΙΕΣΗ - ΠΛΑΣΤΙΚΗ		-Σχιστότητα (S_2) παράλληλη στην S_1 και στα Α.Ε. της F_2 -Ασύμμετρες κλειστές πτυχές (F_2) που επαναπτυχύνουν την S_1	-Λείπιση των ανθρακικών εντός του ηφαιστειοκλαστικού υλικού -Διπλάσιασμός της σειράς -Συνεχής συσσώρευση καλυμμάτων	M_2 : ανάδρομη στη M_1 (Bt→Chl) (Am→Act)
$D_{3(e)}$	ΑΝΩ ΚΡΗΤΙΔΙΚΟ	ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΣ - ΠΛΑΣΤΙΚΗ		-Μυλονιτικές ζώνες διάτμησης (Z_3) -Σχιστότητα μυλονιτική (S_3) -Οрукτολογική γράμμωση έκτασης (L_3)	-Σχηματισμός λεκανών -Ιζηματογένεση επικλυσιγενών ανθρακικών και ιζημάτων φλύσχη -Πρώτη αποκάλυψη και εκταφή του ορογενούς	Ανακρυστάλ- λωση Qtz & σερικιτίωση wrt
$D_{4(c)}$	Παλαιόκαινο - Ηώκαινο	ΣΥΜΠΙΕΣΗ - ΘΡΑΥΣΙΓΕΝΗΣ	NE back-thrust 	-Ανάστροφα ρήγματα (rFT_4) μαζί με πτυχές (F_4) σε μία ζώνη πτυχώσεων - επιπτεύσεων	-Έντονη λείπιση όλων των ενότητων -Τοποθέτηση οφιολίθων Αλμωπίας πάνω στο δυτικό περιθώριο της μάζας του Πάικου με αντιθετική επίπτευση (back-thrust)	
$D_{5(e)}$	Ολιγόκαινο - Μειόκαινο	ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΣ - ΘΡΑΥΣΙΓΕΝΗΣ		-Κανονικά ρήγματα μικρής γωνίας κλίσης (FT_5)	-Τελική κατάρρευση του ορογενούς και των καλυμμάτων -Τεκτονική λείπτυνση και αποκάλυψη των Εξωτ. Ελληνίδων αλλού (π.χ. Όλυμπος)	
$D_{6(e)}$	Μειόκαινο - σήμερα	ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΣ - ΘΡΑΥΣΙΓΕΝΗΣ		-Κανονικά ρήγματα μεγάλης γωνίας κλίσης και ρήγματα οριζόντιας μετατόπισης (FT_6)	-Σχηματισμός Νεογενών - Τεταρτογενών λεκανών -Λειτουργία τεκτονικής γραμμής Αριδαίας	

παραμόρφωσης της φάσης αυτής είναι ημιθραυσίγενείς έως θραυσίγενείς.

Θεωρούμε ότι η τελική τοποθέτηση των οφιολίθων της Αλμωπίας πάνω στα Α. Κρητιδικά ανθρακικά ιζήματα Θεοδωράκι συνέβη με αυτή τη φάση ως μία μεγάλη αντιθετική εφίππευση προς τα ΒΑ (back-thrust) (Σχ. 2).

4.5 Φάση D_{5(e)}

Η τελική κατάρρευση του ορογενούς και των καλυμμάτων του Πάικου συνέβη κατά το Ολιγόκαινο - Μειόκαινο, συνδεδεμένη με κανονικά ρήγματα μικρής γωνίας κλίσης (FT_{5(e)}) και κύρια κινηματική προς τα ΝΔ (D_{5(e)}).

Η παραμόρφωση συμβαίνει σε ένα εκτατικό θραυσίγενές περιβάλλον και συνδέεται με τη γενική τεκτονική απολέπτυνση του φλοιού, με την τελική αποκάλυψη των βαθύτερων οριζόντων της σειράς του Πάικου (Κατριβάνος et al. 2001), καθώς και με την αποκάλυψη των Εξωτερικών Ελληνίδων, στην περιοχή του Ολύμπου - Όσσας (Kiliass 1995).

4.6 Φάση D_{6(e)}

Μετά το Μειόκαινο λαμβάνει χώρα η νεοτεκτονική δράση σε εφελκυστικό έως διεφελκυστικό (transtensional) πεδίο τάσης, συνδεδεμένη με το σχηματισμό των Νεογενών και Τεταρτογενών λεκανών (D_{6(e)}). Το τελικό αυτό στάδιο παραμόρφωσης του ορογενούς περιλαμβάνει κανονικά ρήγματα μεγάλης γωνίας κλίσης (FT₆) καθώς και ρήγματα οριζόντιας μετατόπισης, όπως η μεγάλη τεκτονική γραμμή της Αριδαίας διεύθυνσης ΒΑ-ΝΔ, με κλίση προς τα ΝΑ, που θεωρείται ότι λειτούργησε πρώτα ως ρήγμα οριζόντιας μετατόπισης και αργότερα στο Τεταρτογενές ως κανονικό (Pavlidis et al. 1990).

Στο χώρο της περιοχής μελέτης, η ρηξιγενής αυτή γραμμή διαχωρίζει την οροσειρά της Τζένας - Πινόβου από την ορεινή μάζα του Πάικου, διακόπτοντας τη συνέχεια των τεκτονικών ενότητων και δημιουργώντας το βύθισμα Νότιας – Περικλείας (Σχ. 1).

5 ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ορεινή μάζα του Πάικου βρίσκεται σε μία θέση με ιδιαίτερη γεωτεκτονική σημασία, στον πυρήνα της ζ. Αξιού, στον ενδιάμεσο χώρο των Εσωτερικών Ελληνίδων μεταξύ της Πελαγονικής και Σερβομακεδονικής μάζας. Ακόμη, τοποθετείται γεωτεκτονικά μεταξύ του τεκτονικού «παράθυρου» του Ολύμπου (Schermer et al. 1990, Kiliass 1995) και του τεκτονικού «παράθυρου» του Παγγαίου (Dinter & Royden 1993, Kiliass et al. 1999, Brun & Sokoutis 2007). Δεν είναι λοιπόν τυχαίο που ο γεωτεκτονικός χαρακτήρας της ορεινής μάζας του Πάικου αποτελούσε ανέκαθεν αντικείμενο προβληματισμού και διαφωνίας μεταξύ των ερευνητών, με πλήθος ερωτημάτων να έχουν μείνει αναπάντητα.

- Ποια η φορά της τοποθέτησης των οφιολίθων που βρίσκονται εκατέρωθεν της μάζας του Πάικου και πότε αυτή έγινε; Πόσες ωκεάνιες λεκάνες λειτούργησαν εντός της ζ. Αξιού;

- Είναι η ορεινή μάζα του Πάικου μία ενιαία και αδιαίρετη τεκτονική και στρωματογραφική οντότητα, ή

πρόκειται για δύο διακριτά τεκτονικά πεδία (terrane); Μήπως πρόκειται για ένα δυτικό και ένα ανατολικό terrane με διαφορετική γεωχημεία και γεωλογική ιστορία;

- Έχει υποστεί η ορεινή μάζα του Πάικου την πρώτη ορογενετική φάση των Εσωτερικών Ελληνίδων του Α. Ιουρασικού - Κ. Κρητιδικού ή μήπως η ιστορία της παραμόρφωσης ξεκινά μετά το Α. Κρητιδικό;

- Πρόκειται για σχετικά αυτόχθονη σειρά με χαρακτηριστικές παρόμοιους της Πελαγονικής ή ακόμη και των Εξωτερικών Ελληνίδων, ή για αλλόχθονα καλύμματα που προέρχονται από τη Σερβομακεδονική και Ροδοτική ενδοχώρα;

Με την παρούσα εργασία, έγινε προσπάθεια να διερευνηθούν κάποια από αυτά τα ερωτήματα, με οδηγό την ιστορία και την εξέλιξη της παραμόρφωσης των πετρωμάτων της περιοχής μελέτης.

Η ύπαρξη μίας πρώτης ορογενετικής φάσης στο χώρο των Εσωτερικών Ελληνίδων κατά το Α. Ιουρασικό είναι ευρέως αποδεκτή από τους ερευνητές. Στην εργασία αυτή, η πρώτη συμπίεστική παραμορφωτική φάση D_{1(c)} του Α. Ιουρασικού θεωρείται, μεταξύ άλλων, υπεύθυνη για την τεκτονική τοποθέτηση των οφιολίθων πάνω στο αλπικό υπόβαθρο του Πάικου, καθώς και την έντονη παραμόρφωση και εσωτερική λεπίωση της μάζας του Πάικου.

Η πρωταρχική τοποθέτηση των οφιολίθων έγινε απ' ευθείας πάνω στα Τριαδικά μάρμαρα του Πάικου, αλλά και πάνω στα ηφαιστειοκλαστικά υλικά του Ιουρασικού, με τα οποία εμφανίζονται να κινήθηκαν σχεδόν ταυτόχρονα με φορά προς τα Δ, ερμηνεία που συμφωνεί με την τεκτονική τοποθέτηση των οφιολίθων πάνω στα Τριαδικά μάρμαρα της Πελαγονικής, δυτικότερα (Kiliass et al. 2010). Η τεκτονική τοποθέτηση των οφιολίθων της Αλμωπίας πάνω στα Α. Κρητιδικά ανθρακικά ιζήματα του δυτικού Πάικου είναι μεταγενέστερη και συνδέεται με την Τριτογενή φάση συμπίεσης D_{4(c)}. Έτσι, θεωρούμε ότι οι οφιολίθοι της Αλμωπίας είχαν ήδη τοποθετηθεί τεκτονικά πάνω στο ηπειρωτικό τέμαχος του Πάικου πριν το Α. Κρητιδικό (D_{1(c)} - D_{2(c)}), προερχόμενοι από τα ανατολικά, δηλαδή από τον ωκεάνιο χώρο που βρίσκονται τώρα οι οφιοίλιθοι Γευγελής. Μετά το Α. Κρητιδικό, επωθούνται εκ νέου προς τα δυτικά πάνω στην Πελαγονική και ανατολικά με αντιθετική κίνηση πάνω στο Πάικο (σύμφωνα με τους Brown & Robertson 1994). Μία Τριτογενής τεκτονική τοποθέτηση των οφιολίθων με φορά από Α προς τα Δ πάνω από το Πάικο (Godfriaux & Ricou 1991), θα πρέπει να αποκλειστεί και άρα το Πάικο δεν είναι Τριτογενές τεκτονικό «παράθυρο». Αφήνουμε ανοιχτό το ενδεχόμενο να πρόκειται για τεκτονικό «παράθυρο» παλαιότερης ηλικίας και πιθανότατα με υλικό της Πελαγονικής μάζας.

Από τα δεδομένα της εργασίας υπαίθρου και την τεκτονική ανάλυση προκύπτει η ταύτιση των ανθρακικών σχηματισμών της Γκόλα Τσούκας και της Γκρόπης (σύμφωνα και με τους Godfriaux & Ricou 1991), καθώς και των ανθρακικών σχηματισμών της Γρίβας και της Κρώμνης, που τοποθετούνται αρχικά πάνω στα επωθημένα οφιολιθικά σώματα και στις ηφαιστειοϊζηματογενείς σειρές. Τα ανθρακικά αυτά υλικά λεπιώνονται μαζί με τις ηφαιστειοϊζηματογενείς σειρές στο Κ. Κρητιδικό (D_{2(c)}), τόσο στο δυτικό όσο και στο

ανατολικό Πάικο, με συμμετοχή και των οφιολιθικών μαζών που συνεχίζουν να προωθούνται προς τα Δ. Ας σημειωθεί ότι τα φαινόμενα έντονης μυλωνιτώσης εντός του Σχ. Καστανερής στο ανατολικό Πάικο συνδέονται με αυτή τη φάση ($D_{2(e)}$) και όχι με διασυμπίεση (transpression) στο Α. Τριτογενές όπως υποστηρίζεται από άλλους ερευνητές (Brown & Robertson 1994). Έτσι, η ορεινή μάζα του Πάικου αποτελεί μία ενιαία, έντονα παραμορφωμένη κατά τη διάρκεια της Αλπικής ορογένεσης, τεκτονική και στρωματογραφική ακολουθία, θεώρηση που συμφωνεί και με άλλες νεότερες έρευνες (Brown & Robertson 2003).

Πιθανή διαφοροποίηση του ενιαίου χαρακτήρα της μάζας του Πάικου έχουμε μετά το Κενομάνιο, με την επίκλυση των Α. Κρητιδικών ανθρακικών ιζημάτων και του φλύσχη της Τσοούκας που εμφανίζονται μόνο στο δυτικό περιθώριο της μάζας του Πάικου, που συνδέεται με το εφελκυστικό γεγονός του Α. Κρητιδικού ($D_{3(e)}$), με κύρια φορά κίνησης προς τα ΝΔ.

Έντονος προβληματισμός υπάρχει γενικά για τη συσχέτιση και την ηλικία των ανθρακικών πετρωμάτων του Πάικου, δεδομένου ότι ορισμένες έρευνες θεωρούν ότι τα ανθρακικά πετρώματα του Πάικου είναι όλα, πλην του πυρήνα του Γκάντατς, Α. Κρητιδικής ηλικίας (Brown & Robertson 2003).

Τέλος, με την τριτογενή έκταση των φάσεων $D_{5(e)}$ και $D_{6(e)}$ ολοκληρώνεται η αποκάλυψη των βαθύτερων ενοτήτων και το σύνολο των σχηματισμών παραμορφώνεται σε θραυσιγενείς συνθήκες.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Δάβη Ε., Jung D., Τσαγκαλίδης Α. & Παυλόπουλος Α., 1988. Οι σπιλίτες – κερατοφύρες του Πάικου. Ορυκτός Πλούτος 53, 13-25.
- Κατριβάνος Ε., Μουντράκης Δ., Κίλιας Α. & Παυλίδης Σ., 2001. Πρώτα αποτελέσματα μελέτης της γεωλογικής δομής και της κινηματικής της παραμόρφωσης στο όρος Τζένα (Υποζώνη Πάικου, Κεντρική Μακεδονία, Ελλάδα). Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας, τόμος XXXIV/1, 137-147.
- Μαυρίδης Α., Ματαράγκας Δ. & Καρφάκης Ι., 1982. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, κλίμακα 1:50000, φύλλο Σκρα. Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών, Αθήνα.
- Mercier J. & Vergely P., 1984. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, κλίμακα 1:50000, φύλλο Έδεσσα. Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών, Αθήνα.
- Baroz F., Bebie J. & Ikenne M., 1987. An example of HP-LT metamorphic rocks from an island-arc: the Paikon series (Innermost Hellenides, Greece). J. Metamorphic Geol., 5, 509-527.
- Bebien J., Platevoet B. & Mercier J., 1994. Geodynamic significance of the Paikon massif in the Hellenides: Contribution of the volcanic rock studies. Bulletin of the Geol. Society of Greece, vol. xxx/1, 63-67, 7th Congress, Thessaloniki.
- Bonneau M., Godfriaux I., Moulas Y., Fourcade E. & Masse J., 1994. Stratigraphie et structure de la bordure orientale de la double fenetre du Paikon (Macedoine, Grece). Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXX/1, 105-114.
- Brown S. & Robertson A., 1994. New structural evidence from the Mesozoic-early Tertiary Paikon unit, Northern Greece. Bulletin of the Geol. Society of Greece, vol. xxx/1, 159-170, 7th Congress, Thessaloniki.
- Brown S. & Robertson A., 2003. Sedimentary geology as a key to understanding the tectonic evolution of the Mesozoic – Early Tertiary Paikon Massif, Vardar suture zone, N. Greece. Sedimentary Geology, 160, 179-212.
- Brun J.P. & Sokoutis D., 2007. Kinematics of the Southern Rhodope Core Complex (North Greece). International Journal of Earth Sciences, 96, 1079-1099.
- Dinter A.D. & Royden L., 1993. Late Cenozoic extension in Northeastern Greece: Strymon Valley detachment and Rhodope metamorphic core complex. Geology, 21, 45-48.
- Ferriere J. & Stais A., 1994. Un ou des bassin(s) Tethysien(s) Vardarien(s) au Mesozoique? Bulletin of the Geol. Society of Greece, vol. xxx/1, 91-103, 7th Congress, Thessaloniki.
- Godfriaux I. & Ricou L. E., 1991. Le Paikon, une fenetre tectonique dans les Hellenides Internes (Macedoine, Grece). C. R. Acad. Sci. Paris, t. 313, Serie 2, 1479-1484.
- Hanmer S. & Passchier C.W., 1991. Shear-Sense Indicators: A Review. Geol. Survey of Canada, 90-17, p. 72.
- Kilias A., 1995. Tectonic evolution of the Olympus-Ossa Mt.: Emplacement of the blueschists unit in eastern Thessaly and exhumation of Olympus-Ossa carbonate dome as a result of tertiary extension (Central greece). Mineral Wealth, 96, 1995.
- Kilias A., Falalakis G. & Mountrakis D., 1999. Cretaceous – Tertiary structures and kinematics of the Serbomacedonian metamorphic rocks and their relation to the exhumation of the Hellenic hinterland (Macedonia, Greece). Int. Journal of Earth Sciences, 88, 513-531.
- Kilias A., Frisch W., Avgerinas A., Dunkl I., Falalakis G. & Gawlick H.J., 2010. Alpine architecture and kinematics of deformation of the northern Pelagonian nappe pile in the Hellenides. Austrian Journal of Earth Sciences, Vol. 103/1, 4-28.
- Mercier J., 1966. Etude geologique des zones Internes des Hellenides en Macedoine centrale. Contribution a l'etude du metamorphisme et de l' evolution magmatique des zones internes des Hellenides. Thesis, Paris, Ann. Geol. Pays Hell., 20 (1968), 739 p.
- Mercier J., Vergely P. & Bebie J., 1975. Les ophiolites hel-leniques "obductees" au Jurassique superieur sont-elles les vestiges d'un ocean tethysien ou d' une mer marginale peri-europeene? – C.R. somm. Soc. Geol. France, 4, 108-112.
- Mercier J. & Vergely P., 2001. The Paikon Massif revisited, comments on the Late Cretaceous–Paleogene geodynamics of the Axios-Vardar zone. How many Jurassic ophiolitic basins? (Hellenides, Macedonia, Greece). Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/6, 2099-2112.
- Pavlidis S., Mountrakis D., Kilias A. & Tranos M., 1990. The role of strikeslip movements in the extensional area of the northern Aegean (Greece). Annale Tectonique, 4, 196-211.
- Ricou L. E. & Godfriaux I., 1991. Une coupe a travers les ophiolites et gneiss alloctones entre le massif Pelago-

- nien et la fenetre du Paikon (Grece du Nord). C. R. Acad. Sci. Paris, t. 313, Serie 2, 1595-1601.
- Ricou L. E. & Godfriaux I., 1995. Mise au point sur la fenetre multiple du Paikon et la structure du Vardar en Grece. C. R. Acad. Sci. Paris, t. 321, Serie 2a, 601-608.
- Schermer R.E., Lux D.R. & Burchfiel B.C., 1990. Temperature - time history of subducted continental crust, Mt. Olympos region, Greece. *Tectonics*, 9, 1165-1195.
- Simpson C. & Schmid S.M., 1983. An evaluation of criteria to deduce the sense of movement in sheared rocks. *Geological Society of America Bulletin*, 94, 1281-1288.

Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Τιμητική έκδοση στη μνήμη του ομότιμου καθηγητή Κ. Σολδάτου	Ειδικός τόμος 101	47-54	Θεσσαλονίκη 2012
--	----------------------	-------	---------------------

ΦΑΙΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ Κ-ΑΣΤΡΙΩΝ ΑΠΟ ΤΡΙΤΟΓΕΝΗ ΠΥΡΙΓΕΝΗ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ ΤΗΣ ΝΗΣΟΥ ΣΑΜΟΘΡΑΚΗΣ (Β. ΑΙΓΑΙΟ, ΕΛΛΑΔΑ): ΧΗΜΙΚΗ ΖΩΝΩΣΗ ΚΑΙ ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Ματζιάρη Α. Γ.¹, Παπαδοπούλου Λ.² και Χριστοφίδης Γ.²

¹ Τομέας Φυσικής Χημείας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη, matziaris@auth.gr

² Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, 541 24 Θεσσαλονίκη, lambrini@geo.auth.gr, christof@geo.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Εξετάζεται η ζωνώδης δομή φαινοκρυστάλλων καλιούχων αστρίων, που προέρχονται από όξινα πλουτωνικά και ηφαιστειακά Τριτογενή πετρώματα της νήσου Σαμοθράκης. Τα γεωχημικά δεδομένα έδειξαν αυξητική τάση της συμμετοχής των ιόντων Al, Na και Ba από την περιφέρεια προς τον πυρήνα των φαινοκρυστάλλων, ενώ αντίθετα για τα ιόντα Si και K μείωση προς την ίδια κατεύθυνση. Η στατιστική επεξεργασία των χημικών αναλύσεων έδειξε ότι η ζωνώδης κατανομή των στοιχείων, που εισέρχονται στο πλέγμα δεν έχει την ίδια ένταση για όλα τα στοιχεία με το Ba να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη διακύμανση περιεκτικότητας, ακολουθούμενο από το Na. Παράλληλα, από την ακτινογραφική εξέταση διαπιστώθηκε διαφοροποίηση των κυψελιδικών σταθερών σε κάθε ζώνη και τάση μείωσης του όγκου της κυψελίδας από την περιφέρεια προς τον πυρήνα των κρυστάλλων. Τέλος, από τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας στην οποία ολοκληρώνεται η ταξινόμηση Si/Al, προκύπτει πως η κρυστάλλωση του μάγματος από το οποίο προήλθαν οι ζωνώδεις φαινοκρύσταλλοι δεν ήταν ομαλή, αφού ο βαθμός ταξινόμησης είναι αυξητικός από τον πυρήνα προς την περιφέρεια.

K-FELDSPAR PHENOCRYSTS FROM TERTIARY IGNEOUS ROCKS FROM SAMOTHRACE ISLAND (N. AEGEAN, GREECE): CHEMICAL ZONING AND XRD ANALYSIS

Matziaris K G.¹, Papadopoulou L.² and Christofides G.²

¹ Department of Physical Chemistry, Chemical Engineering Department, Polytechnical School, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24 Thessaloniki, matziaris@auth.gr

² Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24 Thessaloniki, lambrini@geo.auth.gr, christof@geo.auth.gr

ABSTRACT

Zoned K-feldspar phenocrysts from Samothraki Island tertiary plutonic and volcanic rocks have been subjected to optical, chemical and XRD analysis. Geochemical data have indicated an increasing trend of Al, Na and Ba from margin to core of the phenocrysts, while Si and K decrease towards the same direction. The statistical processing of chemical data revealed that cation distribution in the various zones is not of the same intensity for every element. Specifically, the greater variation is presented by Ba cations followed by Na. Moreover, XRD analysis shows differentiation of lattice parameters in each zone and a decreasing trend of lattice cell volume from crystal margin to the core. Finally, the calculated temperatures at which the crystal ordering of Si/Al is completed, indicate that magma crystallization has not been normal, since ordering has shown an increasing trend from core to margin.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ορυκτολογία, η δομή και η κρυσταλλοχημεία των Κ-ούχων αστρίων μπορεί να δώσει σημαντικά στοιχεία τα οποία μαζί με άλλα δεδομένα συμβάλλουν στην επίλυση γεωχημικών και πετρογενετικών προβλημάτων των πυριγενών πετρωμάτων. Ιδιαίτερης σημασίας είναι η ζωνώση που παρουσιάζουν οι άστριοι αυτοί για ορισμένα στοιχεία, κύρια και ιχνοστοιχεία και ιδιαίτερα για το Ba. Η παρούσα εργασία εξετάζει τη δομική κατάσταση και τη ζωνώδη δομή Κ-ούχων αστρίων από τα πυριγενή πετρώματα, πλουτωνικά και ηφαιστειακά, της νήσου Σαμοθράκης, με έμφαση στη συμπεριφορά της κατανομής του Ba.

Αφιερώνεται στον αείμνηστο καθηγητή Κωνσταντίνο Σολδάτο, δάσκαλό μας, ο οποίος αφιέρωσε μεγάλο μέρος της έρευνάς του στη μελέτη των αστρίων, ιδιαίτερα των αλκαλιούχων και συνέβαλε σημαντικά στη δημιουργία και την περαιτέρω ανάπτυξη του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ – ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η Σαμοθράκη βρίσκεται στο βορειοανατολικό Αιγαίο (Σχ. 1) και γεωτεκτονικά ανήκει στην Περιροδοτική ζώνη (Kauffmann et al. 1976). Λιθολογικά το νησί

συνίσταται από πέντε κύριες ενότητες: α) το υπόβαθρο, αποτελούμενο από χαμηλής μεταμόρφωσης πετρώματα, β) μια ατελή οφειολιθική ακολουθία που διεισδύει στο υπόβαθρο, γ) ένα γρανιτικό πλουτωνίτη μειοκαινικής ηλικίας, που διεισδύει στους οφειολίθους, δ) ηφαιστειακά πετρώματα και ε) νεογενείς έως τεταρτογενείς σχηματισμούς (Τσικούρας 1992, Vlahou et al. 2006, Christofides et al. 2000).

Ο πλουτωνίτης αποτελεί μια ζωνώδη διείσδυση που καταλαμβάνει το κεντρικό τμήμα του νησιού και χαρακτηρίζεται από έντονο πορφυροειδή ιστό στα περιθώρια με μεγακρυστάλλους Κ-ούχων αστρίων, και υπιδιόμορφο κοκκώδη ιστό στον πυρήνα του. Συνίσταται από χαλαζιακό μονζονίτη έως γρανίτη, βιοτικό γρανίτη και μικρογρανίτη με κύρια σιδηρομαγνησιούχα ορυκτά το βιοτίτη και την κεροσίλβη (Christofides et al. 2000 και εκεί αναφορές).

Το νοτιοανατολικό, το βορειοανατολικό και το δυτικό τμήμα της Σαμοθράκης αποτελείται από τριτογενείς ηφαιστειακούς σχηματισμούς όπως δόμους, λάβες, φλέβες και πυροκλαστικά (Ελευθεριάδης et al. 1989, Vlahou et al. 2006). Περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα συστάσεων κυμαινόμενο από βασάλτες μέχρι δακίτες μέσω βασαλτικών βασαλτών, λατιτών και τραχειτών. Τα οξινότερα μέλη χαρακτηρίζονται από την παρουσία πρισματικών μεγαφαινοκρυστάλλων σανιδίνου, που προσδίδουν στο πέτρωμα ένα έντονο πορφυρίτικο ιστό. Οι περιοχές δειγματοληψίας και οι αντίστοιχοι πετρογραφικοί τύποι των δειγμάτων φαίνονται στον πίνακα 1.

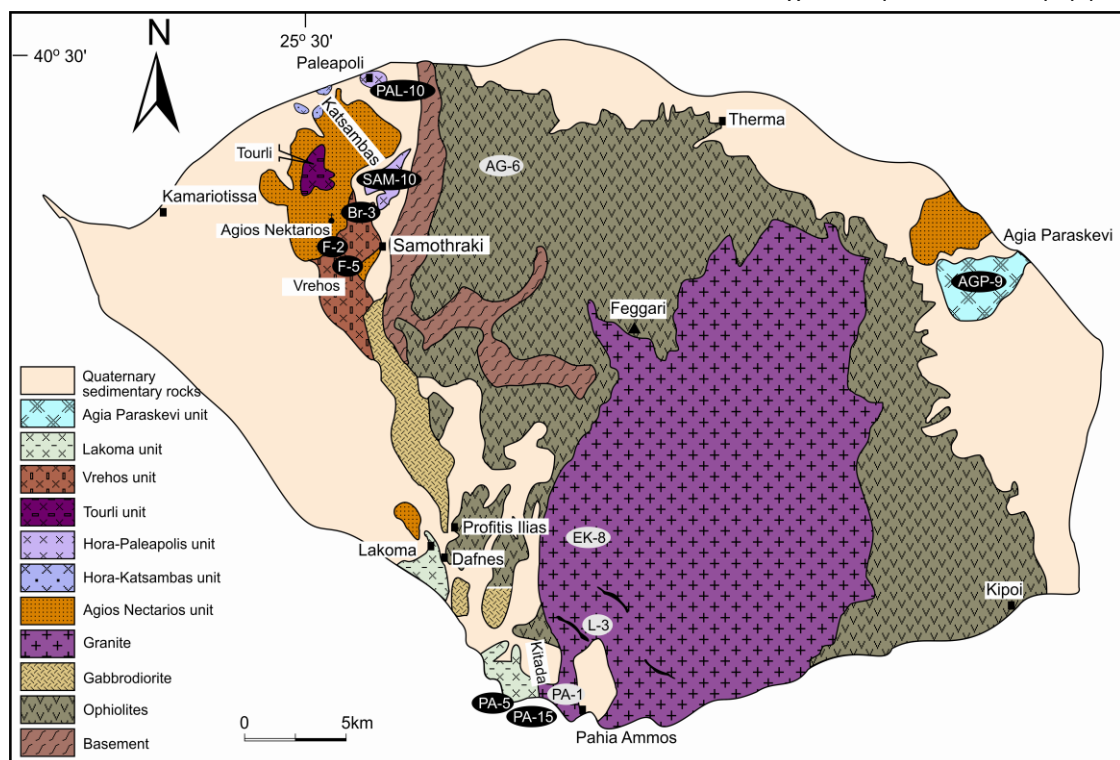
3 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν φαινοκρύσταλλοι Κ-ούχων αστρίων, τόσο

από τον πλουτωνίτη όσο και από τα όξινα ηφαιστειακά πετρώματα της Σαμοθράκης. Μακροσκοπικά, οι εξετασθέντες φαινοκρύσταλλοι Κ-αστρίων των ηφαιστειακών πετρωμάτων κυμαίνονται από 2 μέχρι 5 cm με λευκωπό ως υποκαστάνινο χρώμα, ενώ των πλουτωνικών πετρωμάτων (πορφυροειδείς γρανίτες) από 4 ως 6 cm και είναι υπόλευκοι μέχρι σαρκόχρωμοι, με υαλώδη λάμψη. Τα δείγματα, όσο το δυνατόν αναλλοίωτα, πάρθηκαν από συμπαγή πετρώματα ή από σαθρά υλικά (περίπτωση ηφαιστειακών πετρωμάτων). Τα περισσότερα δείγματα είναι απλοί μονοκρύσταλλοι, με εξαίρεση τα δείγματα των περιοχών Βρεχού, Αγ. Παρασκευής και Παχειάς Άμμου, που είναι δίδυμοι κατά Carlsbad.

Μακροσκοπικά, οι κρύσταλλοι των Κ-ούχων αστρίων εμφανίζουν πρισματική ανάπτυξη κατά τον άξονα α, ευδιάκριτο σχισμό κατά (001) και (010) και διακριτό αποχωρισμό κατά (100), ιδιαίτερα στα ηφαιστειακά πετρώματα. Σε αρκετούς φαινοκρυστάλλους και των δύο κατηγοριών πετρωμάτων, ιδιαίτερα των αναλλοίωτων, παρατηρείται ζωνώδης δομή από πολυπληθείς ζώνες γύρω από τον πυρήνα, χωρίς ευδιάκριτα όρια, λόγω της μικρής χρωματικής διαφοράς μεταξύ τους. Οι λεπτές αυτές ζώνες σε γενικές γραμμές ομαδοποιούνται σε τρεις ευρύτερες ζώνες: την περιφέρεια (3,4 - 6,8 mm), πυρήνα (6 - 10 mm) και την ενδιάμεση ζώνη (4,2 - 9,4 mm). Οι τρεις αυτές ζώνες συχνά ξεχωρίζουν λόγω της παρουσίας εγκλεισμάτων διαφόρων ορυκτών, κυρίως βιοτίτη και κεροσίλβης, μεταξύ τους.

Για τη μικροσκοπική παρατήρηση κατασκευάστηκαν λεπτές τομές, προσανατολισμένες κάθετα ή περίπου κάθετα στον κρυσταλλογραφικό άξονα α. Μικροσκοπικά, στα πλουτωνικά πετρώματα οι φαινοκρύσταλλοι των Κ-ούχων αστρίων είναι ιδιόμορφοι έως



Σχήμα 1. Απλοποιημένος πετρογραφικός χάρτης της νήσου Σαμοθράκης (κατά Heimann et al. 1972, Christofides et al. 2000, Vlahou et al. 2006) με τις περιοχές δειγματοληψίας.

υπιδιόμορφοι, με μικρές ρωγμώσεις που γεμίζουν με δευτερογενή ορυκτά (χαλαζιάς, ασβεστίτης, ζεόλιθο). Εγκλείουν βιοτίτη, κεροσίλβη, πλαγιόκλαστα, χαλαζία και ασβεστίτη, με παράλληλη διάταξη προς τις ζώνες. Παρουσιάζουν διδυμία κατά Carlsbad και εμφανή σχισμό κατά (001) και (010). Συχνά διαπιστώνεται έντονη ζωνώδης δομή, με συγκεντρικές προς τον πυρήνα ζώνες και εναλλαγές στην κατάσβεση με διασταυρωμένα Nicols, ενώ η μεταξύ τους διάκριση είναι απλή. Σε αλλοιωμένους κρυστάλλους είναι δυσδιάκριτες και εμφανίζονται συγκεχυμένες. Συχνά παρατηρείται περθίωση (πλουτωνικά), με λεπτά ταινιωτά ή ατρακτοειδή εγκλείσματα αλβίτη σε υποπαράλληλη διάταξη σε σχέση με τα επίπεδα αποχωρισμού κατά (100).

Πίνακας 1. Περιοχές δειγματοληψίας και αντίστοιχοι πετρογραφικοί τύποι.

Δείγμα	Περιοχές δειγματοληψίας	Πετρογραφικός τύπος
AG-6	Αγ.Γεώργιος	Πορφυροειδής μικρο-χαλαζιακός μονζονίτης
AGP-9	Αγ.Παρασκευή	Λατίτης
BR-3	Βρεχός	Δακίτης με υψηλό Κ
EK-8	Κρεμνιώτισσα	Βιοτιτικός γρανίτης
F-2	Βρεχός	Δακίτης με υψηλό Κ
F-5	Βρεχός	Δακίτης με υψηλό Κ
L-3	Λυγαριά	Βιοτιτικός-κεροσίλβικός-πορφυροειδής γρανίτης
PA-1	Παχειά Αμμος	Κεροσίλβικός-βιοτιτικός-πορφυροειδής-χαλαζιακός μονζονίτης
PA-5	Παχειά Αμμος	Λατίτης
PA-15	Παχειά Αμμος	Λατίτης
SAM-10	Βρεχός	Δακίτης με υψηλό Κ

Στα ηφαιστειακά πετρώματα οι φαινοκρύσταλλοι των Κ-ούχων αστρίων εμφανίζονται ως ιδιόμορφοι, αν και σε μερικούς κρυστάλλους τα άκρα είναι αποστρογγυλεμένα, ενώ στη μικρομάζα έχουν υπιδιόμορφο έως αλλοτριόμορφο σχήμα και συνήθως δεν είναι ευδιάκριτοι. Παρουσιάζουν διδυμία κατά Carlsbad σε πρωτογενή μορφή, με ισομεγέθεις συμμετρικούς κρυστάλλους ως προς το επίπεδο σύμφυσης και σε δευτερογενή μορφή (διδυμίες σύννευσης), με ανισομεγέθεις κρυστάλλους εξαιτίας της ανεξάρτητης ανάπτυξης πριν από τη συγκόλλησή τους. Το επίπεδο σύμφυσης είναι κανονικό στη μέση και ανώμαλο στα άκρα, σε ανθεση με την πρωτογενή διδυμία, που είναι ομοιόμορφα ομαλό. Επίσης, παρατηρούνται σπασίματα ακανόνιστα, με διευθύνσεις όμοιες με αυτές των κρυσταλλογραφικών αξόνων, που πληρούνται με δευτερογενή χαλαζία, ασβεστίτη και ζεόλιθο. Τέλος, στους φαινοκρυστάλλους ζωνωδών σανιδίων, παρατηρούνται εγκλείσματα από πλαγιόκλαστα, βιοτίτη, πυρόξενο και κεροσίλβη σε διάταξη παράλληλη με τη ζώνωση.

Η χημική σύσταση των φαινοκρυστάλλων προσδιορίστηκε στο Τμήμα Γεωλογίας του Πανεπιστημίου του Manchester (Αγγλία), με ηλεκτρονικό μικροανάλυτή τύπου CAMECA CAMEBAX με Link system 290-2KX/EDS/WD και στο Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης με σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) τύπου JEOL JSM 840-A συνδεδεμένο με φασματοσκόπιο ενεργειακής διασποράς (EDS) με τάση επιτάχυνσης 20kV και χρόνο ανάλυσης 80sec. Αναλύσεις, που αφορούσαν ιχνοστοιχεία (σπάνιες γαίες, U,

Th, Pb, Ba, Sr, Rb κ.ά.), πραγματοποιήθηκαν με LA-ICP-MS στο Τμήμα Γεωλογικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Περούτζιας (Ιταλία). Οι σημειακές αναλύσεις έγιναν επί γραμμής με συνήθη διεύθυνση από την περιφέρεια προς τον πυρήνα ή σε συνδυασμό τεχνόμενων γραμμών, π.χ. σε σχήμα σταυρού. Σε μερικούς κρυστάλλους (π.χ. PA-1) η σημειακή ανάλυση έγινε υπό μορφή κανάβου («περιοχική» ανάλυση) σε τομή κάθετη στον άξονα a, με πάνω από χίλια σημεία ανάλυσης.

Η λήψη ακτινογραφημάτων έγινε με περιθλασίμετρο του οίκου PHILLIPS, στα εργαστήρια Εφαρμοσμένης Φυσικής του Τμήματος Φυσικής και Ορυκτολογίας-Πετρολογίας του Α.Π.Θ., σε συνθήκες λειτουργίας: 20mA, 40kV, βήμα=0,02°/min, ποσότητα ακτίνων $X = 4 \cdot 10^5$ counts/sec, σταθερά χρόνου (time constant)= 1 sec, ακτινοβολία χαλκού ($K_{\alpha} = 1,54184 \text{ \AA}$) και φίλτρο Ni με πάχος 0,0170mm, για την παραγωγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Δεν χρησιμοποιήθηκε εσωτερική σταθερά, αλλά γινόταν έλεγχος της λειτουργίας του οργάνου με ειδικό πρότυπο πυριτίου, με περιοχή σάρωσης 0° έως 75°.

Για την ακτινογραφική μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα δείγματα υγιών μονοκρυστάλλων, δύο (D_1 και D_8) από το γρανίτη (Παχειά Άμμος) και δύο (D_2 και D_4) από τα ηφαιστειακά (Βρεχός).

Κάθε φαινοκρύσταλλος τεμαχίσθηκε κάθετα ή περίπου κάθετα στον c-άξονα, σε πλάκες περίπου 5 mm, ώστε μακροσκοπικά να είναι ορατές τρεις τουλάχιστον ζώνες. Στη συνέχεια ελήφθησαν τρία συγκεντρικά τμήματα: περιφερειακή ζώνη (R), ενδιάμεση ζώνη (I) και πυρήνας (C). Το υλικό των τριών ζωνών κονιοποιήθηκε ξεχωριστά σε αχάτινα και/ή βολφραμικά ιγδία και προέκυψαν δύο κλάσματα κόκκων μεγέθους 125 μm και 90 μm . Ακολούθησε πλύσιμο με ακετόνη και νερό, φυγοκέντρωση, ξήρανση και διαχωρισμός με μαγνητικό διαχωριστή. Τέλος, το δείγμα καθαρίστηκε με τη βοήθεια του στερεοσκοπίου, χωρίς να μπορέσουν να απομακρυνθούν ελάχιστα εγκλείσματα χαλαζία, πλαγιόκλαστων και ζεολίθου. Το κλάσμα 125 μm έγινε αναφής σκόνη και ακτινογραφήθηκε.

Η δεικτοδότηση των ανακλάσεων και ο υπολογισμός των κυψελιδικών παραμέτρων κάθε ζώνης των φαινοκρυστάλλων, έγινε με χρήση εξειδικευμένου λογισμικού. Για τη διαδικασία δεικτοδότησης χρησιμοποιήθηκε μόνο το πεδίο από 13° μέχρι 52°, γιατί το μέγιστο πλήθος βασικών ανακλάσεων των αστρίων βρίσκεται σ' αυτό το πεδίο σάρωσης (Wright & Stewart 1968, Wright 1968). Κατά τη διαδικασία της δεικτοδότησης παρατηρήθηκε "αναστροφή" της έντασης της έδρας (220) με την έδρα (002), γεγονός που μπορεί να οφείλεται, σε κάποια εγκλεισμένη φάση, π.χ. περθίτες. Μετά τη δεικτοδότηση υπολογίστηκαν οι σταθερές της κυψελίδας a, b, c, α , β , γ , οι τιμές όγκου της κυψελίδας V και οι σταθερές του αντιστρόφου πλέγματος: a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^* και V^* .

4 ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ

Στον πίνακα 2 δίνονται, υπό μορφή ιόντων, οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές των βασικών στοιχείων που έχουν επεξεργαστεί. Η μεταβολή αντιπροσωπευτικών συστάσεων, που λήφθηκαν από την ανάλυση (περι-

φέρεια-πυρήνας-περιφέρεια) δύο φαινοκρυστάλλων, του PAL-10 και του F-4 δίνεται στο σχήμα 2.

μακροσκοπική και μικροσκοπική οπτική ζώνωση των φαινοκρυστάλλων K-ούχων αστρίων που μελετήθηκαν.

Πίνακας 2. Ελάχιστες και μέγιστες περιεκτικότητες κυριότερων στοιχείων (ιοντική συμμετοχή).

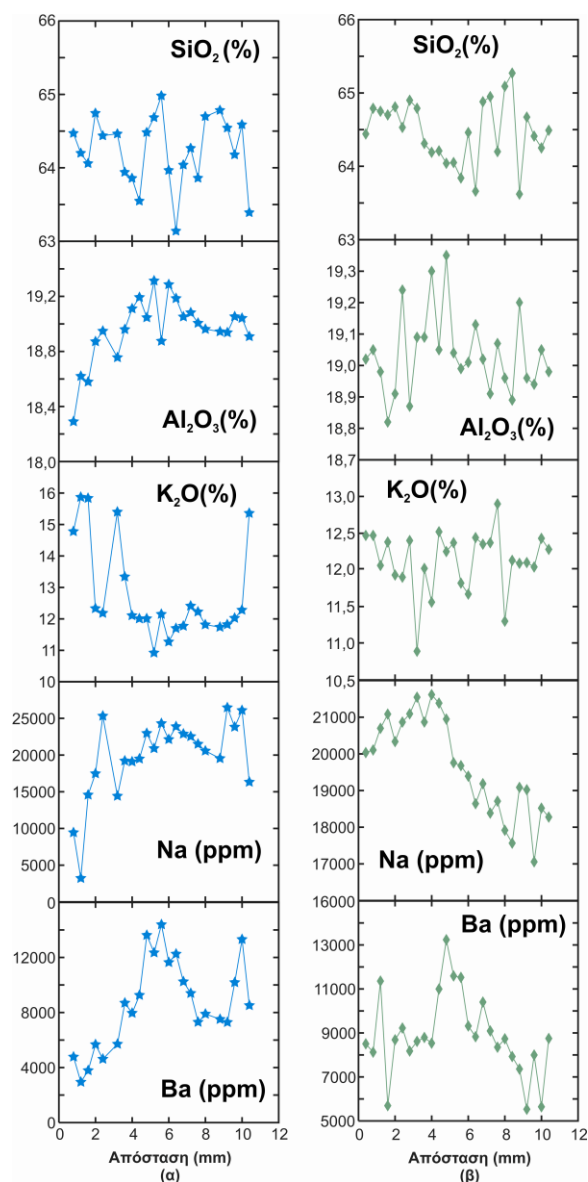
Δείγμα	Si		Al		K		Na		Ba	
	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
AG-6	2,928	2,991	0,061	0,308	0,635	0,899	0,061	0,308	0,061	0,308
AGP-9	2,926	2,985	0,054	0,409	0,565	0,915	0,054	0,409	0,054	0,409
BR-3	2,934	2,988	0,276	0,360	0,602	0,675	0,276	0,360	0,276	0,360
EK-8a	2,943	2,993	0,116	0,465	0,526	0,840	0,116	0,465	0,116	0,465
EK-8b	2,900	2,930	0,096	0,393	0,555	0,839	0,096	0,393	0,096	0,393
EK-8	2,900	2,993	0,096	0,465	0,526	0,840	0,096	0,465	0,096	0,465
L-3	2,923	3,008	0,107	0,346	0,589	0,870	0,107	0,346	0,107	0,346
PA-1	2,927	3,017	0,076	0,559	0,398	0,904	0,076	0,559	0,076	0,559
PA-5	2,928	2,995	0,072	0,328	0,618	0,894	0,072	0,328	0,072	0,328
PA-15	2,898	3,005	0,039	0,510	0,454	0,929	0,039	0,510	0,039	0,510
SAM-10	2,942	3,002	0,270	0,314	0,620	0,667	0,270	0,314	0,270	0,314
F-2	2,926	2,999	0,248	0,320	0,616	0,690	0,248	0,320	0,248	0,320
F-5	2,878	2,984	0,030	0,339	0,601	0,725	0,030	0,339	0,030	0,339

Από τα διαγράμματα του σχήματος αυτού είναι φανερό ότι τα Ba, Na και Al αυξάνονται από την περιφέρεια προς τον πυρήνα των φαινοκρυστάλλων, ενώ αντίθετα το Si και το K δείχνουν μείωση προς την ίδια κατεύθυνση. Το Ba δείχνει τη μέγιστη μεταβλητότητα ακολουθούμενο από το Na και το K (Σχ. 4). Αξιοσημείωτη είναι η συμπληρωματικότητα του Si και του Al (αύξηση του ενός, ταυτόχρονη μείωση του άλλου) που δείχνει ουσιαστικά την ιοντική αντικατάσταση μεταξύ των δύο ιόντων. Παρόμοια συμπεριφορά δείχνουν τα ζεύγη K-Na και K-Ba. Από την κατασκευή τρισδιάστατων προβολικών διαγραμμάτων (δεν παρουσιάζονται) της περιεκτικότητας κάθε στοιχείου με την απόστασή τους στις φυσικές διαστάσεις του φαινοκρυστάλλου διαφάνηκε μια "χωρική" κατανομή, που φανερώνει τη ζωνώδη κατανομή αυτών, με μεγαλύτερη διακύμανση για το Ba και το Na. Για ευκολότερη επεξεργασία των δεδομένων χρησιμοποιήθηκαν οι δισδιάστατες ισοχημικές προβολικές τους απεικονίσεις (contour virtual plotting) όπου παρατηρείται τάση αύξησης των κατιόντων Al, Na και Ba από την περιφέρεια προς τον πυρήνα του φαινοκρυστάλλου και αντίστροφη τάση μείωσης προς τον πυρήνα για τα κατιόντα Si και K. Ενδεικτικά στο σχήμα 3 δίνονται οι προβολές για τα στοιχεία του δείγματος PA-1. Από τις προβολές αυτές διαπιστώνεται αφ' ενός η ύπαρξη της χημικής ζώνωσης και αφ' ετέρου η παρουσία περιοχών με μέγιστη και ελάχιστη περιεκτικότητα των ιόντων. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η χημική ζώνωση δεν ακολουθεί, σχηματικά τουλάχιστον, την οπτική.

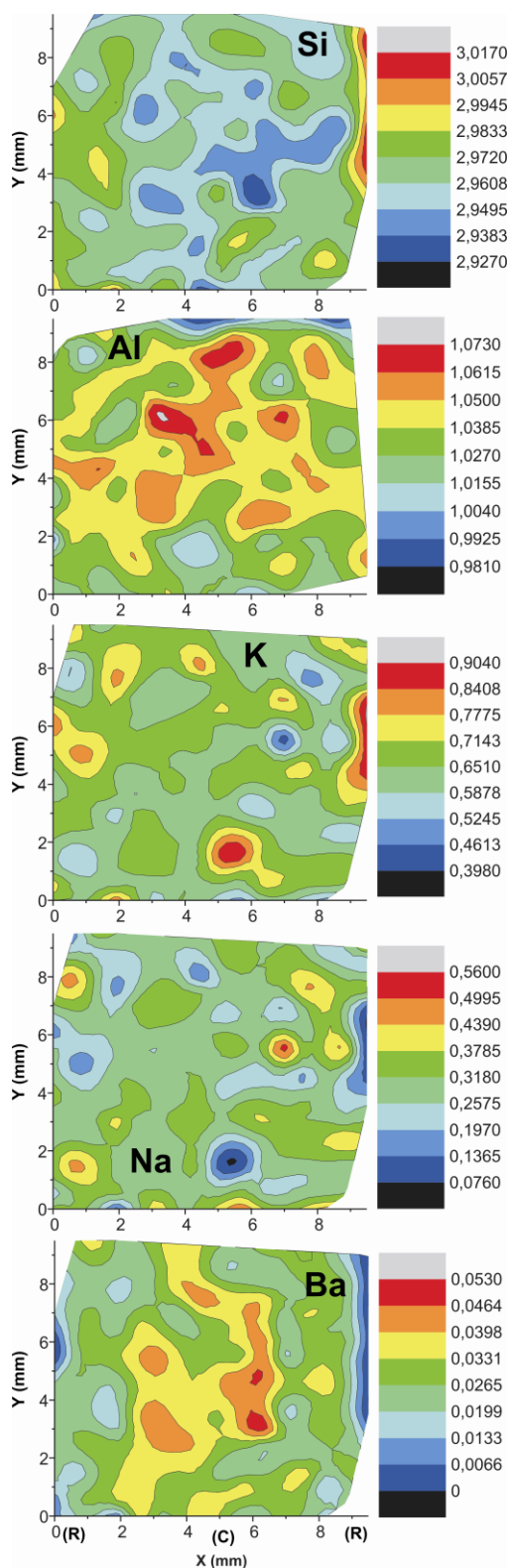
Η ιοντική κατανομή και η στοιχειομετρία δείχνει ότι ισχύει η σχέση $Si > Al > Fe$ με άθροισμα ιόντων $Si + Al + Fe$ μεταξύ 3,979 και 4,013. Αντίστοιχα στις M θέσεις ισχύει η σχέση $K > Na > Ba > Ca$ και το άθροισμα $Ba + K + Na + Ca$ κυμαίνεται από 0,978 ως 1,034 (Ματζιάρη & Κοκκίνη 1992). Παράλληλα επιβεβαιώθηκε από τα δεδομένα η σχέση $Ba > Ca$, που αναφέρεται και βιβλιογραφικά (Smith 1974).

5 ΣΧΕΣΗ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΟΠΤΙΚΗΣ ΖΩΝΩΣΗΣ

Από τη γραφική απεικόνιση της περιεκτικότητας των ιόντων στους κρυστάλλους που αναλύθηκαν παρατηρήθηκε πρωτογενώς σε όλα τα δείγματα χημική ζώνωση, δηλαδή «χωρική» μεταβολή της περιεκτικότητας των διαφόρων στοιχείων, που συνδυάζεται με την



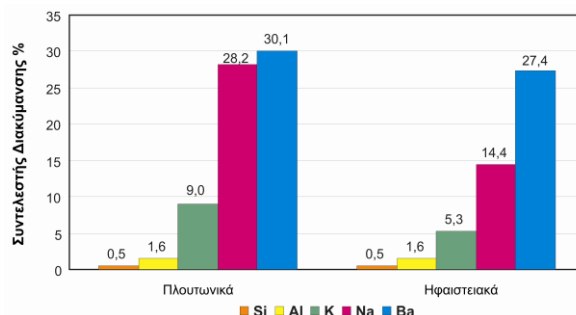
Σχήμα 2. Μεταβολές των συστάσεων SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na και Ba κατά μήκος των φαινοκρυστάλλων (περιφέρεια-πυρήνας-περιφέρεια) α) PAL-10 και β) F-4.



Σχήμα 3. Ισοχημικές καμπύλες προβολικής απεικόνισης της περιεκτικότητας (ιοντική συμμετοχή) των κυριότερων στοιχείων του δείγματος PA-1 (R = περιφέρεια, C = πυρήνας).

Για να γίνουν όλα τα δεδομένα συγκρίσιμα μεταξύ τους ως προς τις διαστάσεις (μήκος) της αναλυμένης περιοχής, τις τιμές ιόντων με διαφορετικό εύρος και μέγεθος, ή την πυκνότητα των μετρήσεων, χρησιμοποιήθηκε ο συντελεστής διακύμανσης (Coefficient of Variance). Πρακτικά ο συντελεστής αυτός δείχνει την

απόκλιση των δεδομένων τιμών από το μέσο όρο τους η δε απόκλιση απεικονίζει την ομοιογένεια της κατανομής των τιμών κάθε ιόντος στη μάζα του φαινοκρυστάλλου. Στο σχήμα 4 απεικονίζονται, υπό μορφή ραβδογράμματος, οι τιμές του συντελεστή διακύμανσης των δειγμάτων που αναλύθηκαν και το πέτρωμα προέλευσης.



Σχήμα 4. Απεικόνιση του συντελεστή διακύμανσης της περιεκτικότητας Si, Al, K, Na, Ba στους εξετασθέντες K-αστρίους.

Από τα γεωχημικά δεδομένα διαπιστώνεται πως η μεγαλύτερη διακύμανση περιεκτικότητας (η πιο έντονη χωρική κατανομή) εμφανίζεται στο Ba και το Na. Στα υπόλοιπα στοιχεία ο χαμηλός συντελεστής διακύμανσης σημαίνει σχετική ομοιομορφία τιμών σε διαφορετικές θέσεις.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η "χωρική" κατανομή του Ba σε φαινοκρυστάλλους K-αστρίων, που αντανάκλα τη γεωλογική τους ιστορία (Menhert & Busch 1985), την κρυσταλλική τους κλασμάτωση (Long & Luth 1986), τη μίξη μαγμάτων με διαφορετική σύσταση (Blundy & Shimizu 1991, Ginibre et al. 2004, Ginibre et al. 2007), τη μεταβολή της δραστηριότητας του νερού, (Singer et al. 1995) και τέλος την ανάπτυξη κινητικότητας του μάγματος (Albarede & Bottinga 1972).

Το κατιόν του βαρίου (Ba^{+2} , 1,44 Å) έχει το ίδιο φορτίο με το κατιόν του ασβεστίου (Ca^{+2} , 1,08 Å), αλλά ακτίνα παρόμοια με του καλίου (K^{+} , 1,46 Å) και γι' αυτό το λόγο οι κρυσταλλοχημικές ιδιότητες του μελετήθηκαν από πολλούς ερευνητές όπως οι Heier & Taylor (1959), Dowty (1980), Icenhower & London (1996), Cherniak (2001), Cherniak (2002) κ.ά.

Σε αλκαλιόχους αστρίους με υψηλή περιεκτικότητα σε Ba συγκριτικά με τα πλαγιόκλαστα, παρατηρούμε έντονη αντικατάσταση του K^{+} από Ba^{+2} αντί του Ca^{+2} από Ba^{+2} , γεγονός που οφείλεται στην επιλεκτικότητα του μηχανισμού αντικατάστασης των M θέσεων, που προτιμά το μέγεθος του ιόντος να παίζει σπουδαιότερο ρόλο, σε σχέση με το φορτίο, ή το δυναμικό του κ.α. (Henderson 1982, Guo & Trevor 1989).

Οι ζωνώδεις κρύσταλλοι αστρίων συστασιακά είναι αποτέλεσμα τριαδικών συστημάτων (Smith & Brown 1988), που είναι πιο περίπλοκα και δυσνόητα από το δυαδικό σύστημα Or-Ab, με κάποια επουσιώδη στοιχεία όπως (Fe, Mg, Ba) να διαδραματίζουν έναν σημαντικό ρόλο στο κρυσταλλικό πλέγμα των αστρίων, κατά τη διάρκεια ανάπτυξης τους.

Σε υψηλές τιμές θερμοκρασίας και πίεσης, τα κατιόντα Na^{+} εισέρχονται εύκολα στη δομή των αστρίων και σχηματίζουν ισόμορφες παραμίξεις μεταξύ της

K-ούχου και της Na-ούχου φάσης τους, γιατί το Na^+ όντας μικρότερο σε μέγεθος, έχει στις υψηλές θερμοκρασίες μεγαλύτερη διαχυτική ικανότητα έναντι του K^+ και διεισδύει ευκολότερα στην κρυσταλλική δομή των K-ούχων αστρίων (Henderson 1982).

Η κατανομή του Ba στους αστρίους επηρεάζεται κυρίως από τη θερμοκρασία (Barth 1969) και μάλιστα προτιμά τα πλαγιόκλαστα σε σχέση με τους K-ούχους αστρίους σε υδροθερμικά πειράματα στους 600°C (Iiyama 1968) με φυσικούς αστρίους που περιέχουν χαμηλά ποσοστά Ba. Γενικά το Ba προτιμά το ρευστό μάγμα σε σχέση με τους συνυπάρχοντες φαινοκρυστάλλους πλαγιόκλαστων, ενώ προτιμά φαινοκρυστάλλους αλκαλιούχων αστρίων σε σχέση με το ρευστό (Brown 1985).

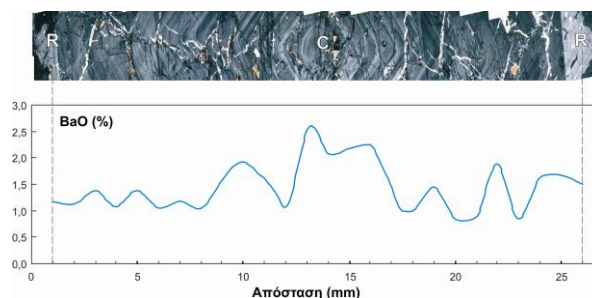
Με την ψύξη του μάγματος δημιουργούνται και οι υπόλοιπες ζώνες, που περιβάλλουν τον πυρήνα και έχουν αυξανόμενη περιεκτικότητα σε Si και K, επειδή με την πτώση της θερμοκρασίας ελαττώνεται η διεισδυτική ικανότητα του κατιόντος Ba^{+2} στο κρυσταλλικό πλέγμα. Από το πάχος τους μπορεί κανείς να καταλάβει και την ταχύτητα κρυστάλλωσης τους.

Ζώνες με μεγάλο πάχος φανερώνουν μικρότερη διάρκεια ανάπτυξής τους και αντιστρόφως. Γι' αυτό το λόγο και στα ηφαιστειακά πετρώματα, όπου η κρυστάλλωση και ψύξη του μάγματος έγινε γρηγορότερα παρατηρούνται παχύτερες και πιο καλοσχηματισμένες ζώνες. Τέλος, ζώνες όπου το πάχος τους διαφέρει υπονοούν ότι η ανάπτυξή τους έγινε με εναλλασσόμενες συνθήκες θέρμανσης-ψύξης του τήγματος.

Για την οπτική απεικόνιση της συσχέτισης οπτικής και χημικής ζώνωσης αναλύθηκε ο κρύσταλλος F-2 (ηφαιστειακό δείγμα) οπτικά και χημικά (Σχ. 5). Πιο αναλυτικά, ο κρύσταλλος κόπηκε στη μέση, κάθετα στον κρυσταλλογραφικό άξονα a, και από τις δύο κατατοπτρικές επιφάνειες των δύο τεμαχίων του κατασκευάστηκαν δύο τομές, μια λεπτή για τη μικροσκοπική εξέταση και μια λεπτή στιλπνή για τη μικροανάλυση. Η ανάλυση έγινε επί ευθείας γραμμής η οποία άρχιζε από την περιφέρεια (M) και δια μέσου του πυρήνα (C) κατέληγε στην απέναντι περιφέρεια (M). Στη συνέχεια και με βάση τις αναλύσεις που πάρθηκαν, απεικονίστηκαν γραφικά οι κατανομές περιεκτικότητας για τα οξείδια: SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O και BaO . Από τα κατασκευασθέντα διαγράμματα (παραλείπονται) διαπιστώθηκε γενικά "χωρική" (spatial) κατανομή των διαφόρων στοιχείων, που δεν ήταν όμως παρόμοια για κάθε στοιχείο. Την υψηλότερη ταύτιση οπτικής και χημικής ζώνωσης εμφανίζει το Ba. Στο σχήμα 5 απεικονίζεται η συνδυασμένη μικροφωτογραφία (οπτική ζώνωση) της στιλπνής τομής και της χημικής ανάλυσης του BaO. Στο διάγραμμα διακρίνονται σαφώς 3 περιοχές (R-C-R) και σε κάθε μια από αυτές μικρότερες διακυμάνσεις περιεκτικότητας (ζώνες), που ταυτίζονται με τις μικρότερες περιεχόμενες οπτικές ζώνες.

Σε εφαρμογή των παραπάνω διατυπώνεται η γενική άποψη για τη δημιουργία των ζωνωδών φαινοκρυστάλλων που μελετήθηκαν. Κατά τα αρχικά στάδια κρυστάλλωσης δημιουργήθηκαν οι πυρήνες των φαινοκρυστάλλων, που λόγω της υψηλής θερμοκρασίας του τήγματος επέτρεψαν την είσοδο του μεγάλου κατιόντος Ba^{+2} στις M θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Για την ηλεκτροχημική αντιστάθμιση της δομής, αντικαταστάθηκε ταυτόχρονα το Si^{+4} από το Al^{+3} στις T θέσεις, άρα επηρέασε την ταξινόμηση Si/Al, αλλά και την ενεργειακή κατάσταση της δομής.



Σχήμα 5. Αντιπαράθεση της λεπτής τομής του δείγματος F-2 με την κατανομή της περιεκτικότητας σε Ba από τα δεδομένα των χημικών αναλύσεων που έγιναν (R= περιφέρεια, C= πυρήνας).

Όπως είναι γνωστό οι κρυσταλλοχημικές ιδιότητες της δομής ελέγχονται από: 1) αλλαγές στη χημική σύσταση των κρυστάλλων και 2) από διαφοροποιήσεις σε διαφορετικά τμήματα του ίδιου κρυστάλλου (Smith 1974, Smith & Brown 1988, Novis 1986). Θα μπορούσε συνεπώς να αχθεί το συμπέρασμα, πως οι δύο παράγοντες, συνδυαζόμενοι μεταξύ τους, προκαλούν το αποτέλεσμα της παρατηρούμενης οπτικής ζώνωσης. Βέβαια η αλλαγή στη χημική σύσταση των κρυστάλλων από τον πυρήνα προς την περιφέρεια τους θα πρέπει να αποδειχθεί, ότι συνδυάζεται με διαφοροποίηση στην κρυσταλλοδομή των δειγμάτων προς την ίδια κατεύθυνση, που ερευνήθηκε με την ακτινογραφική εξέταση των δειγμάτων.

6 ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ

Συγκρίνοντας τις σταθερές της κυψελίδας των τριών ζωνών (R, I, C) για κάθε δείγμα D παρατηρούμε πως εμφανίζονται διαφορές από ζώνη σε ζώνη, αποδεικνύοντας έτσι τη συστασιακή διαφορά (χωρική κατανομή), με κοινή τάση ελάττωσής τους από την περιφέρεια προς τον πυρήνα (Πίν. 3). Η τιμή της ενδιάμεσης ζώνης είναι άλλοτε υψηλότερη από την περιφέρεια και άλλοτε η ελάττωση γίνεται κανονικά. Εξαιρέση αποτελεί μόνο η μεταβολή της γωνίας β στο δείγμα D₄, όπου οι τιμές της εμφανίζουν συνεχή αυξητική τάση από την περιφέρεια προς τον πυρήνα του φαινοκρυστάλλου.

Η σημαντικότερη όμως παρατήρηση είναι η κοινή μεταβολή των τιμών του όγκου όπου από την περιφέρεια προς τον πυρήνα μειώνονται είτε ομαλά (πλουτωνικό δείγμα D₁) είτε με ίδιες ή λίγο υψηλότερες τιμές στην ενδιάμεση ζώνη (δείγματα D₂, D₄ και D₈).

Στα ηφαιστειακά δείγματα D₂ και D₄, οι τρεις ζώνες έχουν παρόμοια ταξινόμηση (όσον αφορά την κατανομή Si, Al), ενώ η σύστασή τους αλλάζει εμφανώς. Ο πυρήνας γίνεται περισσότερο νατριούχος. Στην ενδιάμεση ζώνη τα άτομα Al δεν έχουν προλάβει να ταξινομηθούν, παρόλα αυτά η σύσταση γίνεται περισσότερο καλιούχα. Τέλος στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (βλ. Πίν. 3) η ταξινομημένη διάταξη είναι μεγαλύτερη, ενώ τα άτομα K υπερτερούν στις M θέσεις. Στα πλουτωνικά δείγματα D₁ και D₈ οι παρατηρήσεις είναι όμοιες με αυτές που ισχύουν στα ηφαιστειακά δείγματα. Οι

διαφορές όμως ανάμεσα στις τρεις ζώνες δεν είναι τόσο ευδιάκριτες, πράγμα αναμενόμενο.

Από τις μέχρι τώρα παρατηρήσεις επιβεβαιώνονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης, δείχνοντας ότι τα στοιχεία Al, Na και Ba συναντώνται σε μεγαλύτερο βαθμό στον πυρήνα, σε αντίθεση με το Si και K που διεισδύουν πιο εύκολα στο κρυσταλλικό πλέγμα σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Οι χημικές αναλύσεις έδειξαν ότι υπάρχει χημική ζώνωση για όλα τα στοιχεία του πλέγματος και κυρίως για το Ba και Na, που επιβεβαιώνεται από τα ακτινογραφήματα με τις κρυσταλλοδομικές μεταβολές που καταγράφηκαν.

Πίνακας 3. Κρυσταλλογραφικές σταθερές και θερμοκρασίες ταξινόμησης των αστρίων που υπολογίστηκαν από τις κρυσταλλογραφικές σταθερές των ακτινογραφημάτων, μέσω νομογραμμάτων.

Δείγμα	Ζώνη	a	b	c	V	Θερμοκρασία
D1	R	8,5714	12,9888	7,1988	720,4664	641,2 °C
	I	8,5576	12,9715	7,2034	718,4540	567,6 °C
	C	8,8432	12,9863	7,1968	717,4429	644,1 °C
D2	R	8,4645	12,9982	7,1746	708,8155	847,1 °C
	I	8,4689	13,0079	7,1767	709,9483	841,2 °C
	C	8,4441	12,9695	7,1597	704,4795	867,6 °C
D4	R	8,4465	13,0089	7,1858	709,4009	767,6 °C
	I	8,4652	13,0071	7,1758	709,6941	838,3 °C
	C	8,4348	12,9768	7,1643	703,3968	835,2 °C
D8	R	8,5647	12,9794	7,1976	718,8758	626,5 °C
	I	8,5899	12,9979	7,2053	722,7629	614,7 °C
	C	8,5377	12,9819	7,1957	716,7978	644,1 °C

7 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΔΟΜΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ - ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Ο βαθμός ταξινόμησης Al/Si στους φυσικούς αστρίους εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία αλλά και από τις διατμητικές τάσεις, την παρουσία πηθικών, την ταχύτητα ψύξης και τη χημική σύσταση και γενικά οι νατριούχοι άστριοι αποκτούν ταξινομημένη διάταξη ταχύτερα από τους καλιούχους (Stewart & Wright 1974, Koroneos & Christofides 1985). Η εξάρτηση της περιεκτικότητας σε Al στις T1 θέσεις από τη θερμοκρασία δεν είναι γραμμική και υπολογίζεται από νομογράμματα που υποδεικνύουν το σημείο που σταμάτησε η ταξινόμηση και ο άστριος απέκτησε την τελική δομική κατάσταση του.

Με βάση την προβολή των κυψελιδικών παραμέτρων b-c των τριών ζωνών κάθε δείγματος στο διάγραμμα των Stewart & Wright (1974), προκύπτουν οι θερμοκρασίες που φαίνονται στον πίνακα 3.

8 ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την επεξεργασία των χημικών και ακτινογραφικών δεδομένων αξίζει να διευκρινισθεί ο ρόλος του βαρίου στο φαινόμενο της ζώνωσης. Κατά την κρυστάλλωση του μάγματος δημιουργήθηκαν οι πυρήνες των φαινοκρυστάλλων, που μελετήθηκαν. Το μάγμα ήταν πλούσιο σε βάριο και λόγω της υψηλής θερμοκρασίας ευνοήθηκε η είσοδος του στο πλέγμα των αστρίων. Όμως κατά την είσοδό του και για την απαί-

ραίτη ηλεκτροχημική εξισορρόπηση έγινε μεταβολή του $AlSi_3$ σε Al_2Si_2 , που συνοδεύτηκε από πλήρη αναδιοργάνωση και παραμόρφωση του πλέγματος, γιατί κατά τη μετάβαση από τη μία μορφή στην άλλη συνέβη σμίκρυνση των αποστάσεων μεταξύ των τετραεδρικών θέσεων και ταυτόχρονη αλλαγή της ταξινόμησης - καθώς τα άτομα Al μεταναστεύουν από τις T2 θέσεις στις T1 θέσεις. Συνέπεια των παραπάνω είναι η μείωση του όγκου της κυψελίδας των φαινοκρυστάλλων στον πυρήνα τους, γεγονός που αποδείχθηκε κατά την ακτινογραφική εξέταση.

Η μείωση του όγκου της κυψελίδας και κυρίως η μεταβολή του βαθμού ταξινόμησης, υποδεικνύει την άμεση σχέση της ζώνωσης με την είσοδο του βαρίου στο πλέγμα, γιατί η αλλαγή της ταξινόμησης μεταβάλλει και τη γωνία 2Va των οπτικών αξόνων. Στα πλουτωνικά πετρώματα η αργή κρυστάλλωση του μάγματος, δικαιολογεί την μεταβολή της περιεκτικότητας σε βάριο, λόγω της βαθμιαίας ψύξης του και της αύξησης των πηθικών συστατικών που επίσης την επηρεάζουν. Συνεπώς η ομαλή αύξηση του κυψελιδικού όγκου, από τον πυρήνα προς την περιφέρεια καθώς το βάριο μειώνεται προς την ίδια κατεύθυνση συνάδει με την ταυτόχρονη μετανάστευση των ιόντων πυριτίου από τις θέσεις T₂ στις θέσεις T₁.

Σε περιπτώσεις πιθανής αναζωπύρωσης του μάγματος, που μπορεί να προκληθεί από ποικίλους λόγους, το σύστημα μεταβάλλεται ακολουθώς. Απόδειξη είναι και η ανώμαλη μείωση του όγκου της κυψελίδας με τις υψηλότερες τιμές της ενδιάμεσης ζώνης από την περιφέρεια, που επιβεβαιώνεται από τις θερμοκρασίες (Πίν. 3), που είναι υψηλότερες στην περιφέρεια σε σχέση με την ενδιάμεση ζώνη.

Τέλος, η διαδικασία της ταξινόμησης στους φαινοκρυστάλλους είναι υψηλότερη στα ηφαιστειακά πετρώματα, σε σχέση με τα πλουτωνικά, λόγω της μικρής ταχύτητας ψύξης του μάγματος και της βαθμιαίας μείωσης της πίεσης κατά την άνοδο του μάγματος στους πλουτωνίτες, που επέτρεψαν τη μετακίνηση ιόντων στο πλέγμα μέχρι τις χαμηλότερες θερμοκρασίες, σε αντίθεση με τα ηφαιστειακά πετρώματα, όπου η ταξινόμηση διακόπηκε απότομα σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Συμπερασματικά κατά την εξέταση των φαινοκρυστάλλων K-ούχων αστρίων από Τριτογενή όξινα, πλουτωνικά και ηφαιστειακά, πετρώματα της νήσου Σαμοθράκης διαπιστώθηκε ότι η οπτική ζώνωση που τα χαρακτηρίζει ήταν τόσο σε μακρο- όσο και σε μικροσκοπικό επίπεδο έντονη.

Οι χημικές αναλύσεις έδειξαν αυξητική τάση της συμμετοχής των ιόντων Al, Na και Ba προς τον πυρήνα των φαινοκρυστάλλων, ενώ αντίθετα το ποσοστό των ιόντων Si και K μειωνόταν προς την ίδια κατεύθυνση.

Η στατιστική επεξεργασία των παραπάνω αναλύσεων υπέδειξε τη ζωνώδη κατανομή των στοιχείων, που εισέρχονται στο πλέγμα. Η ζωνώδης κατανομή δεν είχε την ίδια ένταση για όλα τα στοιχεία. Μεγαλύτερη διακύμανση τιμών εμφανιζόταν για το Ba και το Na.

Από την ακτινογραφική εξέταση διαπιστώθηκαν διαφορετικές τιμές σταθερών κυψελίδας για κάθε μια ζώνη. Η πιο αξιοσημείωτη παρατήρηση ήταν η μείωση

του όγκου της κυψελίδας από την περιφέρεια προς τον πυρήνα των κρυστάλλων.

Με τη χρήση κατάλληλων διαγραμμάτων εκτιμήθηκε ο βαθμός ταξινόμησης κάθε ζώνης και βρέθηκε ότι η πορεία του ήταν αύξουσα από τον πυρήνα προς την περιφέρεια. Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας, όπου σταμάτησε η διαδικασία της ταξινόμησης, φανέρωσε πως η κρυστάλλωση του μάγματος δεν ήταν ομαλή.

Συνδυάζοντας τις παραπάνω παρατηρήσεις συμπεραίνεται, ότι τόσο οι φυσικοχημικές συνθήκες κρυστάλλωσης του μάγματος, όσο και η φύση των ιόντων, που εισέρχονται στο πλέγμα των αστρίων είναι υπεύθυνες για το φαινόμενο της ζώνωσης. Το σημαντικότερο ρόλο διαδραματίζει το Ba μιας και η μικρή περιεκτικότητά του δεν το εμποδίζει να προκαλεί μεγάλες ανακατατάξεις στην κρυσταλλική δομή των K-ούχων αστρίων, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα στοιχεία που συμμετέχουν σ' αυτό.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν τον καθηγητή κ. Giampiero Poli (Πανεπιστήμιο Περούτζια) για την ανάλυση των δειγμάτων με LA-ICP-MS και τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Γεώργιο Βουτσά (Τμήμα Φυσικής) για την παροχή βοήθειας στη λήψη των ακτινογραφημάτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ελευθεριάδης Γ., Esson J. & Χριστοφίδης Γ. 1989. Πετρολογία και γεωχημεία των τριτογενών ηφαιστειών της Σαμοθράκης (Β. Ελλάδα). Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας, 23/2, 429-442.
- Heimann K.O., Lebkucher H. & Kreider W. 1972. Γεωλογικός χάρτης Ελλάδος. Φύλλο Σαμοθράκης, 1:50.000. Ι.Γ.Ε.Υ., Αθήνα.
- Ματζιάρη Α. Γ. & Κοκκίνη Μ. 1992. Χημική και Ακτινογραφική Μελέτη Φαινοκρυστάλλων Καλιούχων Αστρίων από Τριτογενή πυριγενή πετρώματα της Νήσου Σαμοθράκης, Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 153 σελ.
- Τσικούρας Β. 1992. Οι οφιοίθιοι της νήσου Σαμοθράκης. Διερεύνηση των γεωλογικών, πετρολογικών και γεωχημικών χαρακτηριστικών των οφιολίθων και των γειτονικών τους εμφανίσεων. Διδ. Διατριβή, Παν. Πατρών, 435 σελ.
- Albarede F. & Bottinga Y. 1972. Kinetic disequilibrium in trace element partitioning between phenocrysts and host lava. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 36, 141–156.
- Barth T.F.W. 1969. *Feldspars*. London: Wiley-Interscience, 261p.
- Blundy J.D. & Shimizu N. 1991. Trace element evidence for plagioclase recycling in calc-alkaline magmas. *Earth and Planetary Science Letters* 102, 178–197.
- Brown W.L. 1985. *Feldspars and feldspathoids* (book reviews) rev. by J.R. Goldsmith. *Science*, 229, 261-262.
- Cherniak D.J. 2001. Pb diffusion in Cr diopside, augite and enstatite, and consideration of the dependence of cation diffusion in pyroxene on oxygen fugacity. *Chem. Geol.* 177, 381–397.
- Cherniak D.J. 2002. Ba diffusion in feldspars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66/ 9, 1641–1650.
- Christofides G., Eleftheriadis G., Esson J., Soldatos T., Koroneos A. & Bröcker, M. (2000). The evolution of the Samothraki granitic pluton (N. Aegean sea, Greece): geochronology, chemical and isotopic constraints for AFC modelling. *Proc. 3rd Intern. Conf. Geol. Eastern Mediterranean*, eds, I. Panayides, C. Xenophontos & J.

- Malpas, Nicosia, 193-209.
- Dowty E. 1980. Crystal-chemical factors affecting the mobility of ions in minerals. *American Mineralogist*, 65, 174-182.
- Ginibre C., Wörner G. & Kronz A. 2004. Structure and dynamics of the Laacher See magma chamber (Eifel, Germany) from major and trace element zoning in sanidine: a cathodoluminescence and electron micro-probe study. *Journal of Petrology* 45, 2197–2223.
- Ginibre C., Wörner G. & Kronz A. 2007. Crystal zoning as an archive for magma evolution. *Elements* 3, 261–266.
- Guo J. & Trevor H. 1989. Barium partitioning between alkali feldspar and silicate liquid at high temperature and pressure. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 102, 328-335.
- Heier K.S. & Taylor S.R. 1959. Distribution of Ca, Sr, and Ba, in Southern Norwegian Pre-Cambrian alkali feldspars. *Geochim. et Cosmoch. Acta*, 17, 286-304.
- Henderson P. 1982. *Inorganic Geochemistry*. International Edition: Pergamon Press, 353p.
- Hovis L. G. 1986. Behavior of alkali feldspars: Crystallographic properties and characterization of composition and Al-Si distribution, *American Mineralogist*, Volume 71, pages 869-890.
- Icenhower J. & London D. 1996. Experimental partitioning of Rb, Cs, Sr, and Ba between alkali feldspar and peraluminous melt. *American Mineralogist* 81, 719–734.
- Iiyama J.T. 1968. Etude experimentale de la distribution d'elements en traces entre feldspaths: feldspath potassique et plagioclase coexistants. *Distribution de Rb, Cs, Sr et Ba à 600°C*. *Bull. Soc. Fr. Mineral Cristallogr.*, 91, 130-140.
- Kauffman G., Kockel F. & Mollat H. 1976. Notes on the stratigraphic and paleogeographic position of the Svoula Formation in the Innermost Zone of the Hellenides (Northern Greece). *Bull. Soc. Geol. France*, 18, 225-230.
- Koroneos A. & Christofides G. 1985. Preliminary investigation on Al/Si distribution in K-Feldspars from Samothraki island (N. Aegean Sea). *Ορυκτός Πλούτος* 37, 27-32.
- Long P.E. & Luth W.C. 1986. Origin of K-feldspar megacrysts in granitic rocks: implications of a partitioning model for barium. *American Mineralogist* 71, 367–375.
- Menhert K.R. & Busch W. 1985. The formation of K-Feldspars megacrysts in granites migmatites and augengneisses. *Neues Jahrbuch Miner.*, Stuttgart, 151/3, 229-259.
- Singer B.S., Dungan M. A. & Layne G.D. 1995. Textures and Sr, Ba, Mg, Fe, K and Ti compositional profiles in volcanic plagioclase: clues to the dynamics of calc-alkaline magma chambers. *American Mineralogist* 80, 776–798.
- Smith J.V. 1974. *Feldspar Minerals 1. Crystal structures and physical properties*. Berlin, Heidelberg, N. York: Springer-Verlag, 672p.
- Smith J.V. & Brown W. 1988. *Feldspar minerals 1. Crystal Structures, Physical, Chemical and Microtextural Properties*. 2nd revised and extended ed. Berlin, Heidelberg, N. York, London, Paris, Tokyo: Springer-Verlag, 828.
- Stewart D.B. & Wright T.L. 1974. Al/Si order and symmetry of natural alkali feldspars and the relationship of strained cell parameters to bulk composition. *Bull. Soc. Fr. Mineral Cristallogr.*, 97, 356-377.
- Vlahou M., Christofides G., Eleftheriadis G., Pinarelli L. & Koroneos A. 2006. Tertiary volcanic rocks from Samothraki Island (N. Aegean, Greece): Sr and Nd isotope constraints on their evolution. In: *Post-collisional tectonics and magmatism in the eastern Mediterranean region*, Geological Society of America, Special Paper 409, 283-304.
- Wright T.L. & Stewart D.B. 1968. X-RAY and optical study of alkali feldspar: I. Determination of composition and structural state from refined unit-cell parameters and 2V. *American Mineralogist*, 53, 38-87.
- Wright T.L. 1968. X-RAY and optical study of alkali feldspar: II. An X-RAY method for determining the composition and structural state from measurement of 2 values for three reflections. *American Mineralogist*, 53, 88-103.

Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Τιμητική έκδοση στη μνήμη του ομότιμου καθηγητή Κ. Σολδάτου	Ειδικός τόμος 101	55-61	Θεσσαλονίκη 2012
--	----------------------	-------	---------------------

ΜΕΛΕΤΗ ΡΕΥΣΤΩΝ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΩΝ ΣΤΟΥΣ ΠΗΓΜΑΤΙΤΕΣ ΤΟΥ ΠΛΟΥΤΩΝΙΤΗ ΤΗΣ ΣΙΘΩΝΙΑΣ, ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ, Β. ΕΛΛΑΔΑ

Μέλφος Β., Σταματιάδης Α., Πιπερά Κ., και Χριστοφίδης Γ.

Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 546 24 Θεσσαλονίκη, melfosv@geo.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετούνται τα ρευστά εγκλείσματα στο χαλαζία των πηγματιτικών φλεβών του πλουτωνίτη της Σιθωνίας. Όλα τα εγκλείσματα είναι δευτερογενή και περιέχουν μία υγρή υδάτινη φάση (L) και μία αέρια φυσαλίδα (V) που καταλαμβάνει όγκο 10-20%. Οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης κυμαίνονται από 206° έως 375°C, με ένα μέγιστο στους 290°C. Το NaCl είναι το κύριο συστατικό των διαλυμάτων και οι αλατότητες είναι πολύ χαμηλές (0,3 έως 3,1% κβ ισοδ. NaCl) κάτι που δείχνει την παρουσία μετεωρικών υδάτων. Με βάση ορυκτολογικά, πετρογραφικά, γεωχημικά και ισοτοπικά κριτήρια σε συνδυασμό με τη μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων, διαπιστώθηκε η παρουσία ενός θερμικού γεγονότος πριν από 38-28 Ma, που επηρέασε τον πλουτωνίτη της Σιθωνίας, μαζί και τους πηγματίτες. Είναι πιθανό το θερμικό γεγονός να έφθασε σε θερμοκρασία τους 300±50° C, με τη συμμετοχή ρευστών χαμηλής αλατότητας, πιθανώς μετεωρικής προέλευσης, σε πιέσεις που φθάνουν έως 0,9 kbar.

ABSTRACT

FLUID INCLUSION STUDY IN THE PEGMATITES OF THE SITHONIA PLUTONIC COMPLEX, CHALKIDIKI, N. GREECE

Melfos V., Stamatiadis A., Pipera K., and Christofides G.

Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 546 24, Thessaloniki, melfosv@geo.auth.gr

The Sithonia plutonic complex intrudes into the rocks of the Serbomacedonian Massif and the Circum Rhodope Belt. The orientation of the complex is NW-SE, which is parallel to the geotectonical zones on both sides. The complex was formed in a tectonic regime of pre-collision continental plates and is related with a subducted ocean plate. The age of the pluton has been estimated in Eocene, about 50 Ma, while a thermal event of 300±50°C, has followed its crystallization, approximately at 38-28 Ma. Petrographically the complex consists of five main types: two-mica granites, leucogranites, sometimes porphyritic, biotite granodiorites, hornblende-biotite granodiorites, and also some parts with composition of hornblende-biotite granodioritic tonalites. Also, there are small-scale magmatic bodies, such as aplites, pegmatites, granodiorite porphyries and quartz-dioritic enclaves. The pegmatites of Sithonia intrude all the petrographic types of the pluton and the surrounding metamorphic rocks. Their formation is due to a residual magma that crystallized during the late stages of fractional crystallization of the plutonic body, while part of them was formed from the recrystallization of the aplites. They mainly consist of quartz, microcline, plagioclase, muscovite, while biotite and garnet are found in smaller quantities. The minerals are clearly influenced by the subsequent circulation of the solutions, due to the thermal event reported. The study of the fluid inclusions found in quartz of the pegmatites revealed that they are secondary, while primary inclusions are lacking, probably due to subsequent thermal activity. All the studied fluid inclusions are hosted in quartz, while their distribution varies among the samples. The microthermometric analyses showed that the homogenization temperatures range between 206° and 375°C, with a maximum at 290°C. The salinities of the fluid inclusions are low (0.5 to 3.1% wt NaCl), suggesting a possible meteoric water origin. Based on the temperatures (300±50°C) calculated from previous isotopic investigations, we calculated the pressures which rise up to 0.9 Kbar.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο πλουτωνίτης της Σιθωνίας αποτελεί ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα του μαγματισμού κατά το Ηώκαινο-Ολιγόκαινο στο χώρο του Βορείου Αιγαίου (Christofides et al. 1990). Ένα από τα χαρακτηριστικά του γνωρίσματα είναι το σχετικά πυκνό δίκτυο πηγματιτικών φλεβών, κυρίως στα περιθώριά του.

Οι συνθήκες σχηματισμού των πηγματιτών σε παγκόσμια κλίμακα υπήρξε αντικείμενο μελέτης από

πολλούς συγγραφείς. Σύμφωνα με τον London (2005) οι πηγματίτες σχηματίζονται όταν σε ένα πυριτικό τήγμα επέρχεται κορεσμός σε πτητικά συστατικά και συγκεκριμένα όταν αυτά βρίσκονται σε αέρια φάση. Στην περίπτωση αυτή το K καθώς και άλλα πτητικά στοιχεία, όπως B, Be και Li, αποβάλλονται από το διάλυμα μέσω της αέριας φάσης και σχηματίζουν αντίστοιχης σύστασης ορυκτές φάσεις. Η μελέτη ρευστών εγκλει-

σμάτων σε πηγματίτες έχει δείξει σχετικά υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις σχηματισμού. Οι πηγματίτες του Kulam και του San Diego στην Καλιφόρνια των ΗΠΑ, σχηματίστηκαν σε θερμοκρασίες 425°-475° C και πιέσεις 2,4-2,8 Kbars (London 1986). Οι πηγματίτες στο Strzelin Massif της Πολωνίας σχηματίστηκαν σε θερμοκρασίες έως 500° C και πιέσεις 0,8-1,4 kbar (Kozłowski & Metz 2003). Αντίστοιχα οι υψηλότερες θερμοκρασίες σχηματισμού των πηγματιτών του Olary Block της Νότιας Αυστραλίας, υπολογίστηκαν σε >650° C και οι πιέσεις έως 5 kbar. Τα διαλύματα των εγκλεισμάτων αυτών είχαν αλατότητες έως 23,4 wt% NaCl, ενώ το CO₂ συμμετείχε σε μεγάλο ποσοστό (Lu & Lottermoser 1997). Διαλύματα πλούσια σε CO₂ ανιχνεύθηκαν επίσης στους πηγματίτες στο Black Hills (South Dakota, USA) οι οποίοι σχηματίστηκαν σε θερμοκρασίες 340° C και πιέσεις 2.7 kbar (Sirbescu & Nabelek 2003).

Στην παρούσα εργασία, που αποτελεί τμήμα της πτυχιακής εργασίας του Σ.Α. (Σταματιάδης 2010), πα-

ρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης των ρευστών εγκλεισμάτων που πραγματοποιήθηκε σε χαλαζία από επιλεγμένα δείγματα πηγματιτικών φλεβών στον πλουτωνίτη της Σιθωνίας. Σκοπός της εργασίας είναι η εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τις συνθήκες σχηματισμού και την εξέλιξη των πηγματιτικών αυτών φλεβών.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Ο πλουτωνίτης της Σιθωνίας καταλαμβάνει ένα μεγάλο τμήμα της ομώνυμης χερσονήσου στη Χαλκιδική και διεισδύει στα πετρώματα της Περιοδοπτικής Ζώνης και τοπικά της Σερβομακεδονικής Μάζας (Σχ. 1). Αποτελείται από διμαρμαρυγικό γρανίτη, λευκογρανίτη, βιοτιτικό γρανοδιорίτη, κερροσιλιβικό-βιοτιτικό γρανοδιорίτη και ορισμένα τμήματα με σύσταση κερροσιλιβικού-βιοτιτικού γρανοδιωριτικού τοναλίτη (Σαπουντζής κ.ά. 1976, 1979, Soldatos & Sapountzis 1975, Soldatos et al. 1976, De Wet 1989, Christofides et al.



Σχήμα 1. Τροποποιημένος γεωλογικός χάρτης του πλουτωνίτη της Σιθωνίας κατά Christofides et al. (2007) με τα σημεία δειγματοληψίας.

1990, D' Amico et al. 1990 και Christofides et al. 2007). Οι γρανοδιορίτες και οι τοναλίτες εγκλείουν μικροκοκκώδη εγκλείσματα χαλαζιο-διοριτικής σύστασης. Επίσης, εντοπίζονται μικρότερης έκτασης σώματα, όπως γρανοδιοριτικοί πορφύρες. Ο πλουτωνίτης, ιδιαίτερα στα περιθώρια του, αλλά και τα περιβάλλοντα πετρώματα διασχίζονται από πυκνό δίκτυο απλιτικών και πηγματιτικών φλεβών (Τσιλιμπάρη 1988).

Η μαγματική διείσδυση προκάλεσε σε ορισμένες περιπτώσεις θερμο-μεταμορφικά φαινόμενα στα περιβάλλοντα πετρώματα, δημιουργώντας μεταμορφική άλω επαφής, κυρίως με τα πετρώματα της Περιροδοπικής ζώνης, πάχους έως 100 m (Kockel et al. 1977, Christofides et al. 1990, D' Amico et al. 1990).

Η ηλικία σχηματισμού του πλουτωνίτη της Σιθωνίας υπολογίζεται, με βάση τις ραδιοχρονολογήσεις, στο Ηώκαινο. Οι Christofides et al. (1990) υπολόγισαν, με τη μέθοδο Rb/Sr ολικού πετρώματος (ισόχρονη), ηλικία 50.4 ± 0.7 Ma ενώ για δείγματα μοσχοβίτη 54.6 ± 1.8 έως 49.7 ± 1.5 Ma στο διμαρμαρυγιακό γρανίτη και 48.9 ± 1.6 έως 44.6 ± 1.4 Ma στο λευκογρανίτη, και για δείγματα βιοτίτη 47.7 ± 1.4 έως 43.6 ± 1.4 Ma στο διμαρμαρυγιακό γρανίτη και 37.5 ± 1.1 έως 28.8 ± 0.9 Ma στο λευκογρανίτη. Έτσι, οι παραπάνω συγγραφείς τοποθετούν τη διείσδυση του πλουτωνίτη στο Ηώκαινο (~50 Ma) κάτι που συμφωνεί και με τους Alagna et al. (2008) οι οποίοι χρησιμοποιώντας τη μέθοδο U/Pb σε ζirkόνιο (LA-ICP-MS), προσδιόρισαν ηλικίες σχηματισμού 51.32 ± 0.89 Ma.

Οι Christofides et al. (1990) διαπίστωσαν ότι οι νεώτερες ηλικίες παρατηρούνται στους βιοτίτες του λευκογρανίτη και υπέθεσαν ότι ένα νεότερο παραμορφωτικό γεγονός επηρέασε τον πλουτωνίτη της Σιθωνίας, ιδιαίτερα το ανατολικό τμήμα του, πριν από 28-30 Ma, δημιουργώντας έντονες κατακλαστικές δομές, το οποίο επανισορρόπησε μερικώς το σύστημα Rb/Sr στο βιοτίτη όχι όμως και στο μοσχοβίτη. Νέότερες έρευνες (γεωχρονολογήσεις K/Ar σε ορυκτά) από τους Πιπερά (2008) και Ρωμανίδη (2009) επιβεβαίωσαν την ύπαρξη ενός θερμικού γεγονότος που επηρέασε τον πλουτωνίτη στο όριο του Ηωκαίνου και Ολιγοκαίνου (~38-36 Ma) ή και πιο πρόσφατα.

3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Η μελέτη των συλλεχθέντων δειγμάτων περιελάμβανε οπτική και μικροθερμομετρική εξέταση. Για την οπτική εξέταση κατασκευάστηκαν 6 λεπτές τομές στον τομέα Ορυκτολογίας–Πετρολογίας–Κοιτασματολογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, όπου έγινε και η μελέτη σε πολωτικό μικροσκόπιο τύπου Leitz.

Η μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων έγινε στον Τομέα Ορυκτολογίας–Πετρολογίας–Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ., σε θερμαινόμενη τράπεζα Linkam THM 600 προσαρμοσμένη σε μικροσκόπιο Leitz SM-LUX-POL και σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας TMS 90. Στο μικροσκόπιο προσαρμόσθηκε φακός μακρινής απόστασης (long distance lense) Leitz L50. Το σύστημα Linkam THM 600 έχει δυνατότητα ψύξης και θέρμανσης του δείγματος σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από -180° έως $+600^\circ\text{C}$ (Shepherd 1981). Σύμφωνα με τους κατασκευαστές, για θερμοκρασίες από -180° έως $+200^\circ\text{C}$ η μέγιστη απόκλιση είναι 0.1°C , ενώ για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 200°C η απόκλιση είναι

1°C . Εντούτοις, για ασφάλεια στις θερμοκρασίες που μετρήθηκαν, αλλά και για την παροχή της μέγιστης δυνατής ακρίβειας, γίνεται στάθμιση της θερμαινόμενης τράπεζας κατά τακτά χρονικά διαστήματα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται χημικές ενώσεις, οργανικές και ανόργανες, που έχουν γνωστή θερμοκρασία τήξης. Οι ενώσεις αυτές καθώς και η αντίστοιχη θερμοκρασία τήξης, είναι οι παρακάτω: Τολουόλη (Toluene) -95°C , Απιονισμένο Νερό 0.0°C , Ναφθαλίνη (Naphthalin) $+80.25^\circ\text{C}$, MERCK 135 $+135^\circ\text{C}$, Ζαχαρίνη (Sacharin) $+228^\circ\text{C}$, MERCK 247 $+247^\circ\text{C}$ και Διχρωμικό Κάλιο (Potassium Dichromate) $+398^\circ\text{C}$.

Για τη μικροθερμομετρική μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων στο χαλαζία από τις πηγματιτικές φλέβες του γρανίτη της Σιθωνίας, κατασκευάστηκαν συνολικά 6 διπλά στιλβωμένες τομές, πάχους 200 έως 500 μm , στο Πανεπιστήμιο του Αμβούργου. Τα δείγματα προέρχονται από τους πηγματίτες που διεισδύουν στο λευκογρανίτη (2 δείγματα: STH-1 και STH-5), στο βιοτιτικό γρανοδιορίτη (1 δείγμα: STH-2), στον κεροστιλβικό-βιοτιτικό γρανοδιορίτη (2 δείγματα: STH-3 και STH-4), καθώς και στο διμαρμαρυγιακό γρανίτη (1 δείγμα: STH-6). Τα παραπάνω δείγματα επιλέχθηκαν με τέτοιο τρόπο, ώστε να αντιπροσωπεύουν τους πηγματίτες από όλους τους κύριους πετρογραφικούς τύπους του πλουτωνίτη της Σιθωνίας (Σχ. 1), για να διαπιστωθεί αν υπάρχουν μεταβολές στην κατάσταση των διαλυμάτων κατά τη στιγμή της παγίδευσης των ρευστών.

4 ΠΗΓΜΑΤΙΤΕΣ ΤΟΥ ΠΛΟΥΤΩΝΙΤΗ ΣΙΘΩΝΙΑΣ

Οι πηγματιτικές φλέβες του πλουτωνίτη της Σιθωνίας χαρακτηρίζονται ως «απλές», δηλαδή αποτελούνται κυρίως από χαλαζία, καλιούχο άστριο (μικροκλινή), πλαγιόκλαστο και μοσχοβίτη, ενώ σε μικρότερες ποσότητες εντοπίζονται βιοτίτης και γρανάτης. Βάσει της ορυκτολογικής τους σύστασης διακρίνονται σε μοσχοβιτικούς πηγματίτες, βιοτιτικούς πηγματίτες, γρανατούχους-μοσχοβιτικούς πηγματίτες και γρανατούχους-βιοτιτικούς-μοσχοβιτικούς πηγματίτες (Τσιλιμπάρη 1988, Σταματιάδης 2010). Συχνή είναι η παρουσία γραφικών συμφύσεων μεταξύ χαλαζία και μικροκλινή, και μυρμηκικών συμφύσεων, δηλαδή σκληρόμορφου χαλαζία μέσα σε πλαγιόκλαστο στην επαφή του με μικροκλινή. Εντοπίζονται επίσης περθίτες, δηλαδή σύμφυση καλιούχου και νατριούχου φάσης σε κρυστάλλους αστρίων, με την αναλογία της καλιούχου φάσης να υπερτερεί.

Σε αρκετές περιπτώσεις οι πηγματίτες παρουσιάζουν μία χαρακτηριστική ζώνωση με το λεπτόκοκκο (απλιτικό) υλικό να εμφανίζεται στον πυρήνα των φλεβών και το πιο αδρόκοκκο (πηγματιτικό) να εντοπίζεται στα εξωτερικά τμήματά τους. Η συγκεκριμένη δομή οφείλεται σε ανακρυστάλλωση και αντικατάσταση σε συνθήκες ανοιχτού συστήματος και με την κυκλοφορία μεταγενέστερων διαλυμάτων πλούσιων σε κάλιο (San Miguel 1969). Άλλα χαρακτηριστικά, όπως η κάλυψη των διάκενων από χαλαζία, πλαγιόκλαστο ή μικροκλινή μεταξύ μεγακρυστάλλων μικροκλινή και πλαγιόκλαστου, η παρουσία τεμνόμενων ταινιών μακροπεριθιών ή μακροπεριθιών που διατρέχουν διαφορετι-

κούς κρυστάλλους αστρίων, και η παρουσία χαλαζία με οδοντωτά όρια, συνηγορούν στη δράση ενός γεγονότος ανακρυστάλλωσης των πηγματιτών (Τσιλιμπάρη 1988, Σταματιάδης 2010).

Με βάση τα γεωχημικά χαρακτηριστικά, η Τσιλιμπάρη (1988) κατέληξε στο συμπέρασμα πως οι πηγματίτες της περιοχής αποτελούν προϊόντα των τελευταίων σταδίων διαφοροποίησης του πλουτωνίτη της Σιθωνίας.

5 ΜΕΛΕΤΗ ΡΕΥΣΤΩΝ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΩΝ

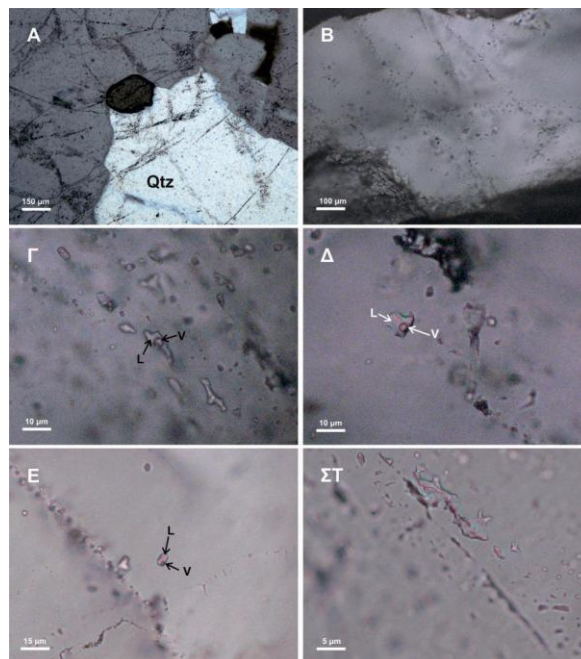
Ο χαλαζίας μέσα στον οποίο εντοπίστηκαν τα ρευστά εγκλείσματα έχει χρώμα τεφρό, είναι ημιδιαφανής και δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφορές στους διάφορους πηγματίτες. Αν και μακροσκοπικά φαίνεται απαραμόρφωτος, παρουσιάζει σημαντικά στοιχεία ανακρυστάλλωσης από τη μετατροπή του αρχικού απλιτικού υλικού σε πηγματιτικό (Τσιλιμπάρη 1988, Τσιλιμπάρη & Ελευθεριάδης 1989, Σταματιάδης 2010).

Πρωτογενή ρευστά εγκλείσματα με βάση τα κριτήρια που προσδιορίζονται από τους Roedder (1984) και Bodnar (2003), δεν βρέθηκαν. Όλα τα ρευστά εγκλείσματα στους πηγματίτες είναι δευτερογενή, αφού συνήθως βρίσκονται κατά μήκος επουλωμένων διακλάσεων (healed cracks), είτε εντός ενός κόκκου χαλαζία είτε δύο ή περισσότερων συνεχόμενων κόκκων (Σχ. 2Α, Β).

Τα ρευστά εγκλείσματα έχουν σχετικά μικρό μέγεθος που φθάνει συνήθως έως 18 μm , και σπανιότερα έως 39 μm . Έχουν ακανόνιστη μορφή (Σχ. 2Γ, Δ) και σπανίως παρατηρούνται εγκλείσματα ωσειδή, ελλειψοειδή (Σχ. 2Ε) ή με μορφή αρνητικού κρυστάλλου. Επίσης παρατηρήθηκαν εγκλείσματα με φαινόμενα αποχωρισμού (necking down) ή διαφυγής (leaking) (Σχ. 2ΣΤ). Τα φαινόμενα αυτά οφείλονται στην τεκτονική παραμόρφωση που έχουν υποστεί οι πηγματίτες της Σιθωνίας μετά την κρυστάλλωσή τους. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε ώστε να αποφευχθούν οι μετρήσεις στα εγκλείσματα αυτά, αφού τα αποτελέσματα δεν ανταποκρίνονται στις συνθήκες των ρευστών κατά την παγίδευσή τους στο χαλαζία.

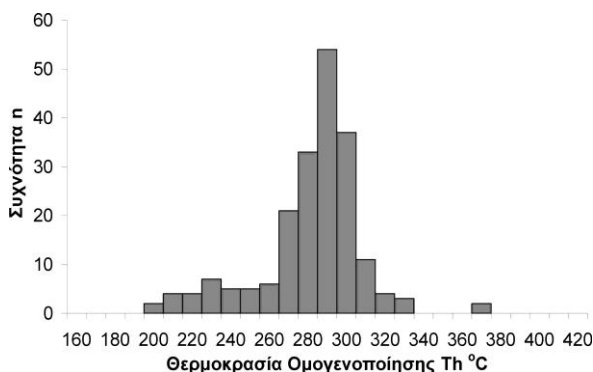
Συνολικά, μελετήθηκαν 198 ρευστά εγκλείσματα τα οποία πληρούν τις προϋποθέσεις που παραθέτει ο Roedder (1984) για μικροθερμομετρική ανάλυση. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η κατανομή και η πυκνότητα των εγκλεισμάτων στα 6 παρασκευάσματα είναι ανομοιόμορφη. Συγκεκριμένα, τα παρασκευάσματα STH-3 και STH-5 περιέχουν αρκετά ρευστά εγκλείσματα, σε αντίθεση με τα παρασκευάσματα STH-1, STH-2 και STH-6 στα οποία τα εγκλείσματα είναι λίγα, ενώ δεν εντοπίστηκαν καθόλου εγκλείσματα στο παρασκεύασμα STH-4.

Με βάση τις φάσεις που παρατηρούνται στα ρευστά εγκλείσματα σε θερμοκρασία δωματίου και τη συμπεριφορά τους κατά τη διάρκεια της θέρμανσης και της ψύξης, διακρίνουμε έναν τύπο ρευστών εγκλεισμάτων, που περιέχει μία υγρή υδάτινη φάση (L) και μία αέρια φυσαλίδα (V) που καταλαμβάνει όγκο 10-20% του εγκλεισματος (Σχ. 2Γ-Ε). Τα συνολικά αποτελέσματα της μικροθερμομετρικής μελέτης της παρούσας έρευνας παρατίθενται στον πίνακα 1 και στο ιστόγραμμα του σχήματος 3.



Σχήμα 2. Φωτογραφίες (πολωτικό μικροσκόπιο) ρευστών εγκλεισμάτων σε χαλαζία από τους πηγματίτες στον πλουτωνίτη της Σιθωνίας. Α. Διασταυρούμενες «ιχνογραμμές» με δευτερογενή ρευστά εγκλείσματα κατά μήκος επουλωμένων διακλάσεων σε χαλαζία (Qtz), δείγμα STH-1. Β. Δευτερογενή ρευστά εγκλείσματα κατά μήκος επουλωμένων διακλάσεων, δείγμα STH-5. Γ. Δευτερογενή ρευστά εγκλείσματα με ακανόνιστη μορφή κατά μήκος επουλωμένης διάκλασης, δείγμα STH-1. Δ. Ρευστό εγκλείσμα με ανώμαλο σχήμα, δείγμα STH-3. Ε. Δευτερογενή ρευστά εγκλείσματα κατά μήκος επουλωμένης διάκλασης. Διακρίνεται επίσης ρευστό εγκλείσμα με ελλειψοειδές σχήμα, δείγμα STH-3. ΣΤ. Εγκλείσματα με φαινόμενα αποχωρισμού (necking down) λόγω της τεκτονικής παραμόρφωσης που έχει υποστεί ο χαλαζίας, δείγμα STH-2. L: υγρή φάση, V: αέρια φάση.

Κατά την κρυσκοπική μελέτη διαπιστώθηκε ότι οι αρχικές θερμοκρασίες τήξης του πάγου (T_{fm}) είναι περίπου -22° έως -20°C , κάτι που δείχνει ότι το NaCl είναι το κύριο συστατικό των διαλυμάτων και οι παραπάνω θερμοκρασίες αντιστοιχούν σύμφωνα με τους Crawford (1981) και Shepherd et al. (1985) στο ευθηκτικό σημείο του συστήματος $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$. Άλλα άλατα, όπως KCl, MgCl_2 και CaCl_2 , δεν συμμετέχουν στο διάλυμα αφού τα ευθηκτικά σημεία στα συστήματα $\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{MgCl}_2$ και $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$, είναι αντίστοιχα $-23,5^\circ$, $-33,6^\circ$ και $-49,8^\circ\text{C}$. Επίσης δεν διαπιστώθηκε η παρουσία CO_2 .



Σχήμα 3. Ιστόγραμμα με τις θερμοκρασίες ομογενοποίησης (T_h) των ρευστών εγκλεισμάτων από τους χαλαζίες στους πηγματίτες του πλουτωνίτη της Σιθωνίας.

Πίνακας 1. Κατανομή των ρευστών εγκλεισμάτων στους πηγματίτες από τους διάφορους πετρογραφικούς τύπους του πλουτωνίτη της Σιθωνίας, θερμοκρασίες ομογενοποίησης και αλατότητες των εγκλεισμάτων αυτών για κάθε τύπο. Οι αριθμοί στις παρενθέσεις δείχνουν τον αριθμό των μετρήσεων. LG: λευκογρανίτης, BGd: βιοιτιτικός γρανοδιορίτης, HBGd: κερσοιλιβικός-βιοιτιτικός γρανοδιορίτης, TMG: διμαρμαρυγιακός γρανοδιορίτης-γρανίτης.

Δείγμα	Τύπος πλουτωνίτη	Θερμοκρασία ομογενοποίησης (T _h °C)		Αλατότητα (% κβ ισοδ. NaCl)	
		Εύρος	Μέσος όρος	Εύρος	Μέσος όρος
STH-1	LG	281-305 (34)	295	0,5-2,5 (21)	1,6
STH-2	BGd	265-375 (23)	302	1,2-2,1 (6)	1,7
STH-3	HBGd	222-339 (76)	291	0,5-2,0 (20)	1,2
STH-5	LG	206-300 (40)	254	0,3-2,8 (22)	1,6
STH-6	TMG	251-338 (25)	296	0,5-3,1 (11)	1,6

Οι θερμοκρασίες τήξης του πάγου (T_m) που κυμαίνονται από -1,9° έως -0,2°C, δείχνουν πολύ χαμηλές αλατότητες, 0,3 έως 3,1% κβ ισοδ. NaCl στο σύστημα H₂O-NaCl, σύμφωνα με τους Potter et al. (1978), Roedder (1984) και Shepherd et al. (1985).

Κατά την θέρμανση των ρευστών εγκλεισμάτων διαπιστώθηκε ότι όλα ομογενοποιούνται στην υγρή φάση και οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης (T_h) κυμαίνονται από 206° έως 375°C, όπως διακρίνεται στο ιστόγραμμα του σχήματος 3. Από το ιστόγραμμα αυτό φαίνεται επίσης ότι το μεγαλύτερο τμήμα των μετρήσεων περιορίζεται σε ένα εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 270° και 310°C, με ένα μέγιστο στους 290°C.

Διαπιστώθηκε ότι οι αλατότητες των διαλυμάτων στα ρευστά εγκλείσματα από όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν είναι πολύ χαμηλές και δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες αποκλίσεις στους διάφορους πηγματίτες. Το ίδιο συμβαίνει και με τις θερμοκρασίες ομογενοποίησης, όπου εκτός από το δείγμα STH-5, οι τιμές είναι παρόμοιες και βρίσκονται σε συμφωνία με τα συνολικά αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, με το μέγιστο στις θερμοκρασίες ομογενοποίησης να βρίσκεται στους 290°C. Μόνο το δείγμα STH-5 εμφανίζει σχετικά χαμηλότερες τιμές με μέγιστα στους 230° και στους 270°C.

6 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ο πλουτωνίτης της Σιθωνίας χαρακτηρίζεται από σωρεία απλικών και πηγματιτικών φλεβών, τελικά προϊόντα της μαγματικής δραστηριότητας, οι οποίες διεισδύουν τόσο τον πλουτωνίτη όσο και τα περιβάλλοντα πετρώματα.

Οι Christofides et al. (1990) και D' Amico et al. (1990) διαπίστωσαν μια ασυμφωνία ηλικιών στους μαρμαρυγιές του πλουτωνίτη της Σιθωνίας την οποία απέδωσαν σε ένα μετα-μαγματικό παραμορφωτικό γεγονός που επηρέασε το ανατολικό κυρίως τμήμα του πλουτωνίτη και το οποίο χρονολογήθηκε περίπου στα 28-30 Ma. Το γεγονός αυτό συνδέθηκε με την τοποθέτηση της Σερβομακεδονικής μάζας και της ενότητας Σιδηρόνερου επάνω στην ενότητα Παγγαίου της μάζας της Ροδόπης, κατά το Ανώτερο Ηώκαινο-Κατώτερο Ολιγόκαινο (Christofides et al. 2001).

Σε μία πιο λεπτομερή χρονολόγηση των πετρογραφικών τύπων του πλουτωνίτη της Σιθωνίας από τους Πιπερά (2008) και Ρωμανίδη (2009) με K/Ar σε ορυκτά, διαπιστώθηκε ότι το ισοτοπικό αυτό σύστημα διαταράχθηκε από κάποιο γεγονός αναθέρμανσης του

πλουτωνίτη. Σύμφωνα με την Πιπερά (2008) το θερμικό αυτό γεγονός που προκάλεσε αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος στους 300±50°C, χρονολογήθηκε με ανώτερο όριο ηλικίας στα 38-37 Ma και δεν διήρκεσε πολύ.

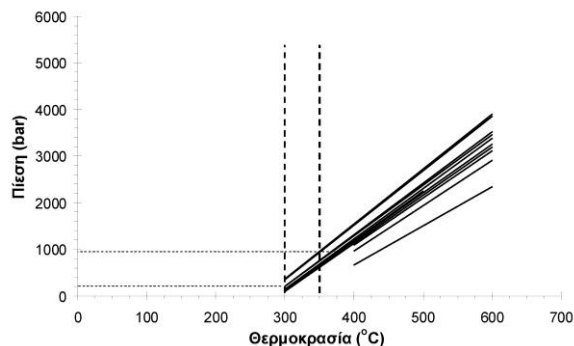
Σε ότι αφορά τους πηγματίτες της Σιθωνίας υπάρχουν εμφανή χαρακτηριστικά θερμικής ανακρυστάλλωσης, όπως τα οδοντωτά όρια μεταξύ των κρυστάλλων χαλαζία και το φαινόμενο κατά το οποίο ο χαλαζίας αναπτύσσεται σε βάρος του μοσχοβίτη. Επίσης οι ταινίες πολυδυμίας των πλαγιόκλάστων εμφανίζονται κεκαμμένες, ενώ στους αστρίους παρατηρούνται εκτός από περθίτες μαγματικής προέλευσης, μακροπερθίτες που οφείλουν τη δημιουργία τους στην κυκλοφορία μεταγενέστερων διαλυμάτων. Πολύ συχνά παρατηρούνται εντυπωσιακές γραφικές συμφύσεις, ενώ συχνά εντοπίζονται και μυρμηκικές συμφύσεις.

Η μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων στους πηγματίτες της Σιθωνίας έδειξε την παρουσία αποκλειστικά δευτερογενών και απουσία πρωτογενών εγκλεισμάτων. Αυτό πιθανώς οφείλεται στο θερμικό γεγονός που επηρέασε τον πλουτωνίτη της Σιθωνίας μετά την κρυστάλλωσή του κατά το Ανώτερο Ηώκαινο έως το Μέσο Ολιγόκαινο, πριν από 28-38 Ma (Christofides et al. 1990, Πιπερά 2008). Η ανακρυστάλλωση του χαλαζία λόγω της αναθέρμανσης, επηρέασε και την κατανομή των ρευστών εγκλεισμάτων, πιθανώς μέσα από μία διαδικασία απαέρωσης (degassing).

Με βάση τη μικροθερμομετρική ανάλυση στους πηγματίτες της Σιθωνίας έγινε προσπάθεια προσδιορισμού των συνθηκών παγίδευσης των διαλυμάτων κατά το τελευταίο θερμικό γεγονός που από ότι φαίνεται επηρέασε όλο το σύστημα του πλουτωνίτη συμπεριλαμβανομένων και των πηγματιτών. Οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης των περισσότερων ρευστών εγκλεισμάτων στους πηγματίτες κυμαίνονται μεταξύ 270° και 310°C, με ένα μέγιστο στους 290°C. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, σύμφωνα με την Πιπερά (2008), προσδιορίστηκε ότι το θερμικό γεγονός προκάλεσε αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος στους 300±50°C.

Από τη μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων διαπιστώθηκε ότι οι αλατότητες των διαλυμάτων είναι χαμηλές, από 0,5 έως 3,1% κ.β. ισοδ. NaCl, κάτι που δείχνει την παρουσία αποκλειστικά και μόνο μετεωρικών υδάτων, τα οποία έλαβαν μέρος στη διαδικασία της αναθέρμανσης του πλουτωνίτη, χωρίς τη συμμετοχή μαγματικών υδάτων που συνήθως έχουν μέτριες έως ψηλές αλατότητες.

Σε ότι αφορά τις πιέσεις στις οποίες έλαβε μέρος το θερμικό γεγονός, προσδιορίστηκαν οι ισόχωρες των ρευστών εγκλεισμάτων και στη συνέχεια με βάση τις θερμοκρασίες ($300 \pm 50^\circ \text{C}$) που υπολογίστηκαν από τους Πιπερά (2008) και Ρωμανίδη (2009), έγινε υπολογισμός της πίεσης που φθάνει έως 0,9 kbar (Σχ. 4).



Σχήμα 4. Υπολογισμός των πιέσεων στις οποίες έλαβε χώρα το θερμικό γεγονός στον πλουτωνίτη της Σιθωνίας, με βάση τις θερμοκρασίες που προσδιορίστηκαν από τα ισότοπα K/Ar (Πιπερά 2008).

7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με τη μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων στους πηγματίτες του πλουτωνίτη της Σιθωνίας δεν ήταν δυνατό να προσδιορισθούν τα χαρακτηριστικά των ρευστών από τα οποία προήλθαν οι πηγματιτικές φλέβες, λόγω έλλειψης των πρωτογενών ρευστών εγκλεισμάτων. Αντίθετα από τη μικροθερμομετρική ανάλυση των δευτερογενών και ψευδοδευτερογενών ρευστών εγκλεισμάτων διαπιστώθηκε η παρουσία ενός θερμικού γεγονότος που ήδη είχε προσδιοριστεί πιο πριν από τους Τσιλιμπάρη (1988), Τσιλιμπάρη & Ελευθεριάδη (1989), Christofides et al. (1990), Πιπερά (2008) και Ρωμανίδη (2009), με βάση ορυκτολογικά, πετρογραφικά, γεωχημικά και ισοτοπικά δεδομένα. Είναι πολύ πιθανό λοιπόν το θερμικό γεγονός που επηρέασε τον πλουτωνίτη της Σιθωνίας, κυρίως το ανατολικό του τμήμα μαζί και τους πηγματίτες, να έφθασε σε θερμοκρασία τους $300 \pm 50^\circ \text{C}$ (Πιπερά 2008), με τη συμμετοχή ρευστών χαμηλής αλατότητας, πιθανώς μετεωρικής προέλευσης, σε πιέσεις που φθάνουν έως 0,9 kbar. Το γεγονός αυτό έλαβε χώρα πιθανώς μεταξύ του Ανώτερου Ηωκαίνου και του Μέσου Ολιγόκαινου, πριν δηλαδή από 28-38 Ma.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Alagna E.K., Petrelli M., Perugini D. & Poli G. 2008. Micro-analytical zircon and monazite U-Pb isotope dating by laser ablation-inductively coupled plasma-Quadrupole mass spectrometry. *Geost. and Geolan. Resear.*, 32, 103-120.

Bodnar R.J. 2003. Introduction to fluid inclusions. In: *Fluid inclusions: analysis and interpretation*, Samson, I., Anderson, A. & Marshall, D. eds, Mineral. Assoc. Canada, Short Course, 32, 1-8.

Christofides G., D' Amico C., Del Moro A., Eleftheriadis G. & Kyriakopoulos C. 1990. Rb/Sr geochronology and geochemical characters of the Sithonia plutonic complex (Greece). *Eur. J. Mineral.*, 2, 79-87.

Christofides G., 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, 73-89.

Christofides G., Perugini D., Koroneos A., Soldatos T., Poli G., Eleftheriadis G., Del Moro, A. & Neiva A.M. 2007. Interplay between geochemistry and magma dynamics during magma interaction: An example from the Sithonia Plutonic Complex (NE Greece). *Lithos*, 95, 243-266.

Crawford M.L. 1981. Phase equilibria in aqueous fluid inclusions. In: *Short course in fluid inclusions: applications to petrology*, Hollister, L.S. & Crawford, M.L. eds, Mineralogical Association of Canada, Calgary, 6, 75-100.

D'Amico C., Christofides G., Eleftheriadis G., Bargossi G.M., Campana R. & Soldatos T. 1990. The Sithonia Plutonic Complex (Chalkidiki, Greece). *Mineralogica et Petrographica Acta*, 33, 143-177.

De Wet A.P. 1989. Geology of part of the Chalkidiki Peninsula, Northern Greece. Unpubl. Ph.D. Thesis, Wolfson College, Cambridge, 177p.

Kockel, F., Mollat H. & Walther H. 1977. Erläuterungen zur geologischen Karte der Chalkidiki und angrenzender Gebiete 1:100000 (Nord Griechenland). Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, 119p.

Kozłowski A. & Metz P. 2003. Post-magmatic mineralisation in the granitoids of the Strzelin Massif, SW Poland - A Fluid Inclusion Study. *Mineralogical Society Of Poland - Special Papers*, 23, 102-104.

London D. 1986. The magmatic-hydrothermal transition in the Tanco rare-element pegmatite: evidence from fluid inclusions and phase equilibrium experiments. *Am. Mineral.*, 71, 376-395.

London D. 2005. Granitic pegmatites: an assessment of current concepts and directions for the future. *Lithos*, 80, 281-303.

Lu J. & Lottermoser B. 1997. Petrogenesis of rare-element pegmatites in the Olary Block, South Australia, part 2. Fluid inclusion study. *Mineralogy and Petrology*, 59, 21-41.

Potter R.W., Clynne M.A. & Brown D.L. 1978. Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions. *Econ. Geol.*, 73, 284-285.

Roedder E. 1984. Fluid Inclusions. *Mineralogical Society of America: Reviews in Mineralogy*, 12, 646p.

San Miguel A. 1969. The aplite-pegmatite association and its petrogenetic interpretation. *Lithos*, 2, 25-37.

Shepherd T.J. 1981. Temperature-programmable, heating-freezing stage for microthermometric analysis of fluid inclusions. *Econ. Geol.*, 76, 1244-1247.

Shepherd T., Rankin A. & Alderton D. 1985. A practical guide to fluid inclusion studies. Blackie and Son, Glasgow, 239p.

Sirbescu M.-L.C. & Nabelek P.I. 2003. Crystallization conditions and evolution of magmatic fluids in the Harney Peak Granite and associated pegmatites, Black Hills, South Dakota - Evidence from fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 2443-2465.

Soldatos K. & Sapountzis E. 1975. Myrmekite of the Sithonia granodiorite. *Sci. Annals, Fac. Phys. and Mathem., Univ. Thessaloniki*, 15, 391-407.

Soldatos K., Sapountzis S.E., Christofides G. & Eleftheriadis G. 1976. Contribution to the study of the Sithonia plutonic complex (N. Greece). *I. Mineralogy. Ann. Geol. Pays. Hellen.*, 28, 62-98.

Πιπερά K.K. 2008. Χρονολόγηση Πετρογραφικών Τύπων του Πλουτωνίτη της Σιθωνίας με K-Ar σε Ορυκτά. Διατριβή Ειδίκευσης Μ.Π.Σ., Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., 88σ.

- Ρωμανίδης Γ. 2009. Ραδιοχρονολόγηση (K-Ar σε ορυκτά) και θερμοχρονομετρία του νοτίου τμήματος του πλουτωνίτη της Σιθωνίας Χαλκιδικής (κεροστιλβικός-βιοπιτικός γρανοδιορίτης, βιοπιτικός γρανοδιορίτης). Διατριβή Ειδικεύσεως Μ.Π.Σ., Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., 103σ.
- Σαπουντζής Η., Σολδάτος Κ., Ελευθεριάδης Γ. & Χριστοφίδης Γ. 1976. Συμβολή εις την μελέτη του Πλουτωνίτη της Σιθωνίας. II. Πετρογραφία-Πετρογένεση. *Ann. Geol. Pays. Hell.*, 28, 98-134.
- Σαπουντζής Η., Σολδάτος Κ., Ελευθεριάδης Γ. & Χριστοφίδης Γ. 1979. Συμβολή εις την μελέτη του Πλουτωνίτη της Σιθωνίας. *Ann. Geol. Pays. Hell.*, 30, 421-430.
- Σταματιάδης Α. 2010. Ρευστά εγκλείσματα σε ορυκτά πηγματιτών του πλουτωνίτη Σιθωνίας. Πτυχιακή Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., 77σ.
- Τσιλιμπάρη Μ. 1988. Πετρολογία και Ορυκτολογία των Πηγματιτών του Πλουτωνίτη της Σιθωνίας. Πτυχιακή Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., 104σ.
- Τσιλιμπάρη Μ. & Ελευθεριάδης Γ. 1989. Συμβολή στη μελέτη πηγματιτικών φλεβών του πλουτωνίτη της Σιθωνίας. *Ann. Geol. Pays. Hellen.*, 34, 137-148.

Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Τιμητική έκδοση στη μνήμη του ομότιμου καθηγητή Κ. Σολδάτου	Ειδικός τόμος 101	63-69	Θεσσαλονίκη 2012
--	----------------------	-------	---------------------

Η ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑ ΖΩΝΩΔΩΝ ΣΠΙΝΕΛΛΙΩΝ, ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ ΚΑΙ ΙΛΜΕΝΙΤΗ ΣΤΟ ΥΠΕΡΒΑΣΙΚΟ ΣΩΜΑ ΠΡΩΤΗΣ ΣΕΡΡΩΝ, Α. ΜΑΚΕΔΟΝΙΑ

Μιχαηλίδης Κ.¹ και Καλίτση Α.²

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

² kkalitsi@gmail.com

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελετάται η μεταλλοφορία οξειδίων που εντοπίζεται σε ένα διαφορετικού βαθμού σερπεντινιωμένο οφειολιθικό σώμα στην περιοχή Πρώτης του νομού Σερρών (Ανατολική Μακεδονία). Στα περιθώρια του οφειολιθικού σώματος έχουν αναπτυχθεί ζώνες μετασμάτωσης με την εξής σειρά από μέσα προς τα έξω: ζώνη τάλκη, χλωρίτη και τρεμολίτη. Στο κυρίως οφειολιθικό σώμα φιλοξενείται περιορισμένης έκτασης διάσπαρτη έως ημισυμπαγής μεταλλοφορία που αποτελείται από ζωνώδεις κρυστάλλους σπινελλίων, ενώ στη ζώνη του χλωρίτη μεταλλοφορία από αυτοτελή συσσωματώματα μαγνητίτη και ιλμενίτη. Οι ζωνώδεις κρύσταλλοι σπινελλίων αποτελούνται από ένα σκουρόχρωμο, πλούσιο σε Cr και Al πυρήνα χρωμίτη, που εξελίσσεται σταδιακά σε σύσταση προς ένα φωτεινό δακτύλιο μαγνητίτη πλούσιο σε Cr, ενώ ενδιάμεσα μπορεί να παρατηρούνται ασυνεχείς ζώνες σιδηροχρωμίτη ενδιάμεσης φωτεινότητας και ανομοιογενούς σύστασης. Ο σιδηροχρωμίτης εμφανίζεται εμπλουτισμένος σε Fe, πολλές φορές Ni και Mn, και φτωχός σε Al, Cr και Mg σε σχέση με τον χρωμιτικό πυρήνα, από την αλλοίωση του οποίου προέκυψε. Η εξαλλοίωση του χρωμίτη και η δημιουργία ζωνωδών σπινελλίων αποτελεί μια μετασωματική διεργασία που έχει συντελεστεί κατά τη σερπεντινίωση και την επακόλουθη μεταμόρφωση του πετρώματος-ξενιστή.

ABSTRACT

ZONED SPINELS, MAGNETITE AND ILMENITE MINERALIZATION IN AN ULTRAMAFIC BODY FROM THE PROTI AREA, SERRES COUNTY, EASTERN MACEDONIA

Michailidis K.¹ and Kalitsi A.²

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

² kkalitsi@gmail.com

The oxide mineralization found within a variably serpentized ultramafic body from the Proti area, Serres county (Eastern Macedonia) is studied. At the margins of this body metasomatic alteration zones of talc, chlorite and tremolite are observed. Ore mineralization is of disseminated or of semimassive type and consists of zoned spinel crystals and individual magnetite and ilmenite aggregates. Zoned spinel crystals consist of a dark aluminous chromite core that changes gradually in composition towards an outer Cr-magnetite rind. An intermediate light-gray discontinuous and not always homogenous "ferritchromite" zone may be present. Ferritchromite is always enriched in Fe and in most cases in Ni and Mn and depleted in Al, Cr and Mg relative to the chromite core, from which has resulted by an alteration process. Chromite alteration and zoned spinel crystals formation is a metasomatic process accompanying serpentinization and subsequent metasomatism of the host rock.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η δευτερογενής εξαλλοίωση του χρωμίτη και η δημιουργία ζωνωδών κρυστάλλων, που αποτελούνται συχνά από τρεις οπτικά διακριτές ζώνες: πυρήνας χρωμίτη – ενδιάμεση ζώνη σιδηροχρωμίτη – περιφέρεια μαγνητίτη, αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητών μέχρι σήμερα. Ιδιαίτερα εκτεταμένη αναφορά έγινε από τους Οικονόμου (1979), Μιχαηλίδης (1982), Michailidis (1990) και Μπαντή (2002), για περιοχές της Β. Ελλάδας.

Η παρούσα εργασία έχει σκοπό να μελετήσει ιστολογικά και χημικά τη μεταλλοφορία ζωνωδών σπινελλίων και άλλων οξειδίων που εμφανίζεται στο οφειολιθικό σώμα της Πρώτης Σερρών.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Η περιοχή μελέτης ανήκει στην κατώτερη γεωτεκτονική ενότητα του Παγγαίου της μάζας της Ροδόπης. Λιθολογικά αποτελείται από διμαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους, γνεύσιους, μάρμαρα και αμφιβολίτες Παλαιοζωικής ηλικίας. Στους σχηματισμούς αυτούς και στην περιοχή Πρώτης Σερρών (Σχ. 1) εντοπίζεται φακοειδούς σχήματος οφειολιθικό σώμα, επιφανειακών διαστάσεων 50x200μ., στο οποίο εστιάζεται η παρούσα μελέτη.

Η ενότητα του Παγγαίου έχει υποστεί τρεις φάσεις πτυχωσεων (Μουντράκης 1985) και δύο κύρια μεταμορφικά επεισόδια (Kiliyas & Mountrakis 1990), αρχικά μια μεταμόρφωση άνω πρασινοσχιστολιθικής – κάτω

αμφιβολιτικής φάσης και μετά μια ανάδρομη χαμηλής πρασινοσχιστολιθικής. Τα παραπάνω επηρέασαν σημαντικά το οφειολιθικό σώμα ως προς την ορυκτολογική του σύνθεση και προκάλεσαν σε αυτό σχιστότητα.



Σχήμα 1. Η γεωγραφική θέση του χωριού Πρώτη Σερρών.

3 ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ

Το οφειολιθικό σώμα της περιοχής Πρώτης Σερρών είναι ένας διαφορετικού βαθμού σερπεντινιωμένος δουνίτης, που τοπικά και σε επαφή με τους σχιστόλιθους περιβάλλεται από ζώνες μετασώματωσης με μεταβατικά χαρακτηριστικά της μιας ως προς την άλλη.

Πιο συγκεκριμένα παρατηρούνται οι παρακάτω παραγενέσεις από το εσωτερικό προς την περιφέρεια:

- α) Κυρίως υπερβασικό σώμα: Ολιβίνης + σερπεντίνης + ζωνώδης σπινέλλιος ± τάλκης ± χλωρίτης ± ανθρακικά
- β) Εκτεταμένη ζώνη τάλκη, πάχους μέχρι δύο μέτρα: Τάλκης ± σερπεντίνης ± χλωρίτης ± ζωνώδης σπινέλλιος
- γ) Τοπικά περιορισμένη ζώνη χλωρίτη: Χλωρίτης + μαγνητίτης ± ιλμενίτης ± τάλκης ± σερπεντίνης ± ανθρακικά ± απατίτης
- δ) Τοπικά περιορισμένη ζώνη αμφιβόλου: Αμφίβολος + χλωρίτης ± τάλκης ± σερπεντίνης ± ζωνώδης σπινέλλιος

Μέσα στο υπερβασικό σώμα διαπιστώθηκε μικρής έκτασης μεταλλοφορία οξειδίων με τις παρακάτω μορφές:

- α) Μεταλλοφορία ζωνωδών σπινελλίων και μαγνητίτη. Βρίσκεται στο κυρίως υπερβασικό σώμα, είναι διάσπαρτη ή σχηματίζει λοβοειδείς συγκεντρώσεις κόκκων προς ημισυμπαγή μορφή, οι οποίες δίνουν την έννοια της ταινιοειδούς διάταξης. Αυτή η μεταλλοφορία παρατηρείται σε διάσπαρτη μορφή και στη ζώνη του τάλκη και τρεμολίτη.
- β) Μεταλλοφορία μαγνητίτη με ιλμενίτη, που συνδέεται με τη ζώνη του χλωρίτη. Η ποσότητα του ιλμενίτη στην περίπτωση αυτή μπορεί να φτάνει μέχρι και το 60% των μεταλλικών ή 20% του πετρώματος, ποσό ασυνήθιστα μεγάλο για τέτοιου είδους (υπερβασικά) περιβάλλοντα. Η μεταλλοφορία έχει τη μορφή κόκκων ή μικρών ακανόνιστων συσσωματωμάτων των

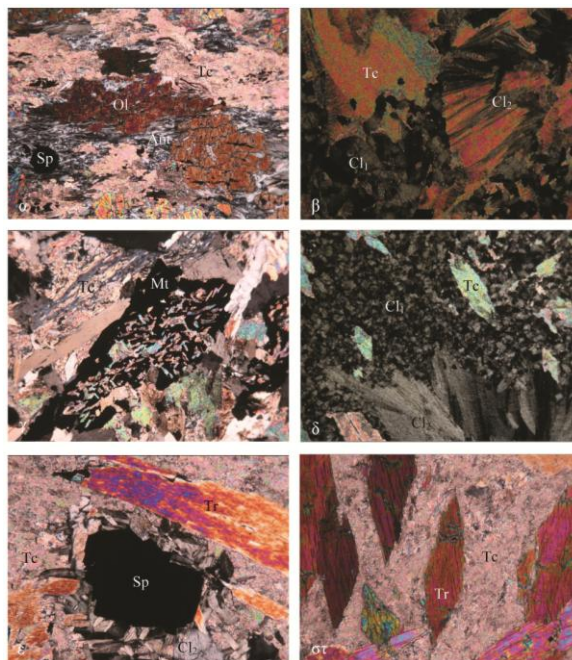
δύο ορυκτών, διάσπαρτων μέσα στο χλωρίτη.

3.1 Περιγραφή των ορυκτών

Ο **ολιβίνης** είναι το μόνο πρωτογενές πυριτικό ορυκτό και παρατηρείται σε διαφορετικού μεγέθους υπολειμματικούς κόκκους. Εμφανίζεται πάντα σπασμένος και αλλοιωμένος σε διαφορετικό βαθμό σε σερπεντίνη και τάλκη ± μαγνητίτη. Οι κόκκοι του είναι συνήθως επιμηκυμένοι προς την κατεύθυνση σχιστότητας του πετρώματος (Σχ. 2α).

Ο **σερπεντίνης** είναι κυρίως αντιγορίτης και σχηματίζει μορφές πρισματικές μικρού μήκους, μέχρι μεγαλύτερου από 2 mm. Συχνά παρουσιάζει μορφές ατρακτοειδείς ή θυσανωτές, λόγω πίεσης. Συνοδεύεται από δευτερογενή μαγνητίτη είτε σε μικρούς κόκκους είτε σε συσσωματώματα (Σχ. 2α).

Ο **τάλκης** παρατηρείται σε περιορισμένη έκταση στο κυρίως υπερβασικό σώμα (Σχ. 2α), ενώ αποτελεί το κυρίως ορυκτό στη ζώνη του τάλκη (έως 100%). Αναπτύσσεται σε μαζώδη λεπτόκοκκη μορφή ή μέσα σε φλεβίδια, σχηματίζοντας αδρόκοκκα φύλλα (Σχ. 2β). Χαρακτηριστικές είναι οι ριπιδοειδείς μορφές οι οποίες συνοδεύονται τοπικά από χλωρίτη (Σχ. 2β), όπως και οι εικόνες σκελετοειδούς μαγνητίτη στη ζώνη του τάλκη, που εγκλείουν πολλά φυλλάκια από το ορυκτό αυτό. (Σχ. 2γ).



Σχήμα 2. Μικρογραφίες λεπτών τομών από το οφειολιθικό σώμα Πρώτης Σερρών, διερχόμενο φως, 35X, N+. α: Κυρίως οφειολιθικό σώμα με νησίδες ολιβίνης (Ol) σε περιβάλλον αντιγορίτη (Ant), τάλκη (Tc) και σπινελλίων (Sp). β: Ζώνη τάλκη-χλωρίτη με ριπιδοειδή συσσωματώματα τάλκη (Tc)-χλωρίτη (Cl₁, Cl₂). γ: Ζώνη του τάλκη με ριπιδοειδή συσσωματώματα τάλκη (Tc) και σκελετώδη μορφή μαγνητίτη (Mt), που προκύπτει από σερπεντινίωση και εγκλείει φυλλάκια τάλκη. δ: Ζώνη χλωρίτη με δύο μορφές χλωρίτη, μία λεπτόκοκκη (Cl₁) και μία που σχηματίζει ευμεγέθη φύλλα σε δεματοειδή συσσωματώματα (Cl₂). ε: Ζώνη τρεμολίτη με φυλλώδη χλωρίτη (Cl₂) γύρω από σπινελλίους (Sp) σε περιβάλλον τάλκη (Tc) και τρεμολίτη (Tr). στ: Ζώνη τρεμολίτη με ιδιόμορφους κρυστάλλους τρεμολίτη (Tr) μέσα σε τάλκη (Tc).

Ο **χλωρίτης** διακρίνεται σε δύο μορφές (Σχ. 2δ). Η πρώτη είναι λεπτόκοκκη, σχηματίζει γρανοβλαστικό ιστό και εμφανίζεται κυρίως στη ζώνη του χλωρίτη, όπου αποτελεί το βασικό ορυκτό με περιεκτικότητα έως 100%. Ο χλωρίτης της πρώτης μορφής σχετίζεται με τη μεταλλοφορία μαγνητίτη-ιλιμενίτη, την οποία και φιλοξενεί. Η δεύτερη είναι αδρόκοκκη, φυλλώδης, και εμφανίζεται σε όλο το υπερβασικό σώμα ως επουσιώδεις ορυκτά. Χαρακτηριστικές είναι οι δεματοειδείς ή ριπιδειδείς μορφές του (Σχ. 2δ), όπως και η ανάπτυξη του μαζί με τάλη γύρω από μεταλλικά ορυκτά (Σχ. 2ε) ή σε σκίες πίεσης των μεταλλικών ορυκτών.

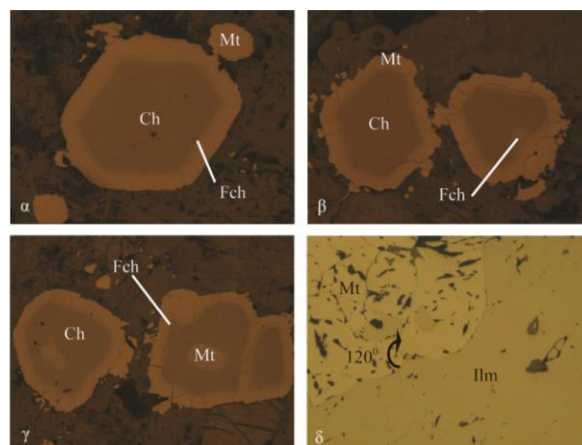
Συχνά στις ζώνες όπου υπάρχει ολιβίνης εμφανίζονται και αρκετά **ανθρακικά** ορυκτά ασβεσπικής ή δολομιτικής σύστασης. Μερικές φορές σχηματίζουν μεταξύ τους γρανοβλαστικό ιστό με άνισο μέγεθος των κόκκων και συχνά με κυματιστές επαφές.

Οι **αμφίβολοι** (Σχ. 2ε,στ) εμφανίζονται μόνο στο εξωτερικό τμήμα του υπερβασικού σώματος, κυρίως στη ζώνη των αμφιβόλων. Οι κρύσταλλοί τους είναι πρισματικοί, φτάνουν σε μέγεθος τα 2 mm, μπορεί να είναι μόνοι τους ή σε συσσωματώματα, παρουσιάζουν πάντα σπασίματα και συχνά έντονες κάμψεις. Συνήθως εμφανίζουν ζώνωση με ελαφρά πρασινωπό πυρήνα και ανοιχτόχρωμη περιφέρεια. Αναπτύσσονται συνήθως σε περιβάλλον λεπτόκοκκου τάλη ή χλωρίτη. Μπορεί να «εισβάλλουν» σε αυτούς κόκκοι μεταλλικών ή μπορεί να περιέχουν εγκλείσματα άλλων ορυκτών. Χαρακτηριστικές είναι οι εικόνες πορφυροβλαστών μαγνητίτη με σκελετώδη μορφή που τις συνοδεύουν (Σχ. 2β).

Η εικόνα του **χρωμίτη** στους ζωνώδεις σπινελλίους σε ανακλώμενο φως (Σχ. 3α-γ) δείχνει ότι η αρχική χρωμιτοφόρα μεταλλοφορία έχει υποστεί σημαντικές μετατροπές. Οι πρωταρχικοί χρωμιτικοί κόκκοι εμφανίζονται αποχρωματισμένοι ως πυρήνες στο κέντρο, οι οποίοι μεταβαίνουν προς τα έξω σε σιδηροχρωμίτη και έπειτα σε μαγνητίτη, με βαθμιαία αύξηση της ανακλαστικότητας (Σχ. 3α-γ). Το περίγραμμα των ζωνωδών σπινελλίων είναι άλλοτε ιδιόμορφο, άλλοτε αποστρογγυλεμένο ή ακανόνιστο. Στο ημισυμπαγές μέταλλευμα η αλλοίωση του χρωμίτη δεν είναι τόσο εκτεταμένη όσο στο διάσπαρτο. Όμως ακόμα και σε αυτές τις περιπτώσεις ο χρωμιτικός πυρήνας παρουσιάζει τμημα-

τικές αλλοιώσεις και θέσεις μεγαλύτερης φωτεινότητας, ενώ δείχνει τάση να αποχρωματίζεται γύρω από εγκλείσματα. Όταν η αλλοίωση του χρωμιτικού πυρήνα έχει προχωρήσει πολύ, μπορεί αυτός να δημιουργεί αμοιβαοειδή σχήματα, που δείχνουν τάση αφομοίωσης μέσα στο σιδηροχρωμίτη + μαγνητίτη.

Ο **μαγνητίτης** μπορεί να εμφανίζεται με τις εξής μορφές: ως περιφέρεια κρυστάλλων ζωνωδών σπινελλίων (Σχ. 2α), σε αυτοτελείς κρυστάλλους, απλούς ή πορφυροβλάστες, ή σε συσσωματώματα μαζί με ιλιμενίτη (Σχ. 3δ).



Σχήμα 3. Μικροφωτογραφίες σε ανακλώμενο φως, 35x, N-α-γ: Ζωνώδεις κρύσταλλοι σπινελλίων από το οφειλιθικό σώμα Πρώτης Σερρών (Ch: χρωμίτης, Fch: σιδηροχρωμίτης, Mt: Μαγνητίτης). δ: Συγκρυστάλλωση μαγνητίτη (Mt) και ιλιμενίτη (Ilm) από τη ζώνη του χλωρίτη.

Στην πρώτη περίπτωση ο μαγνητίτης αποτελεί είτε πιο προχωρημένη φάση της μετατροπής του χρωμίτη – σιδηροχρωμίτη, είτε απλά μια πρόσθετη ζώνη που αναπτύσσεται επιταξικά στο χρωμίτη κατά τη σερπεντινίωση – μεταμόρφωση.

Όταν συναντάται μόνος του σχηματίζει ιδιόμορφους κρυστάλλους μικρού μεγέθους που ακολουθούν την αλλοίωση του ολιβίνη, ενώ μπορεί να σχηματίζει πορφυροβλάστες συμπαγείς ή σκελετώδους μορφής (Σχ. 2β).

Όταν βρίσκεται με ιλιμενίτη, σχηματίζει κόκκους μετρίου μεγέθους (έως μερικά mm), σχεδόν ιδιόμορ-

Πίνακας 1. Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή πυριτικών ορυκτών.

Δείγμα	Ολιβίνης				Σερπεντίνης		Τάλης		Χλωρίτης		Αμφίβολος	
	Pr3.3	Pr3.1	Pr6.1	P12	Pr3.3	Pr3.1	Pr1	Pr3.1	Pr4	Pr7	P9	P9
SiO ₂	41,12	41,12	40,63	41,06	42,23	42,98	63,42	63,67	33,96	32,57	59,00	59,27
TiO ₂	<0A	0,06	0,11	0,04	0,10	0,07	<0A	0,01	0,06	0,03	0,11	0,07
Al ₂ O ₃	0,18	0,47	0,35	<0A	2,33	2,16	0,21	0,11	14,09	16,42	0,25	<0A
Cr ₂ O ₃	0,03	0,04	0,11	0,06	1,01	0,64	0,02	<0A	0,02	<0A	0,05	0,01
FeO* ¹	7,72	8,28	9,73	8,02	2,47	2,93	1,22	0,98	4,47	5,19	1,39	1,50
MnO	0,06	0,24	0,35	0,16	0,72	0,14	<0A	0,10	<0A	0,04	<0A	0,12
MgO	50,54	49,78	48,64	50,41	37,11	37,70	30,45	30,38	34,11	33,13	23,26	20,56
NiO	0,32	0,16	0,05	0,31	0,26	0,11	0,37	0,32	0,14	0,04	0,16	0,10
CaO	<0A	<0A	0,06	<0A	0,15	0,04	<0A	<0A	<0A	<0A	13,79	16,38
Na ₂ O	ΔA	ΔA	ΔA	ΔA	ΔA	ΔA	ΔA	ΔA	ΔA	ΔA	0,10	0,14
K ₂ O	0,06	<0A	0,02	<0A	<0A	<0A	0,03	<0A	<0A	<0A	0,01	0,03
Σύνολο	100,03	100,04	100,05	100,06	86,38	86,77	95,72	95,57	86,85	87,42	98,12	98,18

Δείγματα: Pr1-Pr3.1-Pr 3.3-P12 κυρίως υπερβασικό σώμα, Pr4-Pr7-Pr6.1 ζώνη χλωρίτη, P9 ζώνη αμφιβόλου. *1 Ολικός σίδηρος ως δισθενής.

φους, αυτόνομους ή σε πολυγωνικά συσσωματώματα. Χαρακτηριστικές είναι οι εικόνες συγκρυστάλλωσης μαγνητίτη – ιλμενίτη όπου τα όρια των κόκκων σχηματίζουν γωνίες περίπου 120° , καθώς και εικόνες αλλοτριόμορφης ανάπτυξης του ιλμενίτη μέσα σε κόκκους μαγνητίτη (Σχ. 3δ).

Ο **ιλμενίτης** συναντάται πάντα μαζί με τον μαγνητίτη και σχηματίζει κόκκους ανάλογου ή μεγαλύτερου μεγέθους (Εικ. 3δ). Μερικές φορές παρουσιάζει πολυδυμία.

Τα **σουλφίδια** σιδηροπυρίτης και πεντλανδίτης παρατηρήθηκαν σε ίχνη υπό μορφή σταγονιδίων μέσα σε μεταλλοφορία μεγάλων συγκεντρώσεων χρωμίτη – μαγνητίτη.

4 ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ

Οι χημικές αναλύσεις των ορυκτών έγιναν στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τύπου JEOL JSM – 840 εφοδιασμένου με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή τύπου LINK AN 10000 EDS. Συνθήκες λειτουργίας ήταν: 15 KV τάση επιτάχυνσης, 3nA ρεύμα δείγματος σε πρότυπο Co, διάμετρος δέσμης ηλεκτρονίων 1 μm και χρόνο μέτρησης 100sec. Η επεξεργασία των αναλύσεων έγινε με τη χρήση λογισμικού ZAF – 4/FLS.

Για τη ρύθμιση του συστήματος ανάλυσης χρησιμοποιήθηκαν φυσικά ή τεχνητά ορυκτά και καθαρά μέταλλα ως πρότυπα.

Στον πίνακα 1 δίνονται αντιπροσωπευτικές αναλύσεις των πυριτικών ορυκτών του οφειολιθικού σώματος της Πρώτης Σερρών.

Η περιεκτικότητα φορστερίτη (Fo) των **ολιβινών** κυμαίνεται από 89,9 έως 92,1% και γενικά συμφωνεί με την πλειονότητα των δουνιτών στον ελλαδικό χώρο (Μιχαηλίδης 1982).

Οι **σερπεντίνες** είναι αρκετά πλούσιες σε SiO_2 σε σχέση με το MgO , γεγονός χαρακτηριστικό για τους αντιγοιτιτικούς σερπεντίνες (Moody 1976). Οι πολύ χαμηλότερες περιεκτικότητες σε FeO σε σχέση με τον ολιβίνη δείχνουν ότι ο σίδηρος κατά τη σερπεντινίωση προτιμά να εισέρχεται στη σύνθεση του μαγνητίτη που τον συνοδεύει (Wittaker & Wicks 1970, Wicks & Wittaker 1977, Deer et al. 1992). Οι αυξημένες τιμές Al_2O_3 στους σερπεντίνες σε σχέση με του αρχικού ο-

λιβίνη προϋποθέτει είσοδο του Al στο πλέγμα από άλλη πηγή και αυτή είναι ο αλλοιούμενος χρωμίτης σε σιδηροχρωμίτη.

Ο **τάλκης** είναι επίσης πολύ πλούσιος σε SiO_2 και στις τετραεδρικές του θέσεις δεν συμμετέχει καθόλου Al.

Οι **χλωρίτες** είναι ιδιαίτερα πλούσιοι σε MgO και ταξινομούνται στην κατηγορία του κλινόχλωρου και του πεννίνη κατά Hey (1954). Το Al και εδώ αποδίδεται στην αλλοίωση του χρωμίτη σε σιδηροχρωμίτη. Κατά κανόνα ο χλωρίτης που συνοδεύει μεταλλοφορία ζωνώδους χρωμίτη περιέχει αρκετό Cr (χρωμιούχος χλωρίτης) (Michailidis 1990, 1993, 1995, κ.α.). Το ότι παρουσιάζει χαμηλά ποσά Cr_2O_3 ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι τα δείγματα είναι παρμένα από τη ζώνη του χλωρίτη, που φιλοξενεί μεταλλοφορία μαγνητίτη – ιλμενίτη και δεν περιέχει χρωμιούχους σπινελλίους.

Οι **αμφίβολοι** είναι ιδιαίτερα πλούσιοι σε ασβέστιο και κατατάσσονται κατά Leake et al. (1997) στην ομάδα των ασβεσταμφιβόλων, και ειδικότερα πρόκειται για τρεμολίτες.

Στον πίνακα 2 δίνονται αντιπροσωπευτικές αναλύσεις των ορυκτών της μεταλλοφορίας.

Από σημειακές αναλύσεις σάρωσης που πραγματοποιήθηκαν σε **ζωνώδεις σπινελλίους** από το κέντρο προς την περιφέρεια (Σχ. 4) διαπιστώθηκε έντονη μείωση της περιεκτικότητας σε Al και Cr και αντίστοιχη αύξηση του Fe^{3+} , ενώ ο Fe^{2+} παραμένει σχετικά σταθερός. Επίσης παρατηρήθηκε ομαλή μείωση του Mg, ενώ η περιφέρεια του ζωνώδους κρυστάλλου φαίνεται να εμπλουτίζεται σε Ni. Το Mn εμφανίζει μια ελαφρά αύξηση στην ενδιάμεση ζώνη.

Όσον αφορά τις αναλύσεις του **μαγνητίτη**, αυτός των ζωνωδών σπινελλίων (Πιν. 2, αναλύσεις 3 και 9), χαρακτηρίζεται από υψηλές τιμές Cr_2O_3 , σε αντίθεση με τις άλλες περιπτώσεις (Πιν. 2, αναλύσεις 7-9).

Στο σχήμα 5α έχουν προβληθεί οι αναλύσεις των σπινελλίων στο τριγωνικό διάγραμμα Cr-Al- Fe^{3+} και στο σχήμα 5β δίνεται το πρισματικό διάγραμμα Cr/(Cr+Al) (ή Cr#) προς Mg/(Mg+ Fe^{2+}) (ή Mg#) του Stevens (1944).

Ο έντονος εμπλουτισμός σε σίδηρο ορισμένων χρωμιτικών πυρήνων, έχει ως αποτέλεσμα την προβολή τους στο πεδίο του σιδηρούχου χρωμίτη στο διάγραμμα Fe^{3+} -Cr-Al παρόλο που οι περισσότεροι προβάλλονται στο πεδίο του αργιλιούχου χρωμίτη (Σχ.

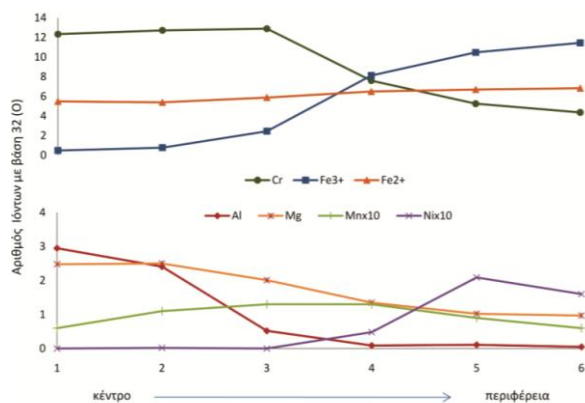
Πίνακας 2: Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή μεταλλικών ορυκτών.

Δείγμα	Pr3.3				P12		Pr7	Π9	P12	Pr6.1
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2	0,30	0,22	0,15	0,43	0,38	0,43	0,11	0,14	0,22	0,15
TiO_2	0,30	0,09	0,14	0,16	0,09	0,32	0,28	0,10	<OA	52,80
Al_2O_3	9,18	1,53	0,15	8,13	3,00	<OA	0,07	0,03	<OA	0,06
Cr_2O_3	57,21	57,08	18,43	56,47	60,68	9,88	0,25	3,47	7,18	<OA
Fe_2O_3	2,39	11,42	50,25	5,10	6,29	58,97	68,75	65,58	61,73	5,70
FeO	24,07	24,62	27,22	24,14	25,29	27,96	29,66	28,94	28,07	31,87
MnO	0,27	0,52	0,23	0,37	0,34	0,17	<OA	0,34	<OA	1,57
MgO	6,10	4,71	2,16	6,04	4,66	1,65	0,73	0,81	1,37	7,88
NiO	<OA	<OA	0,68	0,05	0,08	0,83	0,53	0,72	0,95	0,11
CaO	ΔA	ΔA	ΔA	ΔA	ΔA	ΔA	ΔA	ΔA	ΔA	0,10
Σύνολο	99,82	100,18	99,92	100,89	100,81	100,22	100,38	100,14	99,52	100,24

1-3: ζωνώδης σπινέλλιος (χρωμίτης, σιδηροχρωμίτης, Cr-μαγνητίτης) 4-6: ζωνώδης σπινέλλιος (χρωμίτης, σιδηροχρωμίτης, μαγνητίτης), 7-9: μαγνητίτης, 10: ιλμενίτης. Δείγματα: (βλ. Πιν. 1).

5α), ενώ οι περισσότεροι σιδηροχρωμίτες προβάλλονται στο πεδίο του χρωμιούχου μαγνητίτη. Επίσης, η χημική μεταβολή τους έχει ως αποτέλεσμα οι χρωμιτικοί πυρήνες να μην προβάλλονται σε κανένα από τα πεδία κατά Dick & Bullen (1984) του διαγράμματος Cr#-Mg# (Σχ. 5β).

Οι αυξημένες τιμές σε Mg του **ιλμενίτη** (Πίν. 2, ανάλυση 10) θεωρούνται χαρακτηριστικές για ιλμενίτη που βρίσκεται σε περιβάλλον χλωρίτη (Michailidis 1991).



Σχήμα 4. Σημειακές αναλύσεις σάρωσης με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή από τον πυρήνα προς την περιφέρεια ζωνών σπινελλίων.

5 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Συνθήκες μεταμόρφωσης – ζώνες μετασώματωσης

Από την παραγένεση ολιβίνη, τρεμολίτη, χλωρίτη, τάλκη και αντιγορίτη που κυριαρχεί, συμπεραίνεται ότι το οφειολιθικό σώμα μελέτης έχει υποστεί, σύμφωνα με τους Evans & Frost (1975), μεταμόρφωση άνω πρσινοσχιστολιθικής-κάτω αμφιβολιτικής φάσης, που συμφωνεί με τα συνολικά δεδομένα για το πρόδρομο επεισόδιο μεταμόρφωσης της ενότητας Παγγαίου.

Περιπτώσεις ανάπτυξης ορυκτών όπως ο τάλκης, ο χλωρίτης και ο τρεμολίτης σε επαφές με το πέτρωμα ξενιστή ή σε καταμήσεις μέσα σε οφειολιθικά σώματα έχουν παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές (π.χ. Springer 1974, Michailidis 1991). Μερικές φορές μάλιστα τα ορυκτά αυτά παρατηρούνται σε ζώνες αρκετά εκτεταμένες (Michailidis 1991). Η ομοιότητα των περιπτώσεων αυτών με την παρούσα, μας οδηγεί να υποθέσουμε τον ίδιο τρόπο σχηματισμού των ζωνών τάλκη, χλωρίτη και ακτινολίθου, δηλαδή λόγω μετασώματωσης.

Ο εμπλουτισμός αυτών των ζωνών σε Si, Al και Ca αντίστοιχα, που δεν δικαιολογούνται από τη σύσταση του πρωτολίθου, αποδίδεται στην παρουσία κάποιας ρευστής φάσης που μετέφερε μέρος από τα στοιχεία αυτά από τα περιβάλλοντα πετρώματα κατά τη μετασώματωση (π.χ. Peacock 1987, Michailidis 1991). Η παρουσία των ανθρακικών ορυκτών στη ζώνη του τάλκη και του χλωρίτη δικαιολογείται με τον ίδιο τρόπο.

5.2 Γένεση της μεταλλοφορίας

Η μεταλλοφορία οξειδίων στο οφειολιθικό σώμα μελέτης διαμορφώθηκε σε δύο τουλάχιστον στάδια.

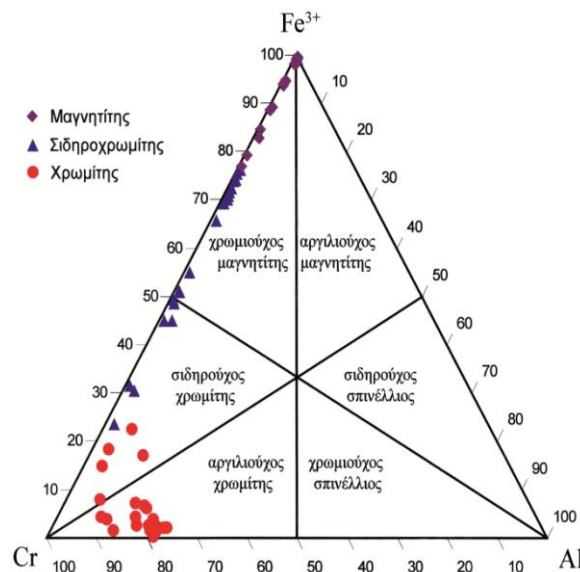
Κατά το πρώτο δημιουργήθηκε μία πρωταρχική μεταλλοφορία χρωμίτη ως γνήσια μαγματική αποβολή μέσα στον υπερβασικό πρωτόλιθο. Αργότερα, ο χρωμίτης της πρωταρχικής μεταλλοφορίας υπέστη μεταβολές και απέκτησε τη σημερινή του ζωνώδη μορφή κατά τη φάση της σερπεντινίωσης και των μεταμορφικών επεισοδίων. Παράλληλα, κατά τις δευτερογενείς αυτές διεργασίες σχηματίστηκε και ο ιλμενίτης.

Οι μεταβολές στη χημική σύσταση του χρωμίτη μετά τον πρώτο σχηματισμό του δυσκολεύουν σημαντικά τον χαρακτηρισμό του πρωτολίθου, αλλά και του ίδιου του ορυκτού σύμφωνα με όσα διατύπωσαν οι Dick & Bullen (1984). Παρόλα αυτά οι πολύ χαμηλές τιμές TiO_2 (<0,3%), το υψηλό χρώμιο, με τιμές Cr# > 0.6, οι χαμηλές τιμές $\text{Fe}^{3+}\#$ [$\text{Fe}^{3+}/(\text{Cr}+\text{Al}+\text{Fe}^{3+})$] (<0,1) και η αρνητική συσχέτιση των λόγων Cr# και Mg# (Σχ. 5β), επιτρέπουν την κατάταξη των πρωτογενών χρωμιτών στους υψηλού-Cr, που φιλοξενούνται σε Αλπικού-Τύπου III περιδοτίτες (Dick and Bullen 1984).

Η εμφάνιση ζωνώδους χρωμίτη σε αλπικού τύπου σερπεντινιωμένους περιδοτίτες είναι φαινόμενο πολύ συνηθισμένο και έχει μελετηθεί εκτενώς από πολλούς επιστήμονες. Η πιο συνηθισμένη μετατροπή που παρατηρήθηκε στη ζώνη του σιδηροχρωμίτη είναι ο εμπλουτισμός σε Fe ή και Mn, Ni και σχετική ελάττωση σε Al, Mg ή και Cr (π.χ. Beeson & Jackson 1969, Springer 1974, Michailidis 1990, 1993, 1995), όπως ακριβώς και στην περίπτωση της περιοχής μελέτης.

Η προέλευση των ζωνωδών σπινελλίων με σιδηροχρωμίτη αποδόθηκε κυρίως:

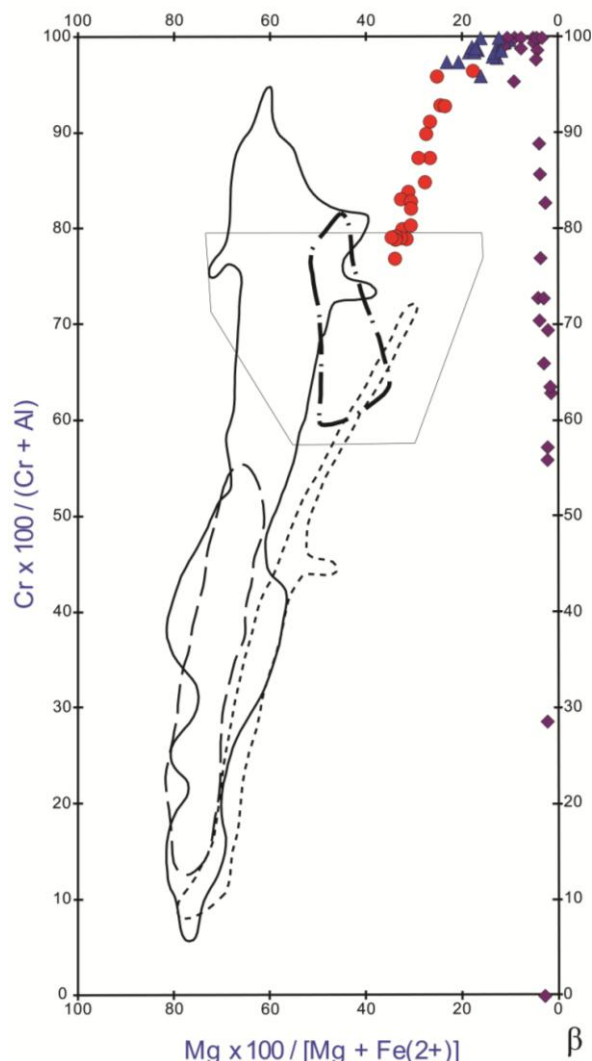
- στη σερπεντινίωση που οφείλεται είτε σε μεταμορφική δράση πρσινοσχιστολιθικής-αμφιβολιτικής φάσης είτε σε πνευματολυτική-υδροθερμική δράση (π.χ. Beeson & Jackson, 1969, Stanton 1972, Michailidis 1990, 1993, Mohanty et al. 1996).
- σε μεταγενέστερο της σερπεντινίωσης μεταμορφικό επεισόδιο (π.χ. Michailidis 1991, Thalhhammer et al. 1990, Angeli et al. 2001).



Σχήμα 5α. Προβολή των σπινελλίων στο τριγωνικό διάγραμμα ονοματολογίας του Stevens (1944).

Είναι σημαντικό ότι αν ο βαθμός μεταμόρφωσης είναι υψηλότερος της αμφιβολιτικής φάσης, τότε δημιουργούνται άλλες μορφές ζώνωσης, αποτέλεσμα δι-

εργασιών απόμειξης (π.χ. Eales et al. 1988, Burkhard 1993, Candia & Gaspar 1997). Συνεπώς, η παρατηρούμενη μορφή σπινελλίων επιβεβαιώνει το βαθμό μεταμόρφωσης του πετρώματος ξενιστή.



Σχήμα 5β. Προβολή των σπινελλίων στο πρισματικό διάγραμμα $Cr \times 100 / (Cr + Al)$ προς $Mg \times 100 / (Mg + Fe^{2+})$ του Stevens (1944) με πεδία κατά Dick & Bullen (1984): Αλπικού Τύπου Περιδοτίτες (—), Στρωματόμορφου Τύπου Περιδοτίτες (---), Αλπικού Αλπικού Τύπου Περιδοτίτες (- - -), Αβυσσικοί Περιδοτίτες (- · -) και Στρωματόμορφες Διεισδύσεις Αλάσκας (— ·).

Οι περισσότεροι ερευνητές θεωρούν ότι οι μετατροπές που συμβαίνουν κατά τη δημιουργία ζωνών σπινελλίων αποτελούν ένα πολλών σταδίων μετασωματικό φαινόμενο, που συμβαίνει με τον μηχανισμό της διάχυσης των ιόντων. Κατ' αυτόν, τα στοιχεία Mg, Al, Cr απομακρύνονται επιλεκτικά από το πλέγμα του χρωμίτη προς το περιβάλλον, ενώ τα Fe, Ni, Mn εισέρχονται από το περιβάλλον στο χρωμίτη.

Σύμφωνα με τους Harker (1974) και Yardley (1989) η διάχυση των ιόντων διευκολύνεται από την παρουσία και τη δυνατότητα κυκλοφορίας ρευστής φάσης και εντείνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης. Συνεπώς, η μεταμόρφωση μπορεί να προάγει το φαινόμενο της διάχυσης και να εντείνει την εξαλλοίωση του χρωμίτη.

Σύμφωνα με ορισμένους μελετητές, η ανταλλαγή των ιόντων κατά τη δημιουργία του ζωνώδους χρωμίτη γίνεται με ανακατανομή ιόντων μεταξύ χρωμιτικού πυρήνα και μαγνητιτικής περιφέρειας που αποτέθηκε γύρω από τον χρωμιτικό κόκκο κατά την σερπεντινίωση (Springer 1974, Bliss & MacLean 1975, Takla 1982, Prinsent & Hirst 1977, και Ashley 1975, Moody 1976, MacFarlane & Mossman 1981) ενώ σύμφωνα με άλλους (Michailidis 1990, 1991, 1993, 1995, Michailidis et al. 1995) γίνεται με την ανταλλαγή ιόντων με το ευρύτερο πετρολογικό περιβάλλον.

Το Al που αποβλήθηκε από τον χρωμίτη φαίνεται να ενσωματώθηκε στο πλέγμα του σερπεντίνης και του χλωρίτη, όπως δείχνουν και οι χημικές τους αναλύσεις. Μάλιστα ο σερπεντίνης προσλαμβάνει σταδιακά αρκετό Al, ώστε να μετατρέπεται σε χλωρίτη (Fawcett & Yoder 1966, Michailidis 1993), γεγονός που ερμηνεύει την ανάπτυξη του φυλλώδους χλωρίτη που παρατηρείται κυρίως στη γειτονία αλλοιωμένων χρωμιτικών κόκκων.

Το Cr_2O_3 απουσιάζει από τα δευτερογενή πυριτικά ορυκτά, γιατί εισέρχεται στο περίβλημα μαγνητίτη.

Το Ni που ελευθερώνεται κατά τη σερπεντινίωση εμπλουτίζει τις ζώνες σιδηροχρωμίτη και μαγνητίτη, ή τοπικά δημιουργεί σουλφίδια (πεντλανδίτης).

Η παρουσία του ιλμενίτη μαζί με μαγνητίτη μπορεί να αποδοθεί στην πιθανή αρχική παρουσία ρουτίλιου (Cook 1973, Frost 1975, Michailidis 1991). Η προέλευση όμως του Ti από τους μαρμαρυγίες των γειτονικών πετρωμάτων δεν πρέπει να αποκλειστεί.

6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο σερπεντινιωμένο οφειολιθικό σώμα της Πρώτης Σερρών παρατηρούνται περιφερειακά μετασωματικές ζώνες τάλκη, χλωρίτη και τρεμολίτη.

Στο σώμα αυτό εντοπίζεται μεταλλοφορία οξειδίων διάσπαρτου έως ταινιωτού τύπου, που αποτελείται από ζωνώδεις κρυστάλλους σπινελλίων (χρωμίτης+σιδηροχρωμίτης+μαγνητίτης), αυτοτελή μαγνητίτη και ιλμενίτη.

Η γένεση των ζωνωδών σπινελλίων αποτελεί μετασωματικό φαινόμενο, που συντελείται κατά τη σερπεντινίωση και την επακόλουθη μεταμόρφωση του αρχικού υπερβασικού πρωτολίθου, κατά την οποία, με τη διεργασία της διάχυσης μετακινούνται τα στοιχεία Al, Cr και Mg από τμήμα του πρωτογενούς χρωμιτικού πυρήνα προς τα περιβάλλοντα πυριτικά ορυκτά, ενώ ο Fe, το Mn και το Ni από το περιβάλλον προς τις ζώνες σιδηροχρωμίτη ή/και μαγνητίτη. Η ζωνώδης δομή των σπινελλίων φαίνεται να λαμβάνει χώρα στα εξής στάδια:

- Γένεση του αρχικού χρωμίτη ως γνήσια μαγματική αποβολή στον υπερβασικό πρωτόλιθο.
- Ανάπτυξη εξαλλοίωσης σε σιδηροχρωμίτη καθώς και μαγνητιτικού δακτυλίου στον κρύσταλλο χρωμίτη + σιδηροχρωμίτη κατά τη διαδικασία της σερπεντινίωσης.
- Προαγωγή του φαινομένου της εξαλλοίωσης του χρωμίτη και δημιουργία της σημερινής μορφής ζωνωδών κρυστάλλων κατά τη μεταμόρφωση πρασινοσχιστολιθικής – κάτω αμφιβολιτικής φάσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Μιχαηλίδης Κ.Μ. 1982. Κοιτασματολογική μελέτη των σιδηρο-νικελιούχων με χρώμιο λατεριτών της περιοχής Έδεσσας. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 363 σ.
- Μουντράκης Δ. 1985. Γεωλογία της Ελλάδας. University Studio Press, Θεσσαλονίκη, 207σ.
- Μπαντή Α.Χ. 2002. Κοιτασματολογική μελέτη των χρωμιτών της περιοχής Έδεσσας. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 459 σ.
- Οικονόμου Μ. 1979. Οι εμφανίσεις μαγνητίτου εντός ελληνικών υπερβασικών πετρωμάτων και η γένεση αυτών. Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 170 σ.
- Angeli N., Fleet M.E. Thiabault Y. & Candia M.A.F. 2001. Metamorphism and PGE-Au content of chromitite from the Ipanema mafic/ultramafic complex, Minas Gerais. *Mineral. Petrol.*, 71, 173-194.
- Ashley P.M. 1975. Opaque mineral assemblage formed during serpentinization in the Coolac ultramafic belt, New South Wales. *Geol. Soc. Austr. Jour.*, 22, 91-102
- Beeson M.H. & Jackson E.D. 1969. Chemical composition of altered chromites from the Stillwater complex, Montana. *Amer. Mineral.* 542, 1084-1100.
- Bliss N.W. & MacLean W.H. 1975. The paragenesis of zoned chromite from central Manitoba. *Geoch. Cosm. Acta*, 39, 973-990.
- Burkhard D.J.M. 1993. Accessory chromium spinels: their coexistence and alteration in serpentinites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 1297-1306.
- Candia M.A.F. & Gaspar J.C. 1997. Chromian spinels in metamorphosed ultramafic rocks from Magnabai I and II complexes, Goiás, Brazil. *Mineral. Petrol.*, 60, 27-40.
- Cook, L.P. 1973. Metamorphosed carbonates of the Nashoba Formation, eastern Massachusetts. *Geol. Soc. Am. Abstr. with Programs*, 5, 583-584.
- Deer W., Howie R. & Zussman J. 1992. An introduction to the rock-forming minerals. Longman, England, 697σ.
- Dick H.J.B. & Bullen T. 1984. Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and specially associated lavas. *Mineral. Petrol.*, 86, 54-76.
- Eales H.V., Wilson, A.H. & Reynolds I.M. 1988. Complex unmixed spinels in layered intrusions within an obducted ophiolite in the Natal-Namaqua mobile belt. *Mineral. Deposita*, 23, 150-157.
- Evans B.W. & Frost B.R. 1975. Chrome-spinel in progressive metamorphism – a preliminary analysis. *Geoch. Cosm. Acta*, 39, 959-972.
- Fawcett L.L. & Yoder H.S. 1966. Phase relationship in the chlorites in the system $MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. *Amer. Mineral.*, 51, 353-380.
- Frost R. 1975. Contact metamorphism of Serpentinite, Chloritic Blackwall and Rodingite at Paddy-Go-Easy Pass, Central Cascades, Washington. *J. Petrol.*, 16, 272-313.
- Harker A. 1974. Metamorphism: A study of the transformations of rock masses. Chapman and Hall. London.
- Hey M.H. 1954. A new review of the chlorites, *Mineral. Mag.*, 30, 277-292.
- Kiliyas A. & Mountrakis D. 1990. Kinematics of the crystalline sequences in the western Rhodope massif. *Geol. Rhod.*, 2, 100-116.
- Leake B.E., Woolley A.R. & 20 others (1997). Nomenclature of Amphiboles: report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on New Minerals and Mineral Names. *Min. Mag.*, 61 (2), 295-312.
- MacFarlane N.D. & Mossman D.J. 1981. The opaque minerals and economic geology of the Nemeiben ultramafic complex, Saskatchewan, Canada. *Mineral. Deposita*, 16, 409-424.
- Michailidis K. 1990. Zoned chromites with high Mn-contents in the Fe-Ni-Cr-laterite ore deposits from the Edessa area in Northern Greece. *Mineral. Deposita*, 25, 190-197.
- Michailidis K. 1991. Fe-Cr spinel and ilmenite massive mineralization in metamorphic ultramafics from the Askos area, Northern Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece*, XXV (2), 203-224.
- Michailidis K. 1993. Ferritechomite – Chromian chlorite (kaemmererite) association in the podiform chromite ores of the Chalkidiki ophiolites in Macedonia, Northern Greece. Vol B', In memorial A. G. Panagos. Publications of Geological Sciences, National Technical Univ. Athens, 603-629.
- Michailidis K. 1995. Compositional variations in chromian spinels in serpentinites from the Kilis area, Northern Greece. *Chem. Erde*, 55, 81-96.
- Mohanty J.K., Sahoo R.K. & Paul A.K. 1996. Chromite alteration at Boula-Nausahi igneous complex, Orissa. *Geol. Soc. India*, 48(3), 265-276.
- Moody J.B. 1976. Serpentinization: a review. *Lithos*, 9, 125-138.
- Peacock S.M. 1987. Serpentinization and interfiltration metasomatism in the Trinity Peridotite, Klamath province, northern California: implications for subduction zones. *Contrib. Mineral. Petrol.* 95 (1), 55-70.
- Prins R.H. & Hirst D.M. 1977. The metamorphism of the Blue River ultramafic body, Cassiar, British Columbia, Canada. *J. Petrol.*, 18, 567-594.
- Springer R.K. 1974. Contact metamorphosed ultramafic rocks in the Western Sierra Nevada Foothills, California. *J. Petrol.*, 15, 160-195.
- Stanton R.L. 1972. Ore Petrology. McGraw Hill, New York, 713p.
- Stevens R.E. 1944. Composition of some chromites of the Western hemisphere. *Amer. Mineral.*, 29, 1-34.
- Takla M.A. 1982. Chromites from the Bergen Arcs Ultramafics. *N. Jb. Miner. Abh.*, 144, 56-72.
- Thalhammer O., Prochaska W. & Mühlhans H.D. 1990. Solid inclusions in chrome-spinels and platinum group element concentrations from the Högrosen and Kraubath Ultramafic Massifs (Austria). *Contrib. Mineral. Petrol.*, 105, 66-80.
- Whittaker J.W. & Wicks F.J. 1970. Chemical differences among the serpentine «polymorphs»: a discussion. *Amer. Mineral.*, 55, 1025-1047.
- Wicks F.J. & Whittaker J.W. 1977. Serpentine textures and serpentinization. *Can. Mineral.*, 15, 459-488.
- Yardley B.W.D. 1989. An Introduction to Metamorphic Petrology. Longman, London.

Επιστημονική Επιτηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Τιμητική έκδοση στη μνήμη του ομότιμου καθηγητή Κ. Σολδάτου	Ειδικός τόμος 101	71-77	Θεσσαλονίκη 2012
--	----------------------	-------	---------------------

ΖΩΝΩΔΕΙΣ Ca-ΟΥΧΟΙ ΤΟΥΡΜΑΛΙΝΕΣ ΣΤΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΣΜΥΡΙΔΑΣ ΤΗΣ ΝΗΣΟΥ ΝΑΞΟΥ, ΝΑ ΕΛΛΑΔΑ

Μιχαηλίδης Κ., Σοφιάνσκα Ε., Σολδάτος Τ.

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

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελετούνται τουρμαλίνες που έχουν βρεθεί στα κοιτάσματα σμύριδας της νήσου Νάξου. Οι περισσότεροι κρύσταλλοι του ορυκτού παρουσιάζουν χαρακτηριστική οπτική ζώνωση με φωτεινόχρωμους κυανοπράσινους πυρήνες και πιο σκοτεινόχρωμες περιφερειακές ζώνες. Αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή έδειξαν ότι οι τουρμαλίνες είναι ασβεστιούχοι και συνήθως με χημική ζώνωση. Οι πυρήνες έχουν σύσταση στερεού διαλύματος ντραβίτη-σορλίτη, ενώ οι περιφερειακές ζώνες σύσταση σιδηρο-ουβίτη. Η ζώνωση του ορυκτού ερμηνεύεται ως το αποτέλεσμα χημικών και φυσικών μεταβολών του περιβάλλοντος κατά το χρόνο της κρυστάλλωσής του. Η σειρά κρυστάλλωσης άρχισε με έναν υψηλού κενού στη Χ-θέση ασβεστιούχο ντραβίτη-σορλίτη, συνεχίστηκε με ουβίτη και κατέληξε σε σύσταση σιδηρο-ουβίτη. Οι απότομες μεταβάσεις μεταξύ των χρωματικών ζωνών συνοδεύονται από μεταβολές στην περιεκτικότητα σε TiO_2 και στους λόγους $\text{FeO}/(\text{FeO}+\text{MgO})$ και $\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})$. Η γένεση των μελετηθέντων τουρμαλινών συνδέεται με μια βοριούχο μετασμάτωση των συστατικών του προϋπάρχοντος βωξιτικού υλικού κατά τη μεταμόρφωσή του.

ABSTRACT

ZONED Ca-BEARING TOURMALINES FROM EMERY DEPOSITS OF NAXOS ISLAND, SOUTHEASTERN GREECE

Michailidis K., Sofianska E., Soldatos T.

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

Tourmalines from the emery deposits of Naxos island are studied. Most of their crystals display a characteristic optical zoning with light-blue-green cores and darker rims. Electron microprobe analyses reveal that tourmalines are Ca-rich and usually display chemical zoning. The cores of the crystals have a composition of dravite-schorl solid-solution, while the rims a feruvite composition. Tourmaline zoning reflects a growth in a physically and chemically fluctuating environment. The crystallization sequence started with a high X-site vacancy calcium dravite-schorl, continued with uvite and finished with a feruvite composition. Abrupt transitions between the colour zones within single tourmaline crystals are accompanied by relative variations in TiO_2 content and in the $\text{FeO}/(\text{FeO}+\text{MgO})$ and $\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})$ ratios. The studied tourmalines are considered as resulting from a boron-metasomatism on pre-existing bauxitic material during their metamorphism.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο τουρμαλίνης είναι ένα συνηθισμένο, επουσιώδες, βοριούχο πυριτικό ορυκτό, που έχει βρεθεί σε μεγάλη ποικιλία λιθολογικών σχηματισμών (π.χ. Dietrich 1985, Henry & Dutrow 1992, Deer et al. 1997) Συχνά χρησιμοποιείται, λόγω της χημικής και φυσικής του σταθερότητας, ως πετρογενετικός δείκτης για τον καθορισμό του γεωλογικού περιβάλλοντος, καθώς και των φυσικοχημικών συνθηκών σχηματισμού του (π.χ. Slack et al. 1984, Henry & Guidotti 1985, Jolliff et al. 1986, Henry & Dutrow 2001, Michailidis & Kassoli-Fournaraki 1994, Michailidis et al. 1996).

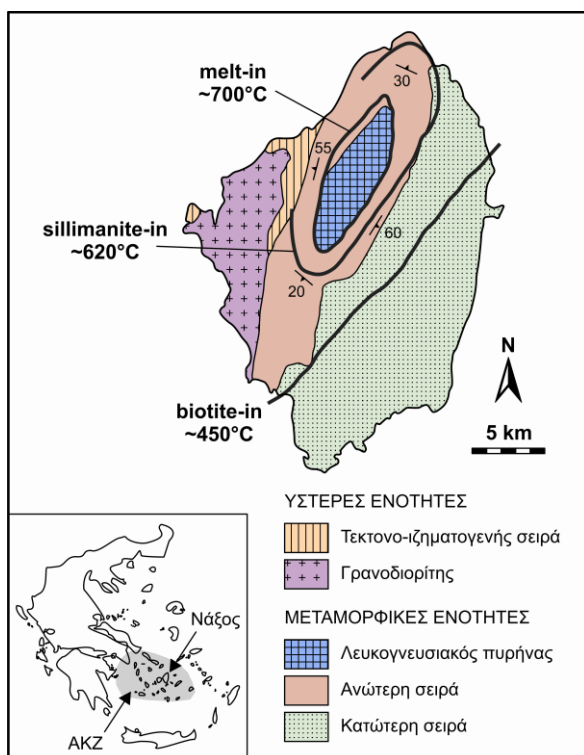
Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η παρουσίαση των ιστολογικών χαρακτηριστικών και της χημικής σύστασης του τουρμαλίνης που φιλοξενείται στους μεταμορφωμένους καρστικούς βωξίτες της νήσου Νάξου, που είναι γνωστοί ως κοιτάσματα σμύριδας, και να δώσει πετρογενετική ερμηνεία της παρουσίας τους.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Η νήσος Νάξος (Σχ. 1) ανήκει στην Αιλικής ηλικίας Αττικο-Κυκλαδική ζώνη. Δομείται από γενικής μεταμόρφωσης πετρώματα (μάρμαρα, σχιστόλιθους, αμφιβολίτες, γνευσίους, μιγματίτες), που έχουν υποστεί 4 διαδοχικά μεταμορφικά επεισόδια από το Ηώκαινο (45 Ma) έως τις αρχές του Πλειοκαίνου ? (10 Ma) (Andriessen et al. 1991). Το M2 μεταμορφικό επεισόδιο (25 ± 5 Ma) με συνθήκες κατά θέσεις $P=5-7$ kb, $T=450-700^\circ\text{C}$ (πρασινοςχιστολιθική έως αμφιβολιτική φάση), δημιούργησε 7 συγκεντρικές μεταμορφικές ζώνες γύρω από έναν λευκογνευσιακό πυρήνα (Σχ. 1) (Jansen & Schuiling 1976, Buick 1991, Buick & Holland 1989, 1991). Σύμφωνα με τους Buick (1991), Buick & Holland (1991) και Matthews et al. (2002) κατά το μέγιστο της μεταμόρφωσης αναπτύχθηκαν φαινόμενα μερικής τήξης στα βαθύτερα των γνευσίων και δημιουργία πλούσιων σε Si ένυδρων τηγμάτων. Η

διείσδυση και στερεοποίηση αυτών έδωσε γένεση σε πηγματιπο-απλιτικά σώματα μέσα στα μεταμορφωμένα, με ορυκτολογική σύσταση από χαλαζία, αστρίους± τουρμαλίνη ± γρανάτη±μοσχοβίτη. Το M3 επεισόδιο συνδέεται με τη διείσδυση του γρανοδιорίτη στη Δ. Νάξο προς το τέλος του Μειοκαίνου (12,1-13,6 Ma) (Wijbrans 1985). Η Νάξος είναι παγκοσμίως γνωστή για την παρουσία της σμύριδας, κυρίως στο ΒΑ της τμήμα, με τη μορφή φακοειδών σωμάτων μέσα στα μάρμαρα, που προέκυψε από γενική μεταμόρφωση αρχικών σωμάτων καρστικού βωξίτη (Feenstra 1985).

Σε αρκετές θέσεις των μεταλλοφόρων σωμάτων της σμύριδας εντοπίστηκε η παρουσία καλά αναπτυγμένων κρυστάλλων τουρμαλίνη, που αποτέλεσε το αντικείμενο έρευνας αυτής της εργασίας.



Σχήμα 1. Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της νήσου Νάξου με αποτύπωση των κυριότερων τεκτονο-μεταμορφικών ενότητων του M2 επεισοδίου (βλ. Matthews et al. 2002 και σχετική βιβλιογραφία). ΑΚΖ: Αιτικό-Κυκλαδική Ζώνη.

3 ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ

Η σμύριδα της νήσου Νάξου αποτελείται ορυκτολογικά από κορούνδιο (ή/και διάσπορο), Fe-Ti-ούχα οξείδια (ρουτίλιο, μαγνητίτης, αιματίτης), Fe-Mg-Al-πυριτικά (χλωριτοειδής, χλωρίτης, σταυρόλιθος, κυανίτης, βιοτίτης, μοσχοβίτης, τουρμαλίνης) αλλά και Ca-Al-πυριτικά (μαργαρίτης, επίδοτο, ανορθίτης) (Feenstra 1985), που αντανάκλουν το πλούσιο σε Al, Fe και Ca υλικό του αρχικού καρστικού βωξίτη.

Ο τουρμαλίνης που μελετάται βρίσκεται σε πολλά μεταλλοφόρα σώματα της σμύριδας μαζί με κορούνδιο, μαγνητίτη, ρουτίλιο και μαργαρίτη ως κύρια ορυκτά. Δημιουργεί συναθροίσεις μακροσκοπικά ορατών υπιδιόμορφων έως ιδιόμορφων πρισματικών κρυστάλλων με εξαγωνική διατομή και μαύρο πιασώδες χρώμα. Το μήκος τους φτάνει τα 3 εκ.

Σε λεπτές τομές παρουσιάζεται διαφώτιστος έως

διαφανής συνήθως με έντονο πλεοχροισμό στις πρισματικές τομές. Οι περισσότεροι των κρυστάλλων του παρουσιάζουν χαρακτηριστική οπτική ζώνωση (Σχ. 2). Η εικόνα της ζώνωσης καθορίζεται από τον προσανατολισμό της τομής των κρυστάλλων του ορυκτού. Μπορεί να συνυπάρχουν ζωνώδεις και μη ζωνώδεις τουρμαλίνες στην ίδια τομή. Η πιο συνηθισμένη περίπτωση είναι η παρουσία δυο συγκεντρικών διάκριτων ζωνών, όπου παρατηρούνται: πυρήνας με ανοιχτόχρωμο κυανοπράσινο χρώμα και σκοτεινόχρωμη κυανοπράσινη περιφερειακή ζώνη (Σχ. 2α). Αυτές αναπτύσσονται συγκεντρικά γύρω από τον άξονα c και είναι παράλληλες προς τις πρισματικές έδρες. Λιγότερο συχνά υπάρχουν τρεις ζώνες ανάπτυξης (Σχ. 2β) ή πολύ λεπτές και πολλές ζώνες (Σχ. 2γ). Αρκετές φορές έχει παρατηρηθεί ζώνωση περιοχική (sector zoning) ή σε ακανόνιστες μορφές (patchy zoning). Σε αρκετές περιπτώσεις οι κρύσταλλοι του τουρμαλίνη μπορεί να περιέχουν σε μικρό αριθμό μεμονωμένους κρυστάλλους ή κόκκους από άλλα ορυκτά της παραγένεσης. Πολλές φορές εκτεταμένες μάζες τουρμαλίνη μπορεί να εγκλείουν σε μια κάπως συμπλεκτική ή κοσκινειδή μορφή άλλα ορυκτά της παραγένεσης και μάλιστα σε αποστρωγγυλεμένη μορφή. Τέτοιες ιστολογικές σχέσεις μπορεί να αποτυπώνουν ταυτόχρονη κρυστάλλωση, αλλά και ανάπτυξη του τουρμαλίνη σε βάρος των ορυκτών που εγκλείει (π.χ. Kalt et al. 2001).

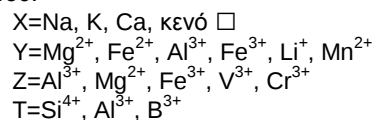
4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

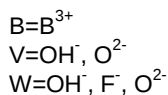
Η ανάλυση τουρμαλίνη με ηλεκτρονικό μικροανάλυση, ιδιαίτερα με EDS, έχει δυσκολίες λόγω της παρουσίας ελαφρών στοιχείων Li, B, F και Na, καθώς και της παρουσίας νερού που μειώνουν την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Στην παρούσα εργασία οι τουρμαλίνες αναλύθηκαν στο διατμηματικό εργαστήριο ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του Α.Π.Θ. με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τύπου JSM – 840, εφοδιασμένου με φασματομέτρο LINK AN 1000 EDS. Οι συνθήκες λειτουργίας ήταν 15 kV τάση επιτάχυνσης, 3nA ρεύμα δείγματος σε πρότυπο κοβάλτιο και χρόνος μέτρησης 100sec. Η δέσμη ηλεκτρονίων ήταν ελαφρά απο-εστιασμένη με διάμετρο ~5μm για να αποφευχθούν φαινόμενα προσβολής του ορυκτού. Το λογισμικό επεξεργασίας ήταν ZAF-4/FLS της LINK. Χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα ανάλυσης φυσικά ορυκτά ή συνθετικά, καθώς και καθαρά μέταλλα.

Πριν από την ανάλυσή τους τα ορυκτά παρατηρούνταν σε συνθήκες οπισθοδιασκοδισμένης δέσμης ηλεκτρονίων (BSE back-scattered electrons) για να γίνεται φανερή η πιθανή παρουσία ζώνωσης.

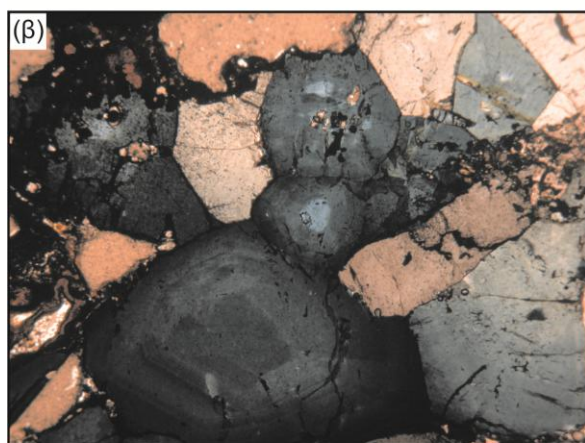
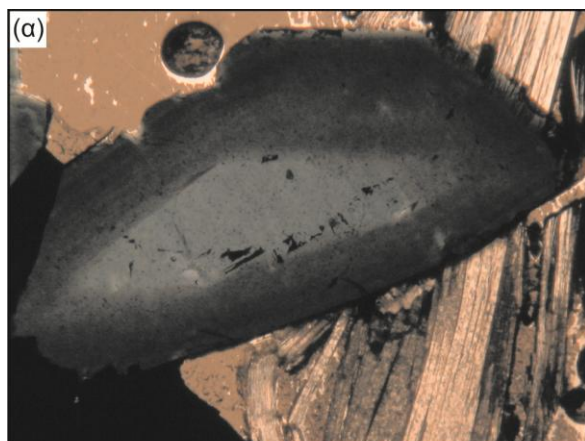
5 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΖΩΝΩΣΗ ΣΤΟΝ ΤΟΥΡΜΑΛΙΝΗ

Σύμφωνα με τους Hawthorne & Henry (1999) ο γενικός τύπος δομής των ορυκτών της ομάδας του τουρμαλίνη μπορεί να γραφεί ως $XY_3Z_6[TeO_3]_3[BO_3]_3V_3W$, όπου:





Έχουν βρεθεί 13 μέλη τουρμαλινών, ενώ όταν είναι γνωστή η σύσταση των V και W θέσεων μπορούν να αυξηθούν σε 39 υποθετικά μέλη (Hawthorne & Henry 1999). Έχει γίνει σημαντική δουλειά για τη μελέτη της δομής και την ονοματολογία των μελών της ομάδας των τουρμαλινών, ιδιαίτερα μετά τη δυνατότητα που προσφέρεται σήμερα για την ανάλυση και των ελα-



Σχήμα 2. Μικροφωτογραφίες από πολωτικό μικροσκόπιο ζωνωδών κρυστάλλων τουρμαλίνη της Νάξου. 30X, Παράλληλα Nicols. α) Κρύσταλλος τουρμαλίνη με δύο διακριτές συγκεντρικές ζώνες, β) Κρύσταλλος τουρμαλίνη (κάτω) με τρεις ζώνες ανάπτυξης, γ) Κρύσταλλοι τουρμαλίνη με πολλές ζώνες ανάπτυξης.

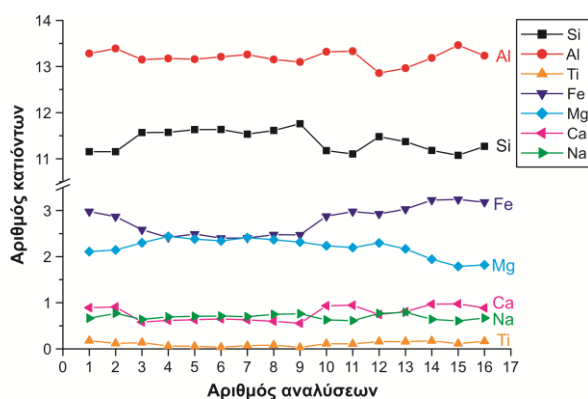
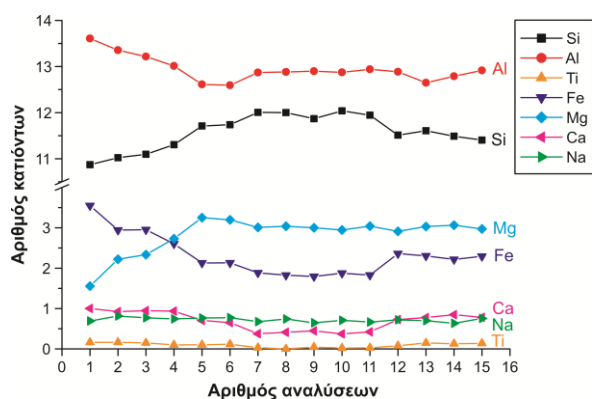
φρών λιθόφιλων στοιχείων (π.χ. Hawthorne et al. 1993, Grice & Ercit 1993, Grice et al. 1993, Burns et al. 1994, MacDonald & Hawthorne 1995). Η X θέση κατέχεται συνήθως από Na αλλά στους πλούσιους σε Al τουρμαλίνες μπορεί να εισέρχεται Ca και να προκύπτουν ασβεστούχα μέλη (Henry & Guidotti 1985). Η πληρότητα της θέσης αυτής μπορεί να είναι <1 apfu (άτομα στη μοναδιαία κυψελίδα) και αυτοί οι τουρμαλίνες αναφέρονται ως με έλλειψη αλκαλίων (alkali deficient). Η προσθήκη Ca τείνει να ελαττώσει τις κενές X-θέσεις ($X\Box$) (Foit et al. 1989, Hawthorne & Henry 1999).

Κρύσταλλοι τουρμαλίνη της παρούσας μελέτης, με διαφορετική εικόνα ζώνωσης, έχουν αναλυθεί με σάρωση κατά μήκος περιφέρειας-πυρήνα-περιφέρειας. Στο σχήμα 3 δίνεται η εικόνα της κατανομής των στοιχείων σε δυο ζωνώδεις τουρμαλίνες.

Στον πίνακα 1 δίνονται αντιπροσωπευτικές αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή ζωνωδών κρυστάλλων τουρμαλίνη από τη σμύριδα της Νάξου. Η κατανομή στο χημικό τύπο έγινε με βάση την παραδοχή: άθροισμα $T+Z+Y=15$ κατιόντα (εκτός από Na, Ca, K), δηλαδή θεωρώντας ότι δεν υπάρχουν κενά στις οκταεδρικές ή τετραεδρικές θέσεις και ασήμαντη περιεκτικότητα σε Li (Henry & Dutrow 1996, Henry et al. 1999).

Από το σύνολο των αναλύσεων του ορυκτού (βλέπε και Πιν.1) έγινε σαφές ότι υπάρχουν τα παρακάτω χημικά χαρακτηριστικά:

1. Όλοι οι τουρμαλίνες έχουν κενά στη X-θέση με τιμές ΣX από 0,215 έως 0,948. Οι μικρότερες τιμές παρατηρούνται στους πυρήνες των κρυστάλλων. Με βάση την κατανομή στη X-θέση οι τουρμαλίνες προβλήθηκαν στο τριγωνικό διάγραμμα Ca-(Na+K)-(X-vac) των Hawthorne & Henry (1999), όπου διαπιστώνεται ότι οι πυρήνες χαρακτηρίζονται ως αλκαλιούχοι τουρμαλίνες και τουρμαλίνες με κενά στη X-θέσεις, ενώ οι περιφερειακές ζώνες ως ασβεστιούχοι τουρμαλίνες (Σχ. 4).
2. Το Al είναι αρκετό για να καλύψει μόνο του τη Z-θέση ($Z=6$).
3. Οι τιμές $Ca/(Ca+Na)$ (Ca#) και $Fe/(Fe+Mg)$ (Fe#) κυμαίνονται μεταξύ 0,345-0,635 και 0,374-0,751 αντίστοιχα. Η προβολή των αναλύσεων στο διάγραμμα Ca# προς Fe# (Σχ. 5) δείχνει ότι οι πυρήνες έχουν σύσταση πολύ πλούσιου σε Ca ντραβίτη-σορλίτη, οι περιφερειακές ζώνες κυρίως σιδηροουβίτη και όπου υπάρχουν ενδιάμεσες ζώνες κυρίως σύσταση ουβίτη.
4. Η προσθήκη Ca τείνει να ελαττώσει τις $X\Box$, όπως φαίνεται από την αρνητική σχέση της προβολής του Ca προς $X\Box$ (Σχ. 6α).
5. Η αύξηση του Fe και Al συνοδεύεται επίσης από αύξηση του Ca (Σχ. 6β, 6γ).
6. Οι τιμές των λόγων $FeO/(FeO+MgO)$ και $CaO/(CaO+Na_2O)$ μεταβάλλονται μεταξύ 0,52-0,70 και 0,49-0,64, για τους πυρήνες και μεταξύ 0,60-0,80 και 0,63-0,76 για τις περιφερειακές ζώνες αντίστοιχα.



Σχήμα 3. Διαγράμματα κατανομής στοιχείων (αρflu) σε τουρμαλίνες της Νάξου στους οποίους έγινε σάρωση με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή κατά μήκος περιφέρειας-πυρήνα-περιφέρειας.

7. Η χρωματική ένταση των περιφερειακών ζωνών μπορεί να αποδοθεί στις υψηλότερες τιμές περιεκτικότητας σε TiO_2 ή FeO , κάτι που έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές (π.χ. Black 1971, Slack & Coad 1989, Sinclair & Richardson 1992, Michailidis et al. 1996).

6 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

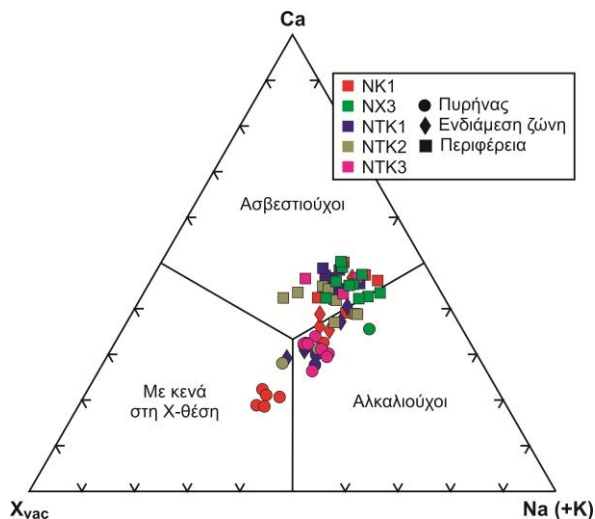
Ο σιδηρο-ουβίτης (feruvite) αποτελεί το Ca -ούχο ανάλογο του σορλίτη (schorl). Εντοπίστηκε για πρώτη φορά σε πηγματίτες από τον Black (1971) και επιβεβαιώθηκε πολύ αργότερα από τους Grice & Robinson

Πίνακας 1. Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις (κ.β.%), με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή, κρυστάλλων τουρμαλίνη από τη σύμριδα της Νάξου.

Δείγμα	NXK1			NTK1			NTK2		NX3		NKT3	
	core	int	rim	core	int	rim	core	rim	core	rim	core	rim
SiO_2	36,52	34,62	33,22	35,64	34,31	33,69	33,52	33,83	33,87	33,95	35,19	33,32
TiO_2	0,42	0,40	0,66	0,15	0,63	0,48	0,60	0,66	0,69	0,62	0,51	0,79
Al_2O_3	33,37	33,81	34,15	34,34	33,19	34,31	33,68	32,84	33,48	33,24	34,01	33,55
Cr_2O_3	0,00	0,00	0,04	0,00	0,01	0,04	0,00	0,08	0,09	0,00	0,06	0,00
FeO^*	7,94	9,54	10,61	8,79	10,93	10,36	11,10	11,11	11,84	11,07	10,15	11,10
MnO	0,00	0,00	0,04	0,17	0,00	0,04	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08
MgO	6,73	5,61	4,49	4,81	4,39	4,34	4,32	4,44	3,95	4,15	4,40	4,13
NiO	0,06	0,09	0,19	0,09	0,22	0,00	0,00	0,12	0,03	0,00	0,14	0,00
CaO	2,05	2,67	2,60	1,86	2,28	2,56	2,44	2,17	2,00	2,43	1,72	2,61
Na_2O	1,23	1,17	1,27	1,13	1,23	1,20	0,81	1,27	1,44	1,34	1,27	1,15
K_2O	0,05	0,04	0,11	0,03	0,03	0,07	0,14	0,06	0,02	0,07	0,07	0,08
Σύνολο	88,37	87,95	87,38	87,01	87,22	87,05	86,64	86,58	87,41	86,88	87,52	86,81
Κατανομή με βάση $T+Z+Y=15$ κατιόντα												
Si	5,898	5,695	5,534	5,875	5,733	5,636	5,678	5,695	5,660	5,719	5,810	5,617
Al_T	0,102	0,305	0,466	0,125	0,267	0,364	0,322	0,305	0,340	0,281	0,190	0,383
ΣΤ	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000
Al_Z	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000
Al_Y	0,250	0,251	0,239	0,548	0,268	0,403	0,378	0,211	0,256	0,319	0,427	0,285
Cr	0,000	0,000	0,005	0,000	0,002	0,005	0,000	0,000	0,013	0,000	0,007	0,000
Ti	0,051	0,050	0,082	0,019	0,079	0,060	0,076	0,083	0,087	0,079	0,064	0,100
Fe^*	1,073	1,312	1,478	1,213	1,528	1,449	1,567	1,564	1,654	1,560	1,401	1,565
Mn	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012
Mg	1,619	1,375	1,115	1,183	1,093	0,083	1,086	1,115	0,985	1,042	1,082	1,038
Ni	0,007	0,012	0,025	0,013	0,030	0,000	0,000	0,017	0,005	0,000	0,019	0,000
ΣΥ	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Ca	0,355	0,471	0,464	0,328	0,408	0,450	0,441	0,392	0,358	0,439	0,304	0,472
Na	0,386	0,374	0,409	0,360	0,400	0,389	0,267	0,415	0,467	0,438	0,407	0,374
K	0,011	0,008	0,024	0,006	0,006	0,015	0,029	0,012	0,005	0,016	0,015	0,018
ΣΧ	0,752	0,853	0,897	0,694	0,814	0,854	0,737	0,819	0,830	0,893	0,726	0,864
Ca#	0,479	0,557	0,531	0,477	0,505	0,542	0,623	0,485	0,434	0,501	0,428	0,558
Fe#	0,399	0,488	0,570	0,506	0,583	0,572	0,591	0,584	0,627	0,600	0,564	0,601

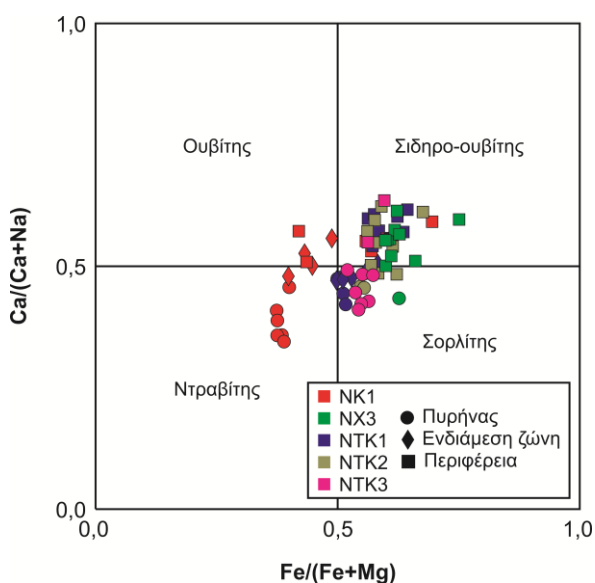
*Ολικός σίδηρος ως διοθενής, Ca#: $Ca/(Ca+Na)$, Fe#: $Fe/(Fe+Mg)$, core: πυρήνας, int: ενδιάμεση ζώνη, rim: περιφέρεια

(1989) στη Νέα Ζηλανδία. Επίσης αναφέρεται η παρουσία Ca-ούχου σορλίτη από τον Mittweide (1984) σε πηγματίτες στη Νότια Καρολίνα. Πρόκειται για ιδιαίτερα σπάνια σύσταση τουρμαλίνη, που η γένεση του απαιτεί ένα μοναδικής σύστασης και συνθηκών γεωχημικό περιβάλλον, πλούσιο στα στοιχεία Ca, Fe και Al.



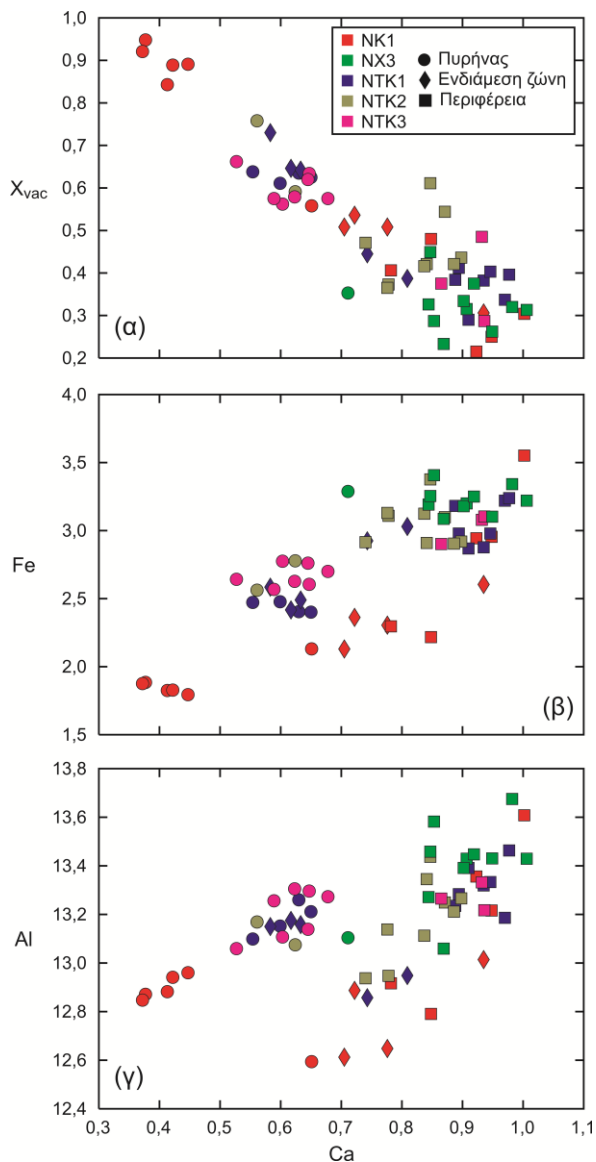
Σχήμα 4. Προβολή της σύστασης των τουρμαλινών της Νάξου στο διακριτικό διάγραμμα ονοματολογίας με βάση την κατάληψη της Χ-Θέσης (Hawthorne & Henry 1999).

Η συστασιακή ποικιλότητα του τουρμαλίνη και η σχέση της με το περιβάλλον και τις συνθήκες σχηματισμού του ορυκτού, οδήγησε τους ερευνητές να χρησιμοποιήσουν το ορυκτό ως πηγή πληροφοριών για τη λιθολογία που το φιλοξενεί (π.χ. Ethier & Campbell 1977, Henry & Guidotti 1985). Επίσης, η μεταβαλλόμενη σύσταση του τουρμαλίνη και η σχέση του με τα συνυπάρχοντα ορυκτά, αποτελεί έναν καλό δείκτη του τοπικού περιβάλλοντος στο οποίο σχηματίστηκε (π.χ. Yardley et al. 1991, Michailidis & Kassoli-Fournarakis 1994).



Σχήμα 5. Προβολή της σύστασης των τουρμαλινών της Νάξου στο διάγραμμα $Ca/(Ca+Na)$ προς $Fe/(Fe+Mg)$ (ατομικές αναλογίες) και σχετική ονοματολογία (από Uher et al. 2002).

Η προβολή των αναλύσεων των τουρμαλινών που μελετήθηκαν στα χαρακτηριστικά διακριτικά διαγράμματα των Henry and Guidotti (1985) (Σχ. 7), δείχνει ότι οι πυρήνες και οι ενδιάμεσες ζώνες (όπου υπάρχουν) έχουν δημιουργηθεί σε περιβάλλον πλούσιων σε Al μεταπηλιτών και μεταψαμμιτών, είτε πλούσιων είτε φτωχών σε Ca, αλλά προσομοιάζουν συστασιακά και με τουρμαλίνες φτωχών σε Li γρανιτών-πηγματιτών-απλιτών. Οι περιφερειακές ζώνες προσομοιάζουν συστασιακά με τουρμαλίνες συνδεδεμένους κυρίως με φτωχούς σε Li γρανίτες-πηγματίτες-απλίτες, αλλά κατά ένα μέρος και με εκείνους σε πλούσιους σε Li γρανίτες-πηγματίτες-απλίτες.



Σχήμα 6. Προβολή των τιμών X-vac, Fe και Al ως προς τις τιμές Ca (αrfu).

Η παρουσία του τουρμαλίνη στη σύμριδα της Νάξου απαιτεί το συνδυασμό δυο διαφορετικών «χημικών πηγών», μιας βοριούχου και μιας Ca-Al-Fe συστατικών.

Η γένεση λοιπόν του τουρμαλίνη απαιτεί τον καθορισμό της προέλευσης του βορίου που φιλοξενείται στο ορυκτό, αφού σε ένα περιβάλλον αρχικού καρστι-

κού βωξίτη, χωρίς αμφιβολία, αφθονούσαν τα άλλα συστατικά. Αυτή μπορεί να αποδοθεί στα μαγματικά ρευστά που ελευθερώθηκαν κατά την στερεοποίηση των ανατηκτικών πηγματιτο-απλιτικών σωμάτων, τα οποία όπως αναφέρθηκε περιέχουν και αυτά τουρμαλίνη. Τα γρανιτικά μάγματα, ιδιαίτερα αυτά που προέρχονται από μετα-ιζηματογενείς πηγές, θεωρούνται υπεύθυνα για την άνοδο του Β από το βάθος σε ρηχότερα επίπεδα του φλοιού της γης (Moran et al. 1992, London et al. 1996). Οι τιμές του λόγου $\text{FeO}/(\text{FeO}+\text{MgO})$ έχουν χρησιμοποιηθεί (π.χ. Ethier & Campbell 1977, Taylor & Slack 1984, Michailidis et al. 1996) για τη διάκριση τουρμαλινών μαγματικής προέλευσης (0,86-0,96), ή από μετα-ιζηματογενείς περιβάλλον (0,41-0,67). Οι τιμές που βρέθηκαν στους τουρμαλίνες που μελετώνται προσομοιάζουν περισσότερο με τη δεύτερη περίπτωση, σε ότι αφορά τους πυρήνες (0,52-0,70) των ζωνών κρυστάλλων του ορυκτού. Οι περιφερειακές ζώνες (0,60-0,80) έχουν τάση προς μαγματικούς, όπως αναφέρθηκε και προηγούμενως στην ερμηνεία του σχήματος 7. Επίσης, μπορεί κάποια ποσότητα βορίου να ήταν συνδεδεμένη με τα αργιλικά συστατικά του αρχικού βωξιτικού υλικού. Έχει αναφερθεί από πολλούς η δυνατότητα προσρόφησης βορίου από αργιλικά ορυκτά (π.χ. Ethier & Campbell

1977, Stubican and Roy 1962, Harber 1974, Henry and Dutrow 1992) και αυτό να απελευθερώθηκε κατά τη μεταμόρφωση ή από μια διαδικασία "υδροθερμικής έκπλυσης" (Slack et al. 1993) της προηγούμενης περίπτωσης μαγματικής δράσης.

Οι μεταβολές στη σύσταση και η ζωνώδης δομή του ορυκτού μπορεί να σχετίζονται με τους παρακάτω παράγοντες: α) τη σύσταση του λιθολογικού περιβάλλοντος β) τη σύσταση των διακινούμενων υδροθερμικών ρευστών γ) το ρυθμό τροφοδοσίας και δ) τις φυσικοχημικές συνθήκες (P, T, f_{O_2}) που επικρατούσαν στο περιβάλλον γένεσης (π.χ. Slack & Coad 1989, Yardley et al. 1991, Ferry 1994, Garba 1996).

Συνεπώς, η γένεση του ορυκτού μπορεί να αποδοθεί σε μια βοριούχο μετασώματωση στα συστατικά του βωξιτικού υλικού. Η ζωνώδης ανάπτυξη του αποδίδεται σε μεταβολές στο χημικό περιβάλλον της αλληλοεπίδρασης των ρευστών με τα συστατικά του βωξιτικού υλικού. Αυτά ελάμβαναν χώρα πριν και μετά το M2 μεταμορφικό επεισόδιο.

Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε Ca, Fe και Al στους πυρήνες των κρυστάλλων του τουρμαλίνη πιθανόν οφείλονται στο ότι κατά την έναρξη κρυστάλλωσής του τα στοιχεία αυτά έμπαιναν στο σχηματισμό μαργαρίτη, μαγνητίτη και κορουνδίου αντίστοιχα, που συνυπάρχουν στην παραγένεση. Η σύσταση και ζωνώση αυτή του τουρμαλίνη διατηρήθηκε στα μετέπειτα ανάδρομα μεταμορφικά επεισόδια, λόγω της μεγάλης σταθερότητας του ορυκτού (Benard et al. 1985, Henry & Guidotti 1985, Willner 1992).

7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι τουρμαλίνες στα κοιτάσματα της σμύριδας της Νάξου παρουσιάζουν χαρακτηριστική οπτική και χημική ζωνώση.

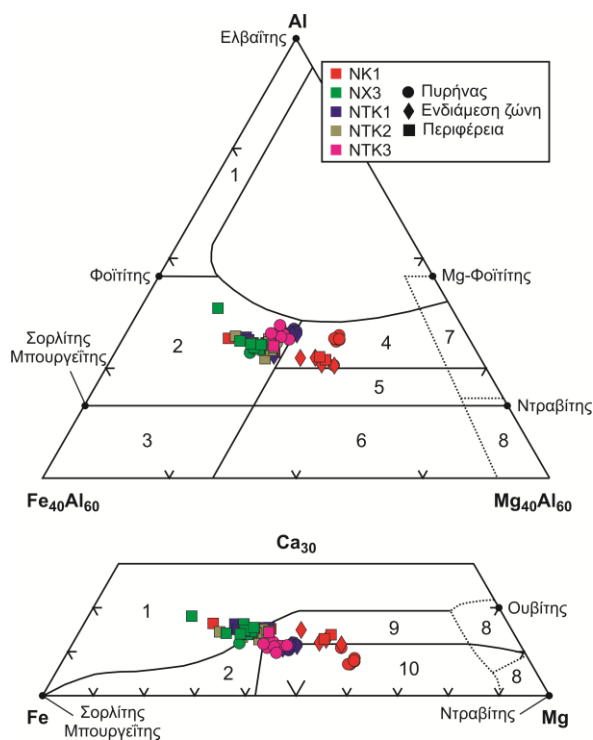
Πρόκειται για πλούσιους σε Ca τουρμαλίνες που έχουν πυρήνες με σύσταση στερεό διάλυμα ντραβίτη-σορλίτη και περιφερειακές ζώνες σιδηρο-ουβίτη.

Η μεταβολή στη σύσταση και η ζωνώδης δομή του ορυκτού αποδίδονται σε αλλαγές στο φυσικοχημικό περιβάλλον κατά την κρυστάλλωσή του.

Η γένεσή τους αποδίδεται σε μια βοριούχο μετασώματωση των πλούσιων σε Al, Fe και Ca συστατικών του αρχικού καρστικού βωξίτη, που με τη μεταμόρφωση έδωσαν γένεση στη σμύριδα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Andriessen P., Hebeda E., Simon O. & Vershure R. 1991. Tourmaline K-Ar ages compared to other radiometric dating systems in Alpine anatectic leucosomes and metamorphic rocks (Cyclades and southern Spain). *Chem. Geol.*, 91, 33-48.
- Benard F., Moutou P. & Pichavant M. 1985. Phase relations of tourmaline leucogranites and the significance of tourmaline in silicic magmas. *J. Geol.*, 93, 271-291.
- Black P. 1971. Tourmaline from Cuvier Island, New Zealand. *Mineral. Mag.* 38, 374-376.
- Buick I. 1991. The late Alpine evolution of an extensional shear zone, Naxos, Greece. *J. Geol. Soc. London*, 48, 93-103.
- Buick I. & Holland T. 1989. The P-T-t path associated



Σχήμα 7. Κατανομή της χημικής σύστασης των τουρμαλινών από τη σμύριδα της Νάξου στα διακριτικά διαγράμματα των Henry & Guidotti (1985). Επεξήγηση πεδίων: 1) Πλούσιοι σε Li γρανίτες-πηγματίτες-απλίτες, 2) φτωχοί σε Li γρανίτες-πηγματίτες-απλίτες, 3) Πλούσια σε Fe^{3+} , χαλαζία και τουρμαλίνη πετρώματα, 4) Πλούσιοι σε Al μεταπηλίτες και μεταψαμμίτες 5) Μεταπηλίτες και μεταψαμμίτες όχι πλούσιοι σε Al, 6) Πλούσια σε Fe^{3+} , χαλαζία και τουρμαλίνη ασβεστοπυριτικά και μεταπηλιτικά πετρώματα, 7) Χαμηλού Ca μετα-υπερβασικά και πλούσια σε Cr, V μεταίζηματα, 8) Μετα-ανθρακικά και μετα-πυροξενίτες, 9) Πλούσιοι σε Ca μεταπηλίτες, μεταψαμμίτες και ασβεστοπυριτικά πετρώματα, 10) Φτωχοί σε Ca μεταπηλίτες, μεταψαμμίτες και πετρώματα με χαλαζία-τουρμαλίνη.

- with crustal extension, Naxos, Cyclades, Greece. In: Daly, J., Cliff, R. & Yardley, B. eds. *Evolution of Metamorphic Belts*, Geological Society Special Publication No. 43, London, 365-369.
- Buick I. & Holland T. 1991. The nature and distribution of fluids during amphibolite facies metamorphism, Naxos (Greece). *J. Metamorph. Geol.*, 9, 301-314.
- Burns P., MacDonald D. & Hawthorne F. 1994. The crystal chemistry of manganese-bearing elbaite. *Can. Mineral.*, 32, 31-41.
- Deer W., Howie R. & Zussman J. 1997. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. Longman, 696p.
- Dietrich R. 1985. The tourmaline group. New York, Van Nostrand Reinhold Company, 300p.
- Ethier V. & Campbell F. 1977. Tourmaline concentrations in Proterozoic sediments of the southern cordillera of Canada and their economic significance. *Can. J. Earth Sci.*, 14, 2348-2363.
- Ferry J. 1994. Overview of the petrologic record of fluid flow during regional metamorphism in northern New England. *Am. J. Sci.*, 294, 905-988.
- Feenstra A. 1985. Metamorphism of bauxites on Naxos, Greece. PhD Thesis, Univ. Utrecht, Netherlands (Geologica Ultraiectina No. 39).
- Foit F., Fuchs Y. & Myers P. 1989. Chemistry of alkali deficient schorls from two tourmaline-dumortierite deposits. *Am. Mineral.*, 74, 1317-1324.
- Garba I. 1996. Tourmalinization related to Late Proterozoic-Early Paleozoic lode gold mineralization in the Bin Yauri area, Nigeria. *Miner. Deposita*, 31, 201-209.
- Grice J. & Ercit T. 1993. Ordering of Fe and Mg in the tourmaline crystal structure: the correct formula. *Neues Jb. Miner. Abh.*, 165, 245-266.
- Grice J., Ercit T. & Hawthorne F. 1993. Povondraite, a redefinition of the tourmaline ferridravite. *Am. Mineral.*, 78, 433-436.
- Grice J. & Robinson G. 1989. Feruvite, a new member of the tourmaline group, and its crystal structure. *Can. Mineral.*, 27, 199-203.
- Harder, H. 1974. Boron. In: Wedepohl, K. ed., *Handbook of Geochemistry*, 5, B-O. Springer, New York-Berlin-Heidelberg.
- Hawthorne F. & Henry, D. 1999. Classification of the minerals of the tourmaline group. *Eur. J. Mineral.*, 11, 201-215.
- Hawthorne F., MacDonald D. & Burns P. 1993. Reassignment of cation site occupancies in tourmaline: Al-Mg disorder in the crystal structure of dravite. *Am. Mineral.*, 78, 265-270.
- Henry D. & Dutrow B. 1992. Tourmaline in a low grade clastic metasedimentary rock: an example of the petrogenetic potential of tourmaline. *Contrib. Mineral. Petr.*, 112, 203-218.
- Henry D.J. & Dutrow B. (2001) Compositional zoning and element partitioning of nickeloan tourmaline in a metamorphosed karstbauxite from Samos, Greece. *Am. Mineral.*, 86, 1130-1142.
- Henry D. & Guidotti C., 1985. Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: An example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. *Am. Mineral.*, 70, 1-15.
- Jansen J. & Schuiling R. 1976. Metamorphism on Naxos: petrology and geothermal gradients. *Am. J. Sci.*, 276, 1225-1253.
- Jolliff B., Papike J. & Shearer C. 1986. Tourmaline as a recorder of pegmatite evolution: Bob Ingersoll pegmatite, Black Hills, South Dakota. *Am. Mineral.*, 71, 472-500.
- Kalt A., Schreyer T., Prowatke S., Bernhardt H-J & Ertl A. 2001. Complete solid solution between magnesian schorl and lithian excess-boron olenite in a pegmatite from the Koralpe (eastern Alps, Austria). *Eur. J. Mineral.*, 13, 1191-1205.
- London D., Morgan V. & Wolf M. 1996. Boron in granitic rocks and their contact aureoles. In: Grew ES, Anovitz LM eds. *Boron: mineralogy, petrology, and geochemistry*. *Rev. Mineral.*, 33, 299-330.
- MacDonald D. & Hawthorne F., 1995. The crystal chemistry of Si $\leftrightarrow$ Al substitution in tourmaline. *Can. Mineral.*, 33, 849-858.
- Matthews A., Baker J. & Matthey P. 2002. High-temperature metamorphism in marbles as a consequence of volatile release from crystallizing anatectic melts, Naxos, Greece. *Eur. J. Mineral.*, 14, 37-47.
- Michailidis K., Kassoli-Fournaraki A. & Dietrich R. 1996. Origin of zoned tourmalines in graphite-rich metasedimentary rocks from Macedonia, northern Greece. *Eur. J. Mineral.*, 8, 393-404.
- Michailidis K. & Kassoli-Fournaraki A. 1994. Tourmaline concentrations in migmatitic metasedimentary rocks of the Riziana and Kolchiko areas in Macedonia, northern Greece. *Eur. J. Mineral.*, 6, 557-569.
- Mittwede S. 1984. Significance of tourmaline compositions from the inner Piedmont geologic belt of South Carolina. *Southeastern Geol.*, 24, 207-210.
- Moran A., Sisson V. & Leeman W. 1992. Boron depletion during progressive metamorphism: implication for subduction processes. *Earth Planet. Sc. Lett.*, 111, 331-349.
- Sinclair W. & Richardson J. 1992. Quartz-Tourmaline orbicules in the Seagull batholith, Yukon territory. *Can. Mineral.*, 30, 923-935.
- Slack J. & Coad P. 1989. Multiple hydrothermal and metamorphic events in the Kidd Creek volcanogenic massive sulphide deposit, Timmins, Ontario: Evidence from tourmalines and chlorites. *Can. J. Earth Sci.*, 26, 694-715.
- Slack J., Herriman N., Barnes R. & Plimer I. 1984. Stratiform tourmalines in metamorphic terranes and their geological significance. *Geology*, 12, 713-716.
- Slack J., Palmer M., Stevens B. & Barnes R. 1993. Origin and significance of tourmaline-rich rocks in the Broken Hill District, Australia. *Econ. Geol.*, 88, 505-541.
- Stubican V. & Roy R. 1962. Boron substitution in synthetic micas and clays. *Am. Mineral.*, 47, 166-173.
- Taylor B. & Slack J. 1984. Tourmaline from Appalachian-Caledonian massive sulfide deposits: Textural, chemical, and isotopic relationships. *Econ. Geol.*, 79, 1703-1726.
- Uher P., Janák M. & Ozdín D. 2002. Calcian dravite from metacarbonate rocks of the Mútnik magnesite-talc deposit, Hnúšťa, Slovakia. *Neues Jb. Miner. Monat.* 2002 (2), 68-84.
- Wijbrans J. 1985. Geochronology of metamorphic terrains by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age spectrum method. PhD Thesis, Australian National University, Canberra.
- Willner A. 1992. Tourmalinites from the stratiform peraluminous metamorphic suite of the Central Namaqua Mobile Belt (south Africa). *Mineral. Deposita*, 27, 304-313.
- Yardley B., Rochelle A., Barnicoat A. & Lloyd G. 1991. Oscillatory zoning in metamorphic minerals: an indicator of infiltration metasomatism. *Mineral. Mag.*, 55, 357-365.

Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Τιμητική έκδοση στη μνήμη του ομότιμου καθηγητή Κ. Σολδάτου	Ειδικός τόμος 101	79-85	Θεσσαλονίκη 2012
--	----------------------	-------	---------------------

ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΣΗ (HP/LT?) ΤΡΙΤΟΓΕΝΟΥΣ ΗΛΙΚΙΑΣ ΣΤΟ ΑΝΑΤΟΛΙΚΟ ΤΜΗΜΑ ΤΗΣ ΠΕΛΑΓΟΝΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ ΚΑΙ ΣΤΟ ΔΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΘΩΡΙΟ ΤΗΣ ΖΩΝΗΣ ΑΛΜΩΠΙΑΣ: ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΟ ΒΑ ΑΚΡΟ ΤΩΝ ΠΙΕΡΙΩΝ

Μπόσκος Ε.

Τομέας Γεωλογικών Επιστημών, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Ζωγράφου 157 80, Αθήνα, mposkos@metal.ntua.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο ΒΑ άκρο των Πιερίων η τριτογενούς ηλικίας μεταμόρφωση HP/LT αποτυπώνεται σε αλβιτικούς-επιδοτικούς αμφιβολίτες της Πελαγονικής ζώνης, με την αντικατάσταση κροσσίτης από κροσσίτη και το σχηματισμό στιλπνομέλανα. Από τη χημική σύσταση του κροσσίτη εκτιμήθηκαν ελάχιστες συνθήκες PT $\approx$ 6 kbar και 300°C. Στην τεκτονικά υπερκείμενη ζώνη Αλμωπίας, η τριτογενούς ηλικίας μεταμόρφωση αποτυπώνεται σε κροκαλοατυποπαγές πέτρωμα, άνω- κρητιδικής ηλικίας, με το σχηματισμό μαγνησιοριβεκίτη, στιλπνομέλανα, φεγγίτη και χλωρίτη σε κροκάλες/λατύπες μεταβασίτη, πυριτιωμένου και ασβεστιτωμένου σερπεντινίτη και με το σχηματισμό μαγνητίτη, χλωρίτη, ριβεκίτη/μαγνησιοριβεκίτη και στιλπνομέλανα σε Fe-Ni-ούχο λατερίτη. Πιέσεις μεταξύ 4-1,8 kbar και θερμοκρασίες μεταξύ 237-273°C προσδιορίστηκαν με εφαρμογή της μεθόδου πολλαπλών ισορροπιών σε ζεύγη φεγγίτη-χλωρίτη από λατύπη μεταβασίτη. Οι συνθήκες αυτές δείχνουν ότι η παρουσία μπλε αμφιβόλου σε μεταμορφωμένο πέτρωμα δεν τεκμηριώνει, πάντοτε, συνθήκες μεταμόρφωσης κυανοσχιστολιθικής φάσης.

ABSTRACT

TERTIARY (HP/LT?) METAMORPHISM IN EAST PELAGONIAN AND WEST ALMOPIA ZONES: PETROLOGICAL EVIDENCES FROM THE NE EDGE OF THE PIERIA MOUNTAIN

Mposkos E.

Division of Geological Sciences, School of Mining and Metallurgical Engineering, National Technical University of Athens, Zografou, 157 80, Athens, mposkos@metal.ntua.gr

In the NE edge of the Pieria Mountain, the Tertiary HP/LT metamorphism in the Pelagonian zone is indicated by the replacement of hornblende by crossite and the formation of stilpnomelane in albite-epidote amphibolites. Minimum PT conditions of $\sim$ 6 kbar and 300°C are constrained from the crossite composition. In the tectonically overlying Almopia zone the Tertiary metamorphism is documented on a late Cretaceous meta-conglomerate by the formation of magnesioriebeckite, phengite, chlorite and stilpnomelane in gravels of diabase and silicified and calcified serpentinite protoliths and by the formation of magnetite, chlorite, riebeckite/magnesioriebeckite and stilpnomelane in metamorphosed Fe-Ni-laterite. Pressures of 4-1.8 kbar and temperatures of 237-273°C were estimated applying the multi-equilibrium method on phengite-chlorite pairs from a metabasite gravel. These PT conditions indicate that the presence of blue amphibole in a metamorphic rock is not always evidence of blueschist-facies metamorphic conditions.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μεταμόρφωση υψηλών πιέσεων/χαμηλών θερμοκρασιών (HP/LT), κυανοσχιστολιθικής φάσης, χαρακτηρίζει γεωτεκτονικά περιβάλλοντα ζωνών υποβύθισης. Αποτυπώνεται με χαρακτηριστικές ορυκτολογικές παραγενέσεις σε λιθολογίες ωκεάνιου ή/και ηπειρωτικού φλοιού, όταν την υποβυθιζόμενη ωκεάνια πλάκα συνοδεύει και ηπειρωτικός φλοιός. Στην ύπαιθρο, όπως και στο οπτικό μικροσκόπιο αναγνωρίζεται, συνήθως, με την παρουσία μπλε αμφιβόλων.

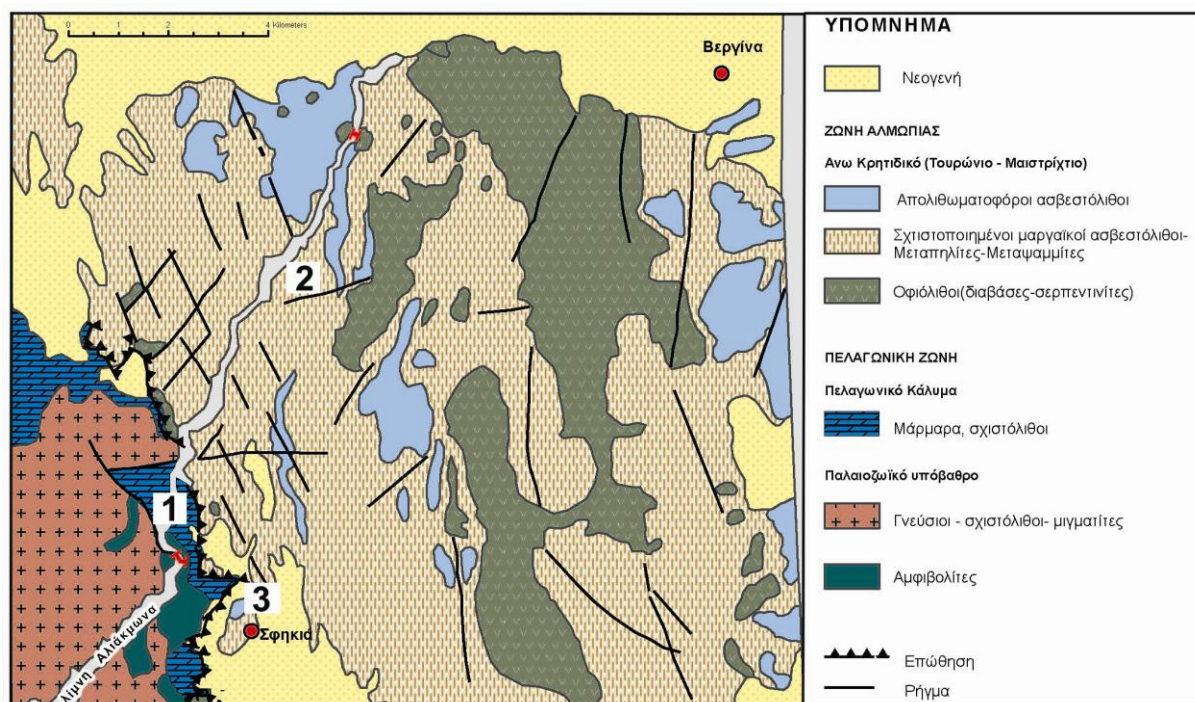
Στο ανατολικό τμήμα της Πελαγονικής ζώνης με τη στενή έννοια (Πελαγονικό κάλυμμα κατά τους Κίλιας & Μουντράκης 1989) μεταμόρφωση κυανοσχιστολιθικής φάσης, ηκωαϊνικής ηλικίας, αποτυπώνεται κυρίως με την παρουσία μπλε αμφιβόλων σε μεταβασίτες, στις περιοχές των Πιερίων, Ολύμπου, Μαυροβουνίου και

Πηλίου (Mposkos 1987, Schermer et al. 1990, Schermer 1993, Πετράκη 2003). Στο ΒΑ άκρο των Πιερίων και στο νότιο Βέρμιο μπλε αμφίβολοι διαπιστώθηκαν μικροσκοπικά σε αμφιβολίτες και γνεύσιους της Πελαγονικής ζώνης από τους Κίλιας & Μουντράκης (1985) και Mposkos & Perraki (2001). Στην τεκτονικά υπερκείμενη ζώνη Αλμωπίας μπλε αμφίβολοι εμφανίζονται σε μεταβασίτες (Mercier 1968) και στους μεταμορφωμένους Fe-Ni-ούχους λατερίτες (Mposkos 1989, 1981, Μιχαηλίδης 1982, Papadakis et al. 1987).

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται πετρολογικά δεδομένα από λιθολογίες της Πελαγονικής ζώνης και της τεκτονικά υπερκείμενης ζώνης Αλμωπίας, από το ΒΑ άκρο των Πιερίων, στις οποίες αποτυπώνεται το μεταμορφικό επεισόδιο τριτογενούς ηλικίας με την πα-

ρουσία μπλε αμφιβόλων σε μεταβασίτες, σε πυριτιωμένους και ασβεστιτωμένους σερπεντινίτες και σε Fe-Ni-ούχους λατερίτες. Παρουσιάζονται πετρογραφικά και ορυκτοχημικά στοιχεία από αλβιτικό-επιδοτικό αμφιβολίτη της Πελαγονικής ζώνης στην περιοχή Σφυκιάς και από μεταμορφωμένο κροκαλοπαγές και Fe-Ni-ούχο λατερίτη της ζώνης Αλμωπίας, από την περιοχή Ασωμάτων και Σφυκιάς αντίστοιχα (Σχ.1). Παράλληλα, σχολιάζεται κατά πόσο η παρουσία μπλε αμφιβόλων σε μεταμορφωμένα πετρώματα αποτελεί από μόνη της δείκτη μεταμόρφωσης HP/LT.

Στη ζώνη Αλμωπίας, τον κατώτερο σχηματισμό αποτελούν οι οφιόλιθοι και συνοδά ιζήματα, που επωθήθηκαν στην Πελαγονική ζώνη στο Κατώτερο Κρητιδικό (Mercier 1968). Fe-Ni-ούχοι λατερίτες παρεμβάλλονται, κατά θέσεις, μεταξύ σερπεντινιτών και ανωκρητιδικών ασβεστόλιθων (Mercier 1968, Mposkos 1980, 1981, Μιχαηλίδης 1982). Τα ιζήματα που σχηματίστηκαν μετά την άνω κρητιδική επίκλυση, περιλαμβάνουν κροκαλοπαγή βάση, ψαμμίτες και απολιθωματοφόρους ασβεστόλιθους, οι οποίοι εξελίσσονται σε φλυσχοειδή σχηματισμό Ανωτέρου Μαιστριχτίου-Παλαιο-



Σχήμα 1. Απολοποιημένος γεωλογικός χάρτης του ΒΑ άκρου των Πιερίων. (Από φύλλο Ι.Γ.Μ.Ε Κολυνδρός 1:50000, διασκευή από Χατζηπαναγή Ι., γεωλόγο Ι.Γ.Μ.Ε). 1,2,3= θέσεις των πετρωμάτων της παρούσης εργασίας

2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ

Η Πελαγονική ζώνη (Πελαγονικό κάλυμμα κατά Κίλια & Μουντράκη 1988), παρουσιάζει σύνθετη τεκτονομεταμορφική εξέλιξη, με μεταμορφικά επεισόδια προαλπικής και αλπικής ηλικίας. Περιλαμβάνει προαλπικά μεταμορφωμένα και μαγματικά πετρώματα, μεταμορφωμένα κλαστικά και ηφαιστειακά πετρώματα με πρωτόλιθους περμοτριάδικής ηλικίας, ανθρακικά πετρώματα τριαδικοιουρασιακής ηλικίας, οφιόλιθους που επωθήθηκαν κατά το Ανώτερο Ιουρασικό-Κατώτερο Κρητιδικό, επικλυσιογενείς ασβεστόλιθους κρητιδικής ηλικίας και φλύσχη ηλικίας Παλαιοκαίνου. Πετρολογική έρευνα κατέγραψε δύο μεταμορφικά επεισόδια αλπικής ηλικίας. Το πρώτο, αλβιτικής-επιδοτικής-αμφιβολιτικής φάσης (10-11 kbar/500-550°C), έλαβε χώρα στο Κατώτερο Κρητιδικό και συνδέεται με την επώθηση των οφιόλιθων από τη ζώνη Αξιού στην Πελαγονική (Mercier 1968, Yarwood & Dixon 1977, Schermer 1993, Mposkos & Perraki 2001, Most et al. 2001, Mposkos & Krohe 2004). Το δεύτερο, κυανοσχιστολιθικής φάσης (P ~5-8 kbar και T<350°C) έλαβε χώρα στο Ηώκαινο (Schermer 1993).

καίνου (Mercier 1968). Η έντονη τεκτονική λεπιώσεων που έλαβε χώρα στο Τριτογενές (Mercier 1968) οδήγησε στην επανάληψη των λιθολογιών και στην επώθησή τους επάνω στην Πελαγονική ζώνη.

3 ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ

3.1 Αλβιτικός-επιδοτικός αμφιβολίτης Σφυκιάς (40°24' 21.50" N :22° 11' 40.83" E)

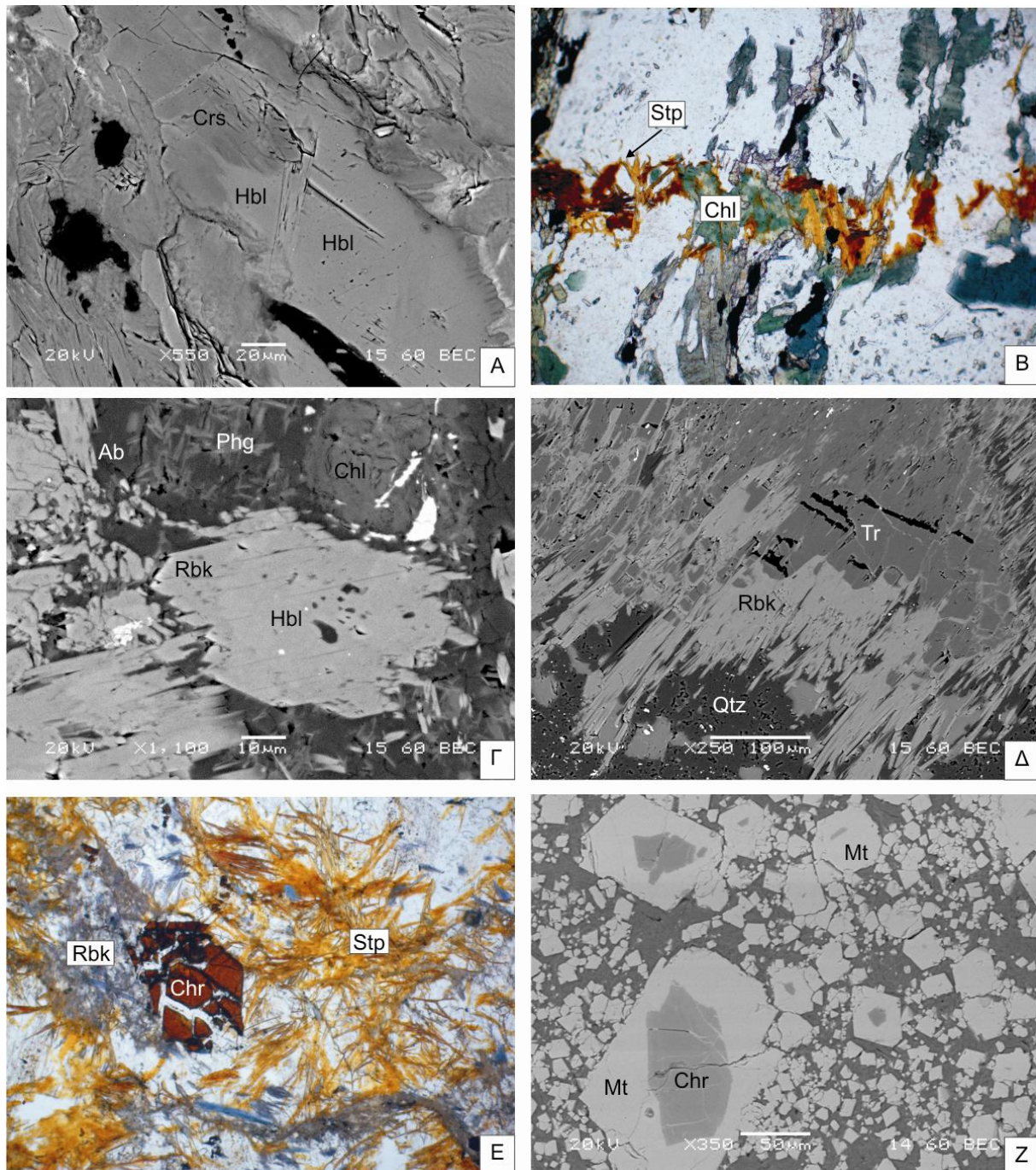
Ορυκτολογικά αποτελείται από κεροστίλβη ± κροσσίτη ± σπιλνομέλανα – αλβίτη – επιδοτο – φεγγίτη – χλωρίτη – ιλμενίτη – τιτανίτη – χαλαζία. Ο ιλμενίτης, ο οποίος θεωρείται υπόλειμμα του μαγματικού πρωτόλιθου, αντικαθίσταται από τιτανίτη. Η κεροστίλβη παρουσιάζει ζώνωση, με ανοικτό πράσινο χρώμα στο κέντρο και μπλε-πράσινο στην εξωτερική ζώνη. Στα άκρα της αντικαθίσταται από Na-ούχο αμφίβολο ή ακτινόλιθο (Σχ.2Α). Σπιλπομέλανας σχηματίζει συσσωματώματα γύρω από κεροστίλβες, κυρίως όμως, αναπτύσσεται σε ζώνες εφελκισμού περίπου κάθετα προς τη σχιστότητα του πετρώματος (Σχ.2Β).

3.2 Μετακροκαλολατυποπαγές περιοχής Ασωμάτων (40° 27' 58.32" N : 22° 14' 23.81" E)

Πρόκειται για πολύχρωμο, πολύμικτο μεταμορφωμένο κροκαλολατυποπαγές πέτρωμα, με μέγεθος κροκαλών και λατυπών έως 20 cm. Επικρατούν λατύπες πράσινες, από μεταβασάλτες, μεταγάββρους και σερπεντινίτες και λευκές κροκάλες από μάρμαρα. Σημαντική είναι επίσης η συμμετοχή κόκκινων κροκα-

λών/λατυπών πυριτωμένου και ασβεστιτωμένου σερπεντινίτη.

Οι λατύπες των μεταγάββρων και μεταβασαλτών αποτελούνται ορυκτολογικά από ακτινολιθική κεροσίλβη, χλωρίτη, αλβίτη, φεγγίτη, μαγνησιοριβεκίτη, ασβεσίτη, τιτανίτη ± Κ-ούχο άστριο. Μαγματικοί πυρόξενοι έχουν αντικατασταθεί πλήρως από ακτινόλιθο/κεροσίλβη και χλωρίτη και πλαγιόκλαστα από αλ-



Σχήμα 2. Α: Κροσίτης (Crs) αντικαθιστά κεροσίλβη (Hbl). Β: Συσσώματώματα σπιλνομέλανα (Stp) και χλωρίτη αναπτύσσονται κάθετα προς τη σχιστότητα του πετρώματος. Γ: Ακτινολιθική κεροσίλβη αντικαθίσταται από ριβεκίτη (Rbk). Phg=φεγγίτης, Chl=χλωρίτης, Ab=αλβίτης. Δ: Τρεμολίτης (Tr) αντικαθίσταται από ριβεκίτη. Qtz=χαλαζίας. Ε: Σπιλνομέλανας και ριβεκίτης σε κύρια μάζα ασβεσίτη. Chr=χρωμίτης. Ζ: Ιδιόμορφοι κρύσταλλοι μαγνητίτη (Mt) αναπτύσσονται γύρω από κλαστικούς κόκκους χρωμίτη. Οι εικόνες Α-Β είναι από τον αλβιτικό-επιδοτικό αμφιβολίτη, η Γ από λατύπη μεταβασίτη, η Δ από πυριτωμένο σερπεντινίτη, η Ε από ασβεστιτωμένο σερπεντινίτη και η Ζ από Fe-Ni-ούχο λατερίτη. Α,Γ,Δ,Ζ είναι φωτογραφίες από SEM, Β και Ε από οπτικό μικροσκόπιο.

βίτη±σερικήτη, ενώ διατηρείται ψευδομορφικά ο κοκκώδης ιστός και η ακανόνιστη υφή στις λατύπες των μεταγάβρων και ο πορφυριτικός ή οφειτικός ιστός στις λατύπες των μεταβασαλτών, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι γάββροι και οι βασάλτες έχουν υποστεί ωκεάνια μεταμόρφωση πρασινοσχιστολιθικής φάσης. Ακτινολιθική κεροσίλβη αντικαθίσταται στα άκρα της ή κατά μήκος ρωγμών από μαγνησιוריβεκίτη (Σχ. 2Γ).

Οι λατύπες με κλάστες πυριτωμένου σερπεντινίτη αποτελούνται κατεξοχήν από μικροκρυσταλλικό χαλαζία, αιματίτη, χρωμίτη, τρεμολίτη και μαγνησιוריβεκίτη. Ο αιματίτης αποτυπώνει ψευδομορφικά την κυψελώδη υφή του πρώην σερπεντινίτη. Ο ριβεκίτης αντικαθιστά τον τρεμολίτη (Σχ.2Δ). Αναπτύσσεται και σε ινώδεις κρυστάλλους με ακτινωτή διάταξη. Οι λατύπες περιβάλλονται από συσσωματώματα ασβεστίτη με μέγεθος κόκκων 0.06-0.09 mm δίνοντας την εικόνα λεπτόκοκκου μαρμάρου. Κλαστικοί κόκκοι χρωμίτη στην ασβεσπιτική μάζα αντικαθίστανται από χλωρίτη. Κροκάλες ασβεστιτωμένου σερπεντινίτη έχουν ως κύρια ορυκτά ασβεστίτη, σιλπινομέλανα και μαγνησιוריβεκίτη (Σχ.2Ε) και δευτερεύοντα αιματίτη, τάλκη, χλωρίτη και χρωμίτη.

3.3 Fe-Ni-ούχος λατερίτης (40°23' 23.94" N : 22° 12' 43.21" E)

Παρεμβάλλεται μεταξύ ταλκοποιημένου αντιγοριτικού σερπεντινίτη και έντονα λατυποποιημένου μαρμάρου με ορατό πάχος ~80 cm. Ορυκτολογικά αποτελείται από μαγνητίτη, αιματίτη, χρωμίτη, χλωρίτη, ριβεκίτη και σιλπινομέλανα. Παρουσιάζει εμφανή σχιστότητα και γράμμωση που αποτυπώνονται με το ελλειψοειδές σχήμα συσσωματωμάτων χλωρίτη και παραμορφωμένων πισσόλιθων. Ιδιόμορφοι κρύσταλλοι μαγνητίτη αναπτύσσονται επιταξιακά γύρω από κλαστικούς κόκκους χρωμίτη (Σχ.2Ζ).

4 ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ

Αντιπροσωπευτικές χημικές συστάσεις των ορυκτών που αναλύθηκαν δίνονται στον πίνακα 1.

4.1 Αμφίβολοι

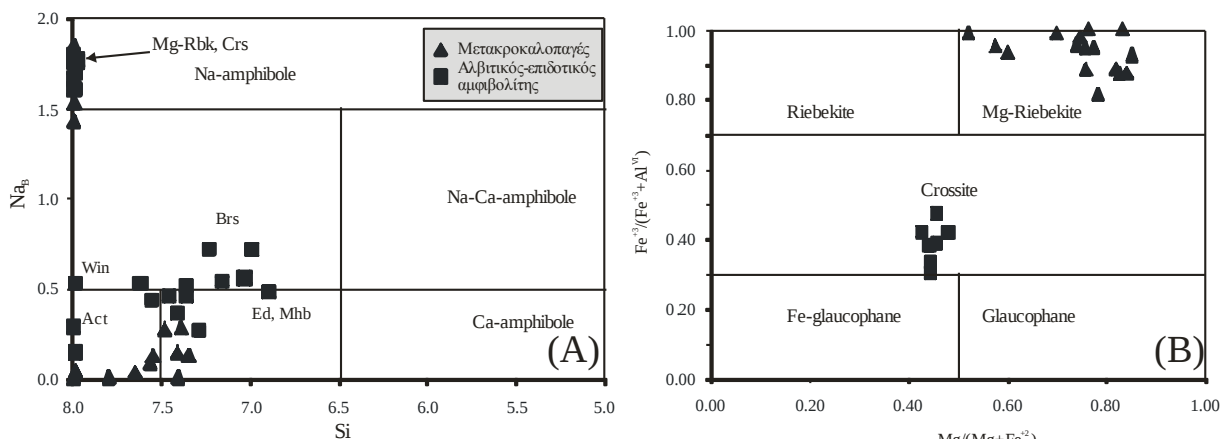
Στον αλβιτικό-επιδοτικό αμφιβολίτη της Πελαγονικής ζώνης, διακρίνονται τρεις γενεές αμφιβόλων (Πίν.1, Σχ.3): α) Νατριούχος ακτινολίθος και ακτινολιθική κε-

ροσίλβη με Al_2O_3 4,39-5,6 κ.β.% και άτομα Si 7,292-7,707 και Na_B 0,358-0,525 στο χημικό τύπο, υπολογισμένα για 23 άτομα οξυγόνου. Αντιπροσωπεύει το κέντρο σε πράσινες αμφιβόλους με ζωνώδη σύσταση (Σχ.3Α), β) Σιδηρούχος κεροσίλβη, σιδηρούχος μπαρροϊσίτης, κατοφορίτης, με Al_2O_3 7,82-10,44 κ.β.%, άτομα Si 6,901-7,30 και Na_B 0,476-0,714. Σε κρυστάλλους με ζωνώδη σύσταση αποτελεί την εξωτερική ζώνη, γ) Κροσσίτης με Al_2O_3 5,55-6,87 κ.β.%, άτομα Si 7,958-8,00, Na_B 1,606-1,774 και λόγο $Mg/(Mg+Fe+Mn)$ 0,44-0,47 και ακτινολίθος με Al_2O_3 0,7-1,69 κ.β.%. Ο κροσσίτης και ο ακτινολίθος αντικαθιστούν πράσινες αμφιβόλους δεύτερης γενεάς (Σχ.2Α).

Στο κροκαλολατυποπαγές της ζώνης Αλμωπίας διακρίνονται σε λατύπες και κροκάλες μεταβασίτων, πυριτωμένου και ασβεστιτωμένου σερπεντινίτη δύο γενεές αμφιβόλων (Πίν.1, Σχ.3). Στις λατύπες των μεταβασίτων η πρώτη γενεά αντιπροσωπεύεται από ακτινολίθο και ακτινολιθική κεροσίλβη με Al_2O_3 που κυμαίνεται μεταξύ 2,54-4,92 κ.β.%, Na_B 0,019-0,282 άτομα στο χημικό τύπο και λόγο $Mg/(Mg+Fe+Mn)$ 0,68-0,83 και στις λατύπες και κροκάλες του πυριτωμένου και ασβεστιτωμένου σερπεντινίτη από τρεμολίτη με λόγο $Mg/(Mg+Fe+Mn)$ 0,95-0,96. Τη δεύτερη γενεά αντιπροσωπεύει μαγνησιוריβεκίτης με Al_2O_3 0-1,31 κ.β.%, Ca_B 0,149-0,474 άτομα στο χημικό τύπο και λόγο $Mg/(Mg+Fe)$ 0,78-0,85 στο μεταβασίτη και 0,73-0,77 στον πυριτωμένο και ασβεστιτωμένο σερπεντινίτη. Στο μεταβασίτη, ο μαγνησιוריβεκίτης αντικαθιστά ακτινολίθο και ακτινολιθική κεροσίλβη και στον πυριτωμένο και ασβεστιτωμένο σερπεντινίτη, τρεμολίτη (Σχ.2Γ,Δ). Σύσταση ριβεκίτη/μαγνησιוריβεκίτη έχει και η μπλε αμφιβολός στο Fe-Ni-ούχο λατερίτη με λόγο $Mg/(Mg+Fe+Ni)$ που κυμαίνεται μεταξύ 0,45-0,67.

4.2 Φεγγίτης

Στις λατύπες των μεταβασίτων, ο φεγγίτης συνυπάρχει με μαγνησιוריβεκίτη, χλωρίτη και Κ-ούχο άστριο και είναι πλούσιος σε σελαδονιτικό μόριο. Στο χημικό τύπο τα άτομα Si κυμαίνονται μεταξύ 7,111-7,211 (υπολογισμένα για 22 άτομα οξυγόνου και ολικό σίδηρο ως FeO) (Πίν.1). Επικρατεί το μαγνησιοσελαδονιτικό μόριο, ο δε σίδηρος βρίσκεται κατεξοχήν ως Fe^{+3} υποκαθιστώντας Al. Στον αλβιτικό-επιδοτικό αμφιβολίτη της Πελαγονικής ζώνης, ο φεγγίτης βρίσκεται



Σχήμα 3. Α: Χημική σύσταση των αμφιβόλων με βάση τη σχέση $Na_B:Si$. ▲ = από λατύπες μεταβασίτη, πυριτωμένου και ασβεστιτωμένου σερπεντινίτη, ■ = από τον αλβιτικό-επιδοτικό αμφιβολίτη. Β: Σχέση $Mg/(Mg+Fe) : Fe^{+3}/(Fe^{+3}+Al^{VI})$ των Na-ούχων αμφιβόλων.

σε ιστολογική ισορροπία με τις πράσινες αμφιβόλους και δε σχετίζεται με το μεταμορφικό επεισόδιο που οδήγησε στο σχηματισμό του κροσσίτη. Το Si κυμαίνεται μεταξύ 6,688-6,795 άτομα στο χημικό τύπο και το $Mg+Fe > Si-6$. Συνεπώς, μέρος του σιδήρου πρέπει να είναι ενδομημένο ως Fe^{+3} .

4.3 Χλωρίτης

Η χημική σύσταση του χλωρίτη, ιδιαίτερα ο λόγος $Mg/(Mg+Fe)$ επηρεάζεται κυρίως από τη χημική σύσταση του πετρώματος. Στον αλβιτικό-επιδοτικό αμφιβολίτη ο χλωρίτης, ο οποίος συνυπάρχει με σιδηρούχο κερροσίλβη είναι πλούσιος σε σίδηρο με λόγο $Mg/(Mg+Fe)$ 0,40-0,44. Στο μεταβασίτη του κροκαλο-

λατυποπαγούς, ο χλωρίτης συνυπάρχει με πλούσιο σε μαγνήσιο φεγγίτη και έχει λόγο $Mg/(Mg+Fe)$ 0,72-0,77. Στο λατερίτη ο χλωρίτης είναι σιδηρούχος και νικελιούχος με NiO 2,89-3,33 κ.β.% και λόγο $Mg/(Mg+Fe+Ni)$ 0,35-0,39.

4.4 Στιλπνομέλανας, αλβίτης, επίδοτο, ιλμενίτης

Ο στιλπνομέλανας είναι Mg -ούχος με MgO που κυμαίνεται μεταξύ 6,61-10,14 κ.β.% (Πίν.1). Ο αλβίτης είναι σχεδόν καθαρός αλβίτης με περιεκτικότητα σε ανορθίτη που κυμαίνεται από 0-3 mol%. Στο επίδοτο η περιεκτικότητα σε Fe_2O_3 κυμαίνεται από 12,22-15,08 κ.β.%. Ο ιλμενίτης είναι μαγγανιούχος, με MnO που κυμαίνεται μεταξύ 3,89-4,74.

Πίνακας 1. Χημικές αναλύσεις αμφιβόλων, φεγγίτη, χλωρίτη, τάλκη και στιλπνομέλανα από λιθολογίες του ΒΑ άκρου των Πιερίων

	Αμφιβολοί										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	49,86	46,10	55,31	54,77	51,73	55,39	58,29	55,39	52,68	54,64	54,69
TiO ₂	1,17	0,34	-	-	0,36	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	4,57	10,44	6,35	1,11	4,77	0,51	-	0,51	5,43	0,70	1,22
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	0,72	0,34	-
Fe ₂ O ₃	0,22	0,54	6,90	0,43	5,45	15,36	-	15,36	4,80	14,78	12,65
FeO ⁺	18,64	19,41	13,95	15,99	4,37	7,18	2,00	7,18	1,13	10,52	9,68
MnO	-	0,29	-	-	0,21	-	-	-	-	-	-
MgO	10,05	6,96	7,06	12,93	17,51	11,11	23,33	11,11	19,57	8,67	10,14
NiO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,33	1,65
CaO	9,65	7,93	1,46	11,01	12,30	1,73	13,59	1,73	12,48	1,32	2,61
Na ₂ O	2,56	4,57	6,32	1,01	0,45	6,16	-	6,16	0,43	6,33	5,94
K ₂ O	0,69	0,67	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	97,41	97,25	97,35	97,35	97,16	97,43	97,21	97,43	97,24	97,63	97,58
	(23) οξυγόνα										
Si	7,464	6,977	7,975	7,997	7,338	7,993	7,999	7,993	7,339	7,997	7,955
Ti	0,132	0,038	-	-	0,039	-	-	-	-	-	-
Al	0,806	1,863	1,079	0,192	0,793	0,087	-	0,087	0,892	0,128	0,209
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	0,076	0,037	-
Fe ³⁺	0,024	0,061	0,749	0,048	0,581	1,668	-	1,668	0,503	1,627	1,384
Fe ²⁺	2,334	2,456	1,682	1,953	0,519	0,866	0,230	0,866	0,131	1,287	1,056
Mn	-	0,037	-	-	0,025	-	-	-	-	-	-
Mg	2,242	1,569	1,517	2,814	3,703	2,389	4,773	2,389	4,064	1,892	2,198
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,040	0,200
Ca	1,548	1,286	0,226	1,723	1,870	0,269	1,998	0,267	1,862	0,207	0,406
Na	0,749	1,341	1,766	0,313	0,124	1,722	-	1,722	0,117	1,796	1,676
K	0,132	0,061	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Φεγγίτης			Χλωρίτης				Τάλκη Στιλπνομέλανας			
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
SiO ₂	49,51	52,73	52,30	26,55	32,14	33,61	32,15	30,52	59,38	48,21	48,35
Al ₂ O ₃	26,30	20,35	21,58	19,75	17,24	15,87	9,62	12,55	0,20	4,80	4,07
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	5,08	0,68	-	0,38	0,91
FeO _i	5,33	4,73	4,49	28,86	15,59	13,31	20,89	29,67	10,27	26,68	27,75
MgO	2,39	5,89	5,32	12,85	22,82	25,24	18,19	11,04	23,05	9,59	8,58
NiO	-	-	-	-	-	-	1,77	3,09	1,84	-	-
CaO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	0,43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K ₂ O	10,58	11,19	11,17	-	-	-	-	-	-	1,54	1,35
Total	94,55	94,89	94,86	88,01	87,79	88,03	87,69	87,56	94,74	91,20	91,03
	(22) Οξυγόνα			(28)				(22) (23,75)			
Si	6,764	7,191	7,122	5,662	6,346	6,534	6,751	6,687	7,988	8,001	7,995
Al	4,235	3,271	3,464	4,963	4,012	3,637	0,381	3,240	0,031	0,940	0,825
Cr	-	-	-	-	-	-	0,843	0,118	-	0,050	0,124
Fe _i	0,609	0,539	0,511	5,146	2,574	2,164	3,669	5,437	1,155	3,707	3,990
Mg	0,486	1,198	1,080	4,084	6,715	7,313	5,693	3,606	4,623	2,375	2,199
Ni	-	-	-	-	-	-	0,299	0,544	0,199	-	-
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	0,115	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K	1,845	1,947	1,940	-	-	-	-	-	-	0,326	0,296

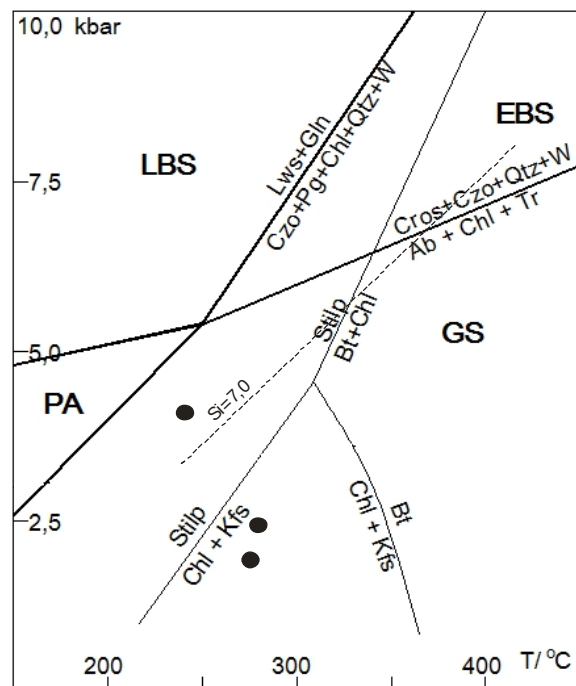
Αναλύσεις 1-4, 12, 15 από αλβιτικό-επιδοτικό αμφιβολίτη της Πελαγονικής. Αμφιβολοί: 1=πρώτης, 2=δεύτερης, 3-4=τρίτης γενεάς. Αναλύσεις 5-10, 13, 14, 16-18 και 20-22 από κροκαλολατυποπαγές άνω Κρητιδικής ηλικίας της ζώνης Αλμωπίας. 5, 6, 13, 14, 16, 18 από λατύπη μεταβασίτη. 7, 8 από λατύπη πυριτωμένο σερπεντινίτη. 9, 10, 18, 20-22 από κροκάλη ασβεστιωμένου σερπεντινίτη. 11 και 19 από Fe-Ni-ούχο λατερίτη.

5 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η παρουσία μπλε αμφιβόλων σε μεταμορφωμένα πετρώματα χαρακτηρίζει, συνήθως, συνθήκες μεταμόρφωσης κυανοσχιστολιθικής φάσης (HP/LT). Όμως, δεν αποτελούν δείκτες υψηλών πιέσεων όλοι οι μπλε αμφιβόλοι. Ριβεκίτης και μαγνησιוריβεκίτης δεν σχηματίζονται μόνο σε συνθήκες μεταμόρφωσης κυανοσχιστολιθικής φάσης, αλλά και σε περιβάλλον έντονης διαγένεσης (Frey 1973). Επίσης, είναι συνήθη μαγματικά ορυκτά σε ορισμένα πετρώματα, όπως είναι οι αλκαλικοί γρανίτες, οι συηνίτες κ.α. Δείκτες μεταμόρφωσης κυανοσχιστολιθικής φάσης αποτελούν οι Al-ούχοι και Al-Fe-ούχοι αμφιβόλοι γλαυκοφανής, σιδηρογλαυκοφανής και κροσσίτης. Η ενδόμηση του Fe και ιδιαίτερα του Fe^{+3} στο γλαυκοφανή, διευρύνει το πεδίο της κυανοσχιστολιθικής φάσης προς χαμηλότερες πιέσεις και υψηλότερες θερμοκρασίες (Evans 1990). Για συστάσεις, όπως εκείνες του κροσσίτη από τον αλβιτικό-επιδοτικό αμφιβολίτη της Πελαγονικής ζώνης (Πίν.1), οι ελάχιστες συνθήκες PT που προκύπτουν είναι ~6 kbar και 300°C (Σχ.4). Οι μέγιστες θερμοκρασίες ήταν χαμηλότερες από εκείνες που δίδονται από την αντίδραση $\text{Stilp}=\text{Bt}+\text{Chl}$ (Σχ.4). Δεδομένου ότι κροσσίτης και στυλπινομέλανας είναι οι μόνες φάσεις που αποτυπώνουν το τριτογενούς ηλικίας μεταμορφικό επεισόδιο, δεν μπορούν να εκτιμηθούν με μεγαλύτερη ακρίβεια οι συνθήκες PT για το τμήμα αυτό της Πελαγονικής ζώνης. Σε λιθολογίες της Πελαγονικής ζώνης από την περιοχή του Ολύμπου, η Schermer (1993), δίνει για το μεταμορφικό αυτό επεισόδιο $P=5-8$ kbar και $T < 350^\circ\text{C}$. Η ζωνώδης σύσταση στις πράσινες αμφιβόλους, στις οποίες το Al_2O_3 αυξάνεται από το κέντρο προς την περιφέρεια, χαρακτηρίζει προϊούσα μεταμόρφωση. Οι αυξημένες τιμές σε άτομα Na_B (0,476-0,714) στις αμφιβόλους δεύτερης γενεάς και η συνύπαρξή τους με επίδοτο, αλβίτη και φεγγίτη, τεκμηριώνουν συνθήκες μεταμόρφωσης αλβιτικής-επιδοτικής φάσης. Η σύσταση του φεγγίτη με $\text{Si}=6,78$ άτομα στο χημικό τύπο τεκμηριώνει ελάχιστες πιέσεις 8,5 kbar, για θερμοκρασία 450°C (Σχ.4).

Στις λατύπες των μεταβασιτών από το κροκαλολατυποπαγές της ζώνης Αλμωπίας, η παραγένεση μαγνησιוריβεκίτης+φεγγίτης ($\text{Si}=7,1-7,2$) + χλωρίτης + αλβίτης + K-ούχος άστριος δεν χαρακτηρίζει υποχρεωτικά συνθήκες μεταμόρφωσης HP/LT. Από την εφαρμογή της μεθόδου πολλαπλών ισορροπιών (Vidal & Parra 2000) σε ζεύγη φεγγίτη-χλωρίτη προέκυψαν συνθήκες ισορροπίας μεταξύ 4 kbar/237°C και 1,8 kbar/273°C (Σχ.4). Για θερμοκρασία 250°C, η ελάχιστη πίεση που προκύπτει από την εφαρμογή του βαρόμετρου του φεγγίτη (Massonne & Szpurka 1997), είναι 2,9 kbar. Στο σύστημα KFLASH η σταθερότητα του χλωρίτη+K-ούχο άστριο εκτείνεται, σε πολύ χαμηλές πιέσεις, από τους ~200°C μέχρι τους ~350°C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες σχηματίζεται από χλωρίτη+K-ούχο άστριο βιοτίτης και σε χαμηλότερες στυλπινομέλανας (Σχ.4). Η μέγιστη πίεση για το χλωρίτη+K-ούχο άστριο είναι 4,1 kbar στους 316°C. Στο σύστημα KFMASH το πεδίο σταθερότητας της παραγένεσης χλωρίτης+K-ούχος άστριος διευρύνεται σημαντικά, κυρίως προς υψηλότερες πιέσεις (Massonne & Szpurka 1997), με αποτέλεσμα στις συνθήκες PT που προσδιορίστηκαν από τα ζεύγη φεγγίτη-χλωρίτη, η

παραγένεση χλωρίτης ($\text{Mg}/\text{Mg}+\text{Fe}=0,72-0,77$)+K-ούχος άστριος να είναι σταθερή. Η συχνή παρουσία του στυλπινομέλανα στις παραγένεσεις των Fe-Ni-ούχων λατεριτών της ζώνης Αλμωπίας, στους οποίους οι χλωρίτες είναι σιδηρούχοι, (στο χλωρίτη από το λατερίτη της Σφυκιάς, ο λόγος $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}+\text{Ni})$ είναι 0,35-0,38), δείχνει ότι, σε πλούσια σε σίδηρο συστήματα, ο στυλπινομέλανας είναι σταθερός στις θερμοκρασίες και πιέσεις που προσδιορίστηκαν από τα ζεύγη φεγγίτη-χλωρίτη στο μεταβασίτη. Σε μεταβασμίτες που υπερκινείται του κροκαλολατυποπαγούς, οι κόκκοι του χαλαζία διατηρούν ακόμη τον κλαστικό τους χαρακτήρα, γεγονός που δείχνει ότι οι θερμοκρασίες του μεταμορφικού επεισοδίου ήταν ιδιαίτερα χαμηλές (<300°C). Ο σχηματισμός του μαγνησιוריβεκίτη ευνοήθηκε από τον χημισμό των πετρωμάτων και την κυκλοφορία Na-ούχων ρευστών. Σχηματίστηκε σε πετρώματα με αυξημένη συμμετοχή σιδήρου (Fe^{+2} και Fe^{+3}) όπως είναι οι λατύπες και οι κροκάλες των μεταβασιτών και των πυριτιωμένων και ασβεστιτωμένων σερπεντινιτών, που πριν από τη μεταμόρφωση ήταν εκτεθειμένες στη λατεριτική αποσάθρωση. Ριβεκίτης είναι συχνά κύριο ορυκτό στους Fe-Ni-ούχους λατερίτες της ζώνης Αλμωπίας (Mroskos 1980, 1981, Μιχαηλίδης 1982).



Σχήμα 4. Διάγραμμα PT με πεδία σταθερότητας μεταμορφικών φάσεων. Οι καμπύλες αντιδράσεων για το σύστημα KFLASH και η ισοπληθής $\text{Si}=7$ είναι από τους Massonne & Szpurka (1997). Οι κύκλοι δίνουν συνθήκες PT που προέκυψαν από την εφαρμογή της μεθόδου πολλαπλών ισορροπιών των Vidal & Parra (2000) σε γειτονικά ζεύγη φεγγίτη-χλωρίτη. EBS=πεδίο της επιδοτικής κυανοσχιστολιθικής φάσης για σύσταση κροσσίτη όμοια με εκείνη του πίνακα 1 (από Evans 1990). LBS=πεδίο της λοζονιτικής κυανοσχιστολιθικής φάσης, PA=πεδίο της πουμπελλυιτικής ακτινολιθικής φάσης, GS=πεδίο της πρασινοσχιστολιθικής φάσης.

Από τα πετρολογικά δεδομένα που προκύπτουν για το τριτογενούς ηλικίας μεταμορφικό επεισόδιο στην Πελαγονική ζώνη (>6 kbar και >300°C) και στη ζώνη Αλμωπίας (< 4 kbar και 237-273°C), συμπεραίνεται ότι

η τεκτονική επαφή μεταξύ των δύο ζωνών στην περιοχή της Σφυκιάς πιθανώς είναι εφελκυστικού χαρακτήρα, όμοια με εκείνη που δίνει η Schermer (1993) μεταξύ των δύο ενότητων στην ευρύτερη περιοχή του Ολύμπου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Evans B.W. 1990. Phase relations of epidote-blueschists. *Lithos* 25, 3-23.
- Frey M. 1973. Progressive niedriggradige Metamorphose glaukonitführender Horizonte in den helvetischen Alpen der Ostschweiz. *Contr. Miner. Petrol.* 30, 185-218.
- Kiliass A. & Mountrakis D. 1985. Das Rizomata-Fenster im nordöstlichen Pieria-Gebirge. Neue Daten zur geologischen Grenze der Pelagonischen und der Axios-Zone in Griechenland. *N.Jb.Geol.Paläont. Mh* 248-256.
- Κίλιας Α. & Μουντράκης Δ. 1988. Το τεκτονικό κάλυμμα της Πελαγονικής. Τεκτονική, μεταμόρφωση και μαγματισμός. *Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ.*, 23/1, 29-46.
- Massonne H-J. & Szpurka Z. 1997. Thermodynamic properties of white micas on the basis of high-pressure experiments in the systems K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O and K_2O - FeO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O . *Lithos*, 41, 229-250.
- Mercier J. 1968. These Etude Geologique des Zones Internes des Hellenides en Macedonie Centrale (Grece). *Ann.Geol.Pays Hell.* XX-B, 1-792.
- Μιχαηλίδης Κ. 1982. Πετρολογική μελέτη των Fe-Ni-ούχων με Cr λατεριτών της περιοχής Εδεσσας. Διδ. Διατριβή Αριστοτελείου παν/μίου Θεσ/νίκης.
- Most T., Fritsch W., Dunkl I., Kadosa B., Boev B., Avgerinas A. & Kiliass 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 XXXIV/3*, 939-947.
- Mposkos E. 1980. Mineralogisch-Petrographische Untersuchungen an metamorphen Lateriten und deren benachbarten Gesteinen in der Almopias-Zone im Bereich Edessa (Zentral Mazedonien). *Bull. Geol. Soc. Greece*, XV, 3-23.
- Mposkos E. 1981. The Ni-Fe laterite ores of Almopia zone. UNESCO an international symposium on metallogeny of mafic and ultramafic complexes. Athens, October 9-11, 1980, VI, 317-337.
- Mposkos E. 1987. The Chemical composition of calcic and sodic-calcic amphiboles in metabasic rocks from Pelagonian zone (Greece) as indicator of pressure and temperature. *Chem. Erde* 46, 161-169.
- Mposkos E. & Perraki M. 2001. High pressure Alpine metamorphism of the Pelagonian allochthon in the Kastania area (southern Vermion) Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece XXXIV/3*, 939-947.
- Mposkos E. & Krohe A. 2004. New evidences of the low-P/high-T pre-Alpine metamorphism and medium-P overprint of the Pelagonian zone documented in metapelites and orthogneisses from the Voras Massif, Macedonia, Northern Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece. XXXVI*, 558-567.
- Papadakis A., Michailidis K. & Kassoli-Fournaraki A. 1987. Alkali Amphiboles: The main Ni-bearing silicate mineral in the laterite ore occurrences of Sfikia area (Veria): Northern Greece. *Chem. Erde* 46, 117-129.
- Περράκη Μ. 2003. "Πετρολογική μελέτη των μεταμορφωμένων σχηματισμών της Ανατολικής Θεσσαλίας". Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, σελ. 355.
- Schermer E.R. 1993. Geometry and kinematics of continental basement deformation during the Alpine orogeny, Mt. Olympus region, Greece. *J. Structural Geology*, 15/3-5, 571-591.
- Schermer E.R., Lux D.R. & Burchfiel B.C. 1990. Temperature-time history of subducted continental crust, Mt. Olympus region, Greece. *Tectonics*, 9, 1165-1195.
- Vidal O. & Parra T. 2000. Exhumation paths of high-pressure metapelites obtained from local equilibria for chlorite-phengite assemblages. *Geol. Mag.*, 35, 139-161.
- 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.

Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Τιμητική έκδοση στη μνήμη του ομότιμου καθηγητή Κ. Σολδάτου	Ειδικός τόμος 101	87-94	Θεσσαλονίκη 2012
--	----------------------	-------	---------------------

ΜΟΝΙΜΗ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΟΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΤΩΝ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΩΝ ΣΕΙΡΩΝ ΤΟΥ U ΚΑΙ ΤΟΥ Th ΣΕ ΠΛΟΥΤΩΝΙΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

Παπαδόπουλος Α.

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

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε δείγματα από τις κυριότερες εμφανίσεις πλουτωνικών πετρωμάτων της Ελλάδας, που καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα συστάσεων και πετρογραφικών τύπων, μετρήθηκαν οι ειδικές ενεργότητες του ^{238}U και του ^{226}Ra από τη ραδιενεργό σειρά του ^{238}U και των ^{228}Ra και ^{228}Th από τη ραδιενεργό σειρά του ^{232}Th (Bq/kg), με φασματοσκοπία ακτίνων-γ. Σκοπός της μελέτης αυτής είναι η διερεύνηση της μόνιμης ραδιενεργού ισορροπίας στις ραδιενεργές σειρές του ^{238}U και του ^{232}Th σε πλουτωνικά πετρώματα της Ελλάδας. Η έλλειψη μόνιμης ραδιενεργού ισορροπίας στις ραδιενεργές σειρές του ^{238}U και του ^{232}Th , που παρατηρήθηκε στα εξετασθέντα δείγματα σχετίζεται με μεταμαγματικές διαδικασίες και ειδικότερα με αλληλεπίδραση υπόγειων υδάτων και πετρώματος.

SECULAR RADIOACTIVE EQUILIBRIUM OF U AND Th RADIOACTIVE SERIES IN PLUTONIC ROCKS OF GREECE

Papadopoulos A.

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

ABSTRACT

Samples taken from the major plutons of Greece that cover a wide range of composition and rock-types, have been studied for their specific activity concentrations of ^{238}U , ^{226}Ra from ^{238}U radioactive series and ^{228}Ra and ^{228}Th from ^{232}Th radioactive series (Bq/kg) by using gamma-ray spectroscopy. The purpose of this study is to provide information about the presence of radioactive secular equilibrium of both ^{238}U and ^{232}Th radioactive series in the granitic rocks of Greece. The lack of equilibrium in the radioactive series of ^{238}U and ^{232}Th can be associated with post magmatic processes, more specifically with rock-water interactions.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όταν ένα ισοτοπικό σύστημα είναι αδιατάρακτο, εννοείται ότι αυτό είναι κλειστό. Σε αυτή την περίπτωση η ραδιενέργεια του μητρικού ραδιονουκλιδίου είναι ίδια με αυτή του/των ενδιάμεσων και του τελικού προϊόντος διάσπασης, που σημαίνει ότι όλα τα παραπάνω, διασπώνται με τον ίδιο ρυθμό. Αυτή η κατάσταση σε μια ραδιενεργό σειρά, ορίζεται ως *μόνιμη ραδιενεργός ισορροπία (radioactive secular equilibrium)*.

Η μόνιμη ραδιενεργός ισορροπία διαταράσσεται όταν το μητρικό ραδιονουκλίδιο ή το προϊόν διάσπασής του εισέρχεται στο, ή απομακρύνεται από το ισοτοπικό σύστημα κατά τη διάρκεια περιόδου συγκρίσιμης με την ημιπερίοδο ζωής του θυγατρικού ραδιονουκλιδίου και σε απόσταση συγκρίσιμη με το μέγεθος του συστήματος. Η διαταραχή της μόνιμης ραδιενεργού ισορροπίας μπορεί να έχει διάφορα αίτια και έχει σαν αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό ή την απομάκρυνση είτε του μητρικού ραδιονουκλιδίου, είτε του προϊόντος διάσπασής του. Επίσης, αυτή είναι μια μη σταθερή κατάσταση και ο χρόνος της αποκατάστασης της ισορροπίας εξαρτάται από τους ρυθμούς διάσπασης των ραδιονουκλιδίων που εξετάζονται. Για τη μελέτη της μόνιμης ραδιενεργού ισορροπίας, συνήθως χρησιμοποιείται ένα μητρικό ραδιονουκλίδιο με μεγάλο χρόνο ημιπεριόδου ζωής και ένα θυγατρικό του με αρκετά μικρότερο χρόνο ημιπεριόδου ζωής (Osmond et al. 1983).

Οι αιτίες που δημιουργούν τη διαταραχή της μόνιμης ραδιενεργού ισορροπίας, σχετίζονται με γεωχημικές διαδικασίες οι οποίες μετακινούν ένα ραδιονουκλίδιο κατά τη διάρκεια περιόδου συγκρίσιμης με την ημιπερίοδο ζωής του θυγατρικού ραδιονουκλιδίου (Osmond & Cowart 1982). Οι μηχανισμοί αυτοί δρουν σε επιφανειακό περιβάλλον αφορούν τη διάλυση και την καταβύθιση των πιο ευδιάλυτων νουκλιδίων μιας ραδιενεργού σειράς, τη διάχυση των νουκλιδίων του ραδονίου και τις επιπτώσεις της ανάκρουσης των σωματιδίων-α (α-particle recoil) (Gascoyne 1992, Ivanovich & Harmon 1982, Ivanovich & Harmon 1992, Osmond & Cowart 1976, Osmond & Cowart 1982). Σε περίπτωση που ένα γρανιτικό πέτρωμα δεν είναι τεκτονισμένο και δεν παρουσιάζει ρωγμές, προφανώς δεν μπορεί να επηρεαστεί σημαντικά από τη δράση του υπόγειου νερού και η αιτία της μη ύπαρξης μόνιμης ραδιενεργού ισορροπίας θα πρέπει να αποδοθεί στην ανάκρουση των σωματιδίων-α, στην ενέργεια δηλαδή που μεταδίδεται στο θυγατρικό πυρήνα κατά τη διάρκεια μιας α- διάσπασης, η οποία μπορεί να προκαλέσει βλάβη στο κρυσταλλικό πλέγμα του ορυκτού που περιέχει το νουκλίδιο, με αποτέλεσμα να κινητοποιηθεί γεωχημικά το θυγατρικό νουκλίδιο (Gascoyne & Miller 2001). Αν το ισοτοπικό σύστημα κλείσει, τότε η ισορροπία μεταξύ μητρικού-θυγατρικού ραδιονουκλιδίου

θα αποκατασταθεί, αν δε συμβεί αυτό, τότε η ισορροπία δε θα αποκατασταθεί.

Σε ένα ισοτοπικό σύστημα που ήταν ανοικτό και έχει κλείσει, η μόνιμη ραδιενεργός ισορροπία μεταξύ ενός ραδιονουκλιδίου και των προϊόντων διάσπασής του, αποκαθίσταται σε χρόνο ίσο με το πενταπλάσιο ή εξαπλάσιο της ημιπεριόδου ζωής του θυγατρικού ραδιονουκλιδίου (Dosseto et al. 2008).

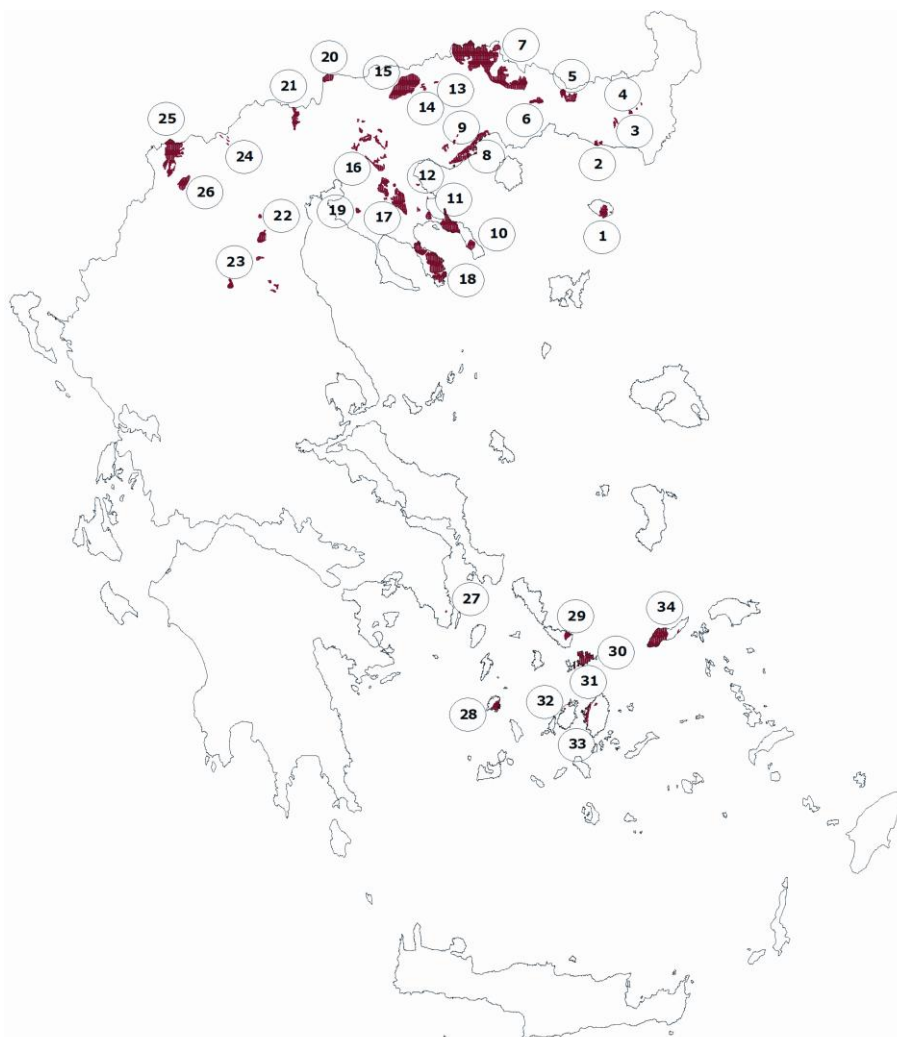
Η μέτρηση και ο υπολογισμός του βαθμού της μόνιμης ραδιενεργού ισορροπίας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό πρόσφατων γεωλογικά αλληλεπιδράσεων μεταξύ νερού και γρανιτικών πετρωμάτων. Οι διαδικασίες που είναι δυνατό να επηρεάσουν το ισοτοπικό σύστημα της σειράς του ^{238}U , είναι η αποσάθρωση και η επίδραση του υπόγειου νερού στα γρανιτικά πετρώματα. Το σύστημα μπορεί να έχει διαταραχτεί απότομα (σε χρόνο πολύ μικρότερο από τις ημιπεριόδους ζωής των ισοτόπων που μελετώνται), ή να έχει υποστεί συνεχείς διαταραχές για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και μάλιστα οι διαταραχές αυτές μπορεί να συνεχίζονται μέχρι σήμερα (Scott et al. 1992). Τα παραπάνω είναι δυνατό να προκαλέσουν

την κινητοποίηση και απομάκρυνση των ισοτόπων του U (^{238}U , ^{234}U) και του ^{226}Ra , που είναι γεωχημικά αρκετά πιο ευκίνητα σε σχέση με το ^{230}Th , που είναι μη ευκίνητο και δεν απομακρύνεται εύκολα (Gascoyne & Schwarcz 1986).

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Τα μαγματικά πετρώματα αποτελούν ένα από τα κυριότερα χαρακτηριστικά του ελληνικού ορογενούς (Pe-Piper & Piper 2002) και απαντώνται τόσο με την πλουτωνική, όσο και με την ηφαιστειακή μορφή τους. Εμφανίζονται στις περισσότερες ελληνικές γεωτεκτονικές ζώνες με ηλικίες που κυμαίνονται από το Παλαιοζωικό μέχρι το Καινοζωικό.

Ειδικότερα, τα γρανιτικά πετρώματα στον ελλαδικό χώρο εντοπίζονται σε όλες τις εσωτερικές Ελληνίδες και τις ζώνες της ενδοχώρας. Πιο συγκεκριμένα, εντοπίζονται στη Μάζα της Ροδόπης, στη Σερβομακεδονική Μάζα, στην Περιροδοπική ζώνη, στη ζώνη Αξιού, στην Πελαγονική ζώνη και στην Αττικοκυκλαδική Μάζα (Σχ. 1).



Σχήμα 1. Οι κυριότερες εμφανίσεις γρανιτικών πετρωμάτων στην Ελλάδα. 1 Σαμοθράκη, 2 Μαρώνεια, 3 Λεπτοκαρυά-Κίρκη Κασσιπερά, 4 Τρεις Βρύσες-Χαλάσματα, 5 Παπίκιο, 6 Ξάνθη, 7 Ελατιά-Παρανέστι, 8 Καβάλα, 9 Φίλιπποι, 10 Αγ. Όρος, 11 Ιερισσός, 12 Στρατώνι, 13 Γρανίτης, 14 Πανόραμα, 15 Βροντού, 16 Φλαμούρι, 17 Αρναία, 18 Σιθωνία, 19 Μονοπήγαδο, 20 Μουριές, 21 Φανός, 22 Καστανιά, 23 Δεσκάτη, 24 Βόρας, 25 Βαρνούντας, 26 Καστοριά, 27 Λαύριο, 28 Σέρφιφος, 29 Τήνος, 30 Μύκονος, 31 Δήλος, 32 Πάρος, 33 Νάξος, 34 Ικαρία.

Θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι στην παρούσα εργασία, με τον όρο γρανιτικά πετρώματα, θα εννοείται ο εμπορικός όρος. Αυτός περιλαμβάνει όχι μόνο τα γρανιτικά πετρώματα υπό την πετρογραφική έννοια του όρου, αλλά ένα ευρύ φάσμα συστάσεων στο οποίο συγκαταλέγονται όξινα έως βασικά πυριγενή πετρώματα, καθώς και μεταμορφωμένα πετρώματα.

Η γεωλογία των παραπάνω γεωτεκτονικών ζωνών, καθώς και η πετρολογία, η γεωχημεία και η ηλικία των γρανιτικών πετρωμάτων που βρίσκονται σε αυτές έχουν μελετηθεί από πλήθος ερευνητών (Piper and Piper 2002 και αναφορές).

3 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Η πετρογραφική ταξινόμηση των δειγμάτων (Πίν.1) έγινε με βάση το διάγραμμα Q'-ANOR των Streckeisen & Le Maitre (1979) και παρουσιάζεται στον πίνακα 1. Για να γίνει η προβολή των δειγμάτων σε αυτό το διάγραμμα, πρώτα υπολογίστηκε η δυνητική τους ορυκτολογική σύσταση με βάση τις χημικές τους αναλύσεις. Αυτές προέρχονται από την Καραβασίλη (2004) και τις αναφορές σ' αυτήν, ενώ αυτά της Μαρώνειας από την Παπαδοπούλου (2003), του Βαρνούνα από τον Κορωναίο (1991), του Μονοπήγαδου από τον Κορόνεος (2009), του Φανού από τους Christofides et al.

Πίνακας 1. Δυνητική ορυκτολογική σύσταση και πετρογραφικός τύπος των εξεταζόμενων δειγμάτων. (Q=χαλαζίας, O =ορθόκλαστο, Ab=αλβίτης, An=ανορθίτης, Di=διοψίδιος, Hy=υπερσθενής, Ol=ολιβίνη, Il=ιλμενίτης, Hm=αιματίτης, Tn=τιτανίτης, Ru=ρουτίλιο, Ar=απατίτης, Tot=Σύνολο, bi=βιοτίτης, hb=κεροσίλβη).

	Q	Or	Ab	An	Di	Hy	Ol	Il	Hm	Tn	Ru	Ar	Tot	Πετρογραφικός Τύπος
GAE1	0,0	8,8	23,2	32,5	12,1	10,6	2,1	0,3	8,7	1,3	0,0	0,4	100	rx-ol γάββρος
GAE9	1,8	17,4	29,1	28,8	5,0	6,2	0,0	0,3	8,0	2,1	0,0	1,3	100	rx-ol γάββρος
GAE11	2,5	4,9	26,4	34,2	9,3	9,6	0,0	0,4	10,0	2,0	0,0	0,7	100	rx γάββρος
XMZ501	4,2	29,2	24,9	14,8	9,1	6,3	0,0	0,3	7,9	2,0	0,0	1,3	100	bi-rx qz-μονζοδιорίτης
X270	19,9	22,9	28,9	16,9	1,1	3,8	0,0	0,2	4,8	1,1	0,0	0,4	100	bi-hb γρανοδιорίτης
NG5	4,5	3,0	25,5	34,6	2,2	16,2	0,0	0,4	11,0	2,0	0,0	0,6	100	rx γάββρος
MZ500	0,0	24,1	28,1	15,9	12,0	8,1	0,0	0,4	7,4	2,3	0,0	1,7	100	bi-rx qz-μονζοδιорίτης
X602	18,4	22,7	30,1	17,5	0,9	4,0	0,0	0,2	4,6	1,2	0,0	0,4	100	hb γρανοδιорίτης
L13	34,9	42,7	18,5	2,8	0,0	0,2	0,0	0,1	0,7	0,0	0,0	0,1	100	αλκαλιγρανίτης
MP5	10,5	27,2	28,9	16,7	0,4	7,0	0,0	0,3	5,8	1,7	0,0	1,5	100	bi-hb qz- μονζονίτης
P5	24,9	28,9	30,1	9,4	0,0	3,3	0,0	0,2	2,4	0,0	0,3	0,5	100	bi γρανίτης
I3	27,6	30,2	37,0	3,1	0,0	0,6	0,0	0,1	1,2	0,0	0,1	0,1	100	αλκαλιγρανίτης
T10	11,5	26,7	30,5	15,8	1,1	5,9	0,0	0,2	5,4	1,8	0,0	1,1	100	hb γρανοδιорίτης
P7	0,7	16,0	30,8	24,1	1,7	13,7	0,0	0,4	7,7	3,0	0,0	1,9	100	bi-hb qz-μονζοδιорίτης
KR9	10,2	25,4	26,6	18,3	1,3	7,7	0,0	0,3	6,4	2,0	0,0	1,8	100	bi hb qz-μονζονίτης
MP12	0,1	7,2	11,1	27,8	26,7	11,6	0,0	0,4	11,3	1,8	0,0	2,0	100	rx γάββρος
MP34	7,3	23,1	22,3	23,2	5,1	7,7	0,0	0,3	7,8	2,1	0,0	1,1	100	hb qz-μονζονίτης
MP3	6,1	26,1	26,1	18,3	4,5	8,2	0,0	0,3	7,6	1,7	0,0	1,1	100	hb qz-συνηίτης
MP6	1,9	20,1	21,1	20,7	19,7	4,4	0,0	0,3	8,7	1,9	0,0	1,2	100	rx-hb-bi μονζογάββρος
MP38	3,3	22,9	26,0	20,4	11,6	4,3	0,0	0,3	8,3	2,0	0,0	0,9	100	bi qz-μονζοδιорίτης
MP53	1,3	30,6	18,4	15,3	16,2	6,8	0,0	0,3	7,8	2,1	0,0	1,2	100	bi-hb qz-μονζοδιорίτης
MP77	9,4	27,8	24,4	18,8	1,2	8,2	0,0	0,3	6,7	1,9	0,0	1,3	100	hb qz-μονζονίτης
MP90	19,9	37,4	20,0	11,2	2,4	3,6	0,0	0,1	3,9	1,0	0,0	0,5	100	hb γρανίτης
MR11	4,2	25,1	21,1	17,2	15,9	5,0	0,0	0,3	8,0	1,8	0,0	1,4	100	hb-bi -rx μονζονίτης
PE11	19,3	25,4	34,3	13,2	0,2	3,0	0,0	0,2	3,2	0,8	0,0	0,4	100	bi-hb γρανίτης
TH5	22,4	25,0	38,2	7,9	1,5	1,8	0,0	0,1	2,2	0,6	0,0	0,3	100	hb-bi γρανίτης
STH162	32,7	14,2	39,9	9,7	0,0	1,1	0,0	0,2	1,5	0,0	0,2	0,5	100	γρανοδιорίτης
STH170	33,1	18,7	35,5	9,6	0,0	1,2	0,0	0,1	1,4	0,0	0,2	0,2	100	γρανίτης
STH9	23,1	16,9	34,5	18,3	0,6	0,8	0,0	0,2	3,9	1,0	0,0	0,7	100	hb γρανοδιорίτης
STH5	29,1	16,6	39,2	10,6	0,8	1,4	0,0	0,0	1,7	0,0	0,3	0,2	100	γρανίτης
STH6	22,1	16,4	39,5	14,9	0,0	3,4	0,0	0,1	2,8	0,0	0,3	0,5	100	bi γρανοδιорίτης
STH13	27,5	20,6	44,2	6,7	0,0	0,3	0,0	0,0	0,6	0,0	0,1	0,0	100	γρανίτης
STH118	27,0	19,9	36,3	11,7	0,0	2,3	0,0	0,2	2,0	0,0	0,2	0,4	100	bi γρανοδιорίτης
STH450	21,1	21,4	37,7	13,4	0,1	3,0	0,0	0,1	2,2	0,6	0,0	0,4	100	hb-bi γρανοδιорίτης
SB36	0,0	36,9	33,6	12,3	11,3	0,0	0,3	0,3	4,5	0,0	0,0	0,8	100	hb συνηίτης
SB41	20,1	25,0	30,0	16,5	0,7	3,4	0,0	0,2	2,9	0,7	0,0	0,5	100	hb γρανοδιорίτης
SB50	17,2	21,6	33,0	17,3	4,9	1,0	0,0	0,3	3,8	0,6	0,0	0,3	100	hb qz-μονζονίτης
SB55	0,0	2,4	8,3	44,4	20,2	1,2	7,3	0,4	13,1	2,5	0,0	0,2	100	rx γάββρος
L4	18,4	25,3	28,2	15,7	6,2	0,4	0,0	0,3	4,3	0,7	0,0	0,5	100	hb qz-συνηίτης
B7	21,5	26,3	29,5	9,8	6,2	0,0	0,0	0,4	5,1	0,8	0,0	0,4	100	hb γρανίτης
TS10	11,5	36,1	31,9	11,8	1,6	0,0	0,0	0,3	4,8	1,1	0,0	0,9	100	hb γρανίτης
D5	15,6	15,1	35,5	22,5	0,0	5,0	0,0	0,2	4,4	0,3	0,4	1,0	100	bi τοναλίτης
D8b	18,2	18,2	35,1	19,1	0,0	4,1	0,0	0,2	3,6	0,1	0,5	0,9	100	bi γρανοδιорίτης
D15	30,7	28,3	29,9	7,3	0,0	1,9	0,0	0,2	1,3	0,0	0,2	0,2	100	γρανίτης
DSK17	14,1	13,3	36,3	23,3	0,0	6,0	0,0	0,3	5,1	0,0	0,6	1,0	100	bi τοναλίτης
A13	28,5	30,9	32,2	6,6	0,0	0,6	0,0	0,1	0,9	0,0	0,1	0,1	100	γρανίτης
H9	32,3	29,5	30,0	5,3	0,0	1,3	0,0	0,1	1,3	0,0	0,1	0,1	100	αλκαλιγρανίτης
G2	35,7	37,3	19,5	5,4	0,0	0,7	0,0	0,2	1,0	0,0	0,1	0,1	100	γρανίτης
PR27	24,7	23,7	29,7	14,6	1,3	1,7	0,0	0,3	3,1	0,6	0,0	0,3	100	bi γρανίτης
P6	18,8	28,5	30,6	14,9	0,6	2,0	0,0	0,2	3,4	0,7	0,0	0,3	100	hb γρανίτης
YD12	11,7	26,5	27,5	17,6	11,8	0,0	0,0	1,2	2,4	0,6	0,0	0,7	100	bi-hb qz-μονζονίτης

Πίνακας 1. Συνέχεια...

MP500	32,7	35,3	21,8	5,8	0,0	0,1	0,0	1,5	0,0	2,7	0,0	0,1	100	γρανίτης
MP105	30,5	32,3	32,1	2,9	0,0	0,2	0,0	0,2	1,6	0,0	0,1	0,1	100	γρανίτης
MP501	31,8	31,9	29,8	4,2	0,0	0,2	0,0	0,1	1,6	0,0	0,3	0,1	100	γρανίτης
L23a	11,2	20,6	19,5	18,6	5,1	16,8	0,0	0,2	6,3	1,3	0,0	0,4	100	bi-rx-hb qz-μονζονίτης
MO4	19,7	22,0	28,0	13,8	0,0	7,3	0,0	0,3	7,6	0,0	0,7	0,6	100	bi γρανοδιορίτης
MO41	29,6	27,2	30,4	8,0	0,0	2,0	0,0	0,1	2,2	0,0	0,3	0,2	100	bi γρανίτης
ARN3	32,5	36,9	26,8	2,0	0,0	0,2	0,0	0,1	1,4	0,0	0,1	0,0	100	αλκαλιγρανίτης
ARN9	39,6	2,1	50,1	7,3	0,0	0,3	0,0	0,0	0,3	0,0	0,1	0,2	100	τοναλίτης
ARN12	73,0	12,6	1,7	0,9	0,0	0,3	0,0	0,1	1,3	0,0	0,1	0,0	100	bi γρανίτης
FN51	29,7	31,8	30,6	5,2	0,0	0,9	0,0	0,1	1,4	0,0	0,1	0,2	100	γρανίτης
F5	37,7	29,2	29,2	2,5	0,0	0,5	0,0	0,0	0,7	0,0	0,1	0,1	100	γρανίτης
MD2	35,9	30,6	30,0	3,0	0,0	0,8	0,0	0,2	0,9	0,0	0,0	0,1	100	γρανίτης
FP1	28,4	31,8	29,2	5,9	0,0	1,8	0,0	0,1	1,8	0,0	0,2	0,3	100	bi γρανίτης
XX2	22,8	22,9	39,0	10,4	0,0	2,5	0,0	0,2	1,8	0,0	0,2	0,2	100	bi γρανίτης
RF24	23,7	21,0	34,5	12,7	0,0	3,4	0,0	0,2	3,5	0,0	0,3	0,7	100	bi γρανοδιορίτης
KB31	33,3	25,3	32,9	7,3	0,1	0,3	0,0	0,1	0,6	0,0	0,0	0,1	100	γρανίτης
KB6	24,3	22,4	35,7	12,5	1,1	1,4	0,0	0,2	1,9	0,3	0,0	0,2	100	hb γρανίτης
KB33	25,9	14,9	37,8	16,4	0,0	2,2	0,0	0,2	2,2	0,0	0,1	0,3	100	bi γρανοδιορίτης
K36	26,9	22,8	33,8	12,6	0,0	1,8	0,0	0,2	1,6	0,0	0,1	0,2	100	γρανοδιορίτης
K42	27,3	19,8	34,5	14,7	0,0	1,7	0,0	0,2	1,6	0,1	0,0	0,1	100	γρανοδιορίτης
KB1	20,8	17,5	38,2	17,2	0,0	2,9	0,0	0,2	2,6	0,0	0,2	0,4	100	bi γρανοδιορίτης
K38	27,9	22,2	31,0	14,2	0,0	2,0	0,0	0,2	2,0	0,2	0,1	0,2	100	γρανοδιορίτης
K32	23,4	19,2	33,9	17,6	0,0	2,6	0,0	0,2	2,5	0,2	0,1	0,3	100	bi γρανοδιορίτης
IERP-1	26,2	26,0	25,0	13,3	0,0	5,8	0,0	0,2	2,7	0,0	0,3	0,5	100	bi γρανοδιορίτης
STR-1	31,9	19,8	37,1	9,6	0,0	0,5	0,0	0,1	0,8	0,0	0,1	0,1	100	γρανοδιορίτης
AO9	28,1	19,0	33,1	12,5	0,0	3,3	0,0	0,1	3,1	0,0	0,3	0,5	100	bi γρανοδιορίτης
AO27	25,7	31,9	28,5	8,6	0,0	1,9	0,0	0,1	2,5	0,0	0,4	0,4	100	bi γρανίτης
AO127	14,4	29,4	26,3	11,8	0,6	7,0	0,0	0,2	6,0	3,2	0,0	1,1	100	bi qz-συνήτης
AO57	25,9	22,3	29,4	14,3	0,0	3,6	0,0	0,1	3,4	0,0	0,5	0,5	100	bi γρανοδιορίτης
FL1	23,7	15,2	27,2	22,4	0,0	6,2	0,0	0,2	4,4	0,0	0,4	0,3	100	bi τοναλίτης
FL2	27,9	8,5	27,4	23,9	0,0	6,5	0,0	0,2	4,9	0,0	0,4	0,3	100	bi-hb τοναλίτης
3BR102	9,9	9,4	21,2	33,8	5,9	8,6	0,0	0,3	9,2	1,4	0,0	0,3	100	hb qz διορίτης
3BR1	15,0	11,0	25,7	28,1	3,3	7,8	0,0	0,4	7,0	1,2	0,0	0,5	100	hb bi τοναλίτης
PTV1	35,3	5,3	31,8	19,0	0,0	4,0	0,0	0,2	3,9	0,0	0,3	0,2	100	bi τοναλίτης
PLH1	12,2	11,9	22,8	30,9	3,6	8,5	0,0	0,3	7,9	1,6	0,0	0,3	100	hb bi qz-διορίτης
PLH2	5,6	9,2	24,4	35,9	2,8	10,1	0,0	0,3	9,3	1,9	0,0	0,5	100	hb-bi διορίτης
KR1	11,8	19,9	18,1	19,7	5,8	16,7	0,0	0,3	6,2	1,1	0,0	0,4	100	bi-hb γρανοδιορίτης
FAL1	30,7	25,5	29,8	10,1	0,0	1,7	0,0	0,1	1,7	0,0	0,2	0,2	100	γρανίτης
FAL2	26,7	22,3	29,0	15,9	0,0	2,6	0,0	0,1	2,7	0,0	0,4	0,3	100	bi γρανοδιορίτης
TUM1	28,8	26,6	26,8	12,2	0,0	1,9	0,0	0,1	2,3	1,0	0,0	0,3	100	bi-hb γρανίτης
PLM1	25,2	21,5	26,4	17,6	0,9	2,6	0,0	0,1	3,6	1,7	0,0	0,4	100	bi γρανοδιορίτης
NP2	31,9	27,1	29,5	8,4	0,0	1,1	0,0	0,1	1,5	0,0	0,2	0,2	100	γρανίτης
KP1	23,7	21,8	35,5	13,3	0,0	2,0	0,0	0,3	2,6	0,0	0,4	0,4	100	mu-bi γρανοδιορίτης
APN1	24,7	24,6	25,4	16,5	0,0	3,8	0,0	0,1	3,5	0,8	0,2	0,4	100	bi γρανοδιορίτης
AAN1	27,7	26,1	24,6	14,5	0,0	2,9	0,0	0,1	2,9	0,7	0,2	0,3	100	bi γρανοδιορίτης
KAN1	30,9	27,9	28,6	9,1	0,0	1,6	0,0	0,0	1,4	0,0	0,3	0,2	100	γρανίτης
VN1	26,7	30,2	22,6	13,1	0,2	2,9	0,0	0,1	2,7	1,1	0,0	0,4	100	hb γρανίτης
API2	35,2	25,7	29,3	7,6	0,0	0,8	0,0	0,1	1,1	0,0	0,1	0,1	100	γρανίτης
AI1	32,8	27,8	29,4	7,7	0,0	0,9	0,0	0,1	1,1	0,0	0,1	0,1	100	γρανίτης
KI2	35,6	26,5	24,7	9,6	0,0	1,5	0,0	0,1	1,6	0,0	0,2	0,2	100	γρανίτης
MI1	26,8	23,7	29,1	14,0	0,0	2,9	0,0	0,1	2,7	0,0	0,4	0,3	100	bi γρανοδιορίτης
PI1	32,8	28,4	32,7	4,9	0,0	0,3	0,0	0,2	0,6	0,0	0,0	0,1	100	γρανίτης
KI1	36,9	25,3	25,6	9,1	0,0	1,2	0,0	0,1	1,5	0,0	0,2	0,1	100	γρανίτης
XI3	29,9	24,7	34,9	7,6	0,0	1,2	0,0	0,1	1,2	0,0	0,2	0,2	100	γρανίτης
KAS1	24,5	20,1	29,9	17,5	0,0	3,7	0,0	0,1	3,4	0,0	0,5	0,3	100	bi γρανοδιορίτης
KS1	19,1	22,1	36,1	14,0	2,4	2,9	0,0	0,1	1,7	1,3	0,0	0,3	100	bi-hb γρανίτης
XS1	21,1	19,7	30,4	19,7	0,0	4,1	0,0	0,1	3,5	0,9	0,2	0,3	100	hb-bi γρανοδιορίτης
L1	29,8	20,3	27,5	16,1	0,0	2,5	0,0	0,0	3,1	0,0	0,4	0,3	100	bi γρανοδιορίτης
KST20	31,5	22,8	31,8	10,1	0,0	1,5	0,0	0,1	1,9	0,0	0,0	0,3	100	mu-bi γρανίτης
KST5	35,8	26,7	24,5	9,8	0,0	1,1	0,0	0,1	1,7	0,0	0,2	0,1	100	mu-bi γρανίτης
P108	18,4	21,5	29,5	16,9	1,2	5,3	0,0	0,2	5,3	1,3	0,0	0,4	100	hb γρανοδιορίτης
P220	21,8	30,1	26,7	11,1	0,7	4,0	0,0	0,1	3,8	1,4	0,0	0,3	100	hb γρανίτης
P115	42,9	2,5	45,4	8,1	0,0	0,5	0,0	0,0	0,3	0,0	0,2	0,1	100	τοναλίτης
DESK05	39,0	24,2	34,8	1,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	100	αλκαλιγρανίτης
PAA1	23,4	21,6	32,2	13,9	0,0	4,3	0,0	0,2	3,5	0,0	0,4	0,5	100	bi γρανοδιορίτης
DEL1	23,9	22,0	27,9	17,3	0,0	3,8	0,0	0,1	3,7	0,6	0,3	0,4	100	bi γρανοδιορίτης
DEL2	33,1	31,3	23,9	8,7	0,0	1,1	0,0	0,0	1,5	0,0	0,2	0,2	100	γρανίτης
PKS1	10,7	16,4	21,8	20,4	9,4	12,4	0,0	0,2	6,9	1,4	0,0	0,4	100	hb qz-μονζονίτης
49	30,7	24,5	35,5	6,7	0,0	0,8	0,0	0,1	1,3	0,0	0,2	0,2	100	γρανίτης

(1990b), του Παρανεστίου από τον Σκλαβούνο (1981), της Καστανιάς από την Τσούτσικα (1999) και τους Koroneos et al. (2000), της Σίθωνιάς από τους Christofides et al. (2001, 2007), της Σαμοθράκης από τους Christofides et al. (2000b), των Μουριών από τους Christofides et al. (1999), της Καβάλας από τους Christofides et al. (1995) και Neiva et al. (1996) και τέλος της Αρναίας από τους Christofides et al. (2000a). Οι χημικές αναλύσεις των δειγμάτων της Δεσκάτης και της Καστοριάς προέρχονται από αδημοσίευτα στοιχεία που παραχωρήθηκαν από τον κ. Α. Κορωναίο ενώ των δειγμάτων με κωδικό GAE και MZ της Ξάνθης και των δειγμάτων του Αγίου Όρους από αδημοσίευτα στοιχεία του κ. Γ. Χριστοφίδη. Για όλα τα υπόλοιπα δείγματα, πραγματοποιήθηκαν νέες χημικές αναλύσεις με XRF και ICP-ES. Η πετρογραφική ταξινόμηση των δειγμάτων έγινε με χρήση του λογισμικού GCD (Geo-Chemical Data) kit των Janousek et al (2008) υπολογίζοντας τη CIPW norm.

Οι τιμές της ειδικής ενεργότητας (σε Bq/kg) των σειρών ^{238}U και ^{232}Th για τα εξεταζόμενα δείγματα, προέκυψαν χρησιμοποιώντας τη φασματοσκοπία ακτίνων-γ και μετρήθηκαν στο Εργαστήριο Ατομικής και Πυρηνικής Φυσικής του τομέα Πυρηνικής Φυσικής και Φυσικής Στοιχειωδών Σωματιδίων του τμήματος Φυσικής του Α.Π.Θ. Χρησιμοποιήθηκαν δυο συστήματα φασματοσκοπίας ακτίνων-γ υψηλής ανάλυσης. Το πρώτο αποτελείται από ένα ομοαξονικό ανιχνευτή HPGe με απόδοση 42% και ανάλυση 1,9 keV σε φωτόνια ενέργειας 1,33 MeV, που καλύπτεται από 4" Pb, 1mm Cd και 1mm Cu. Το δεύτερο αποτελείται από έναν επίπεδο, χαμηλής ενέργειας ανιχνευτή γερμανίου (LEGe) με ανάλυση 0,7 keV σε φωτόνια ενέργειας 122 keV, που καλύπτεται από 1,3" Pb, 1mm Cd και 1mm Cu. Στις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν υψηλής ποιότητας υλικά αναφοράς (IAEA, RG-set) με πυκνότητα παρόμοια αυτής των γρανιτικών πετρωμάτων μετά την κονιοποίηση. Τα δείγματα αφού κονιοποιήθηκαν σε κοκκομετρία <800 μm, στη συνέχεια ξηράθηκαν σε θερμοκρασία περίπου 60°C, με σκοπό να απομακρυνθεί η υγρασία που πιθανόν περιέχουν. Έπειτα τοποθετήθηκαν σε δοχεία κυλινδρικής γεωμετρίας διαμέτρου 55mm και ύψους 20mm, θεωρώντας πως η ραδιενέργεια είναι ομογενώς κατανομημένη στα δείγματα, ενώ η διάρκεια κάθε μέτρησης ήταν μέχρι 200000 sec.

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται οι τιμές των λόγων $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ από τη σειρά του ^{238}U και $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ από τη σειρά του ^{232}Th των εξετασθέντων δειγμάτων. Η θέση των παραπάνω ραδιονουκλιδίων στις ραδιενεργές σειρές του ^{238}U και ^{232}Th παρουσιάζεται στο σχήμα 2. Εξαιτίας της έλλειψης δεδομένων για τις ενεργότητες των ραδιονουκλιδίων που προηγούνται του ^{226}Ra στη σειρά του ^{238}U , δεν μπορεί να βγει κάποιο συμπέρασμα για το αν τα ζεύγη ^{238}U - ^{234}U , ^{234}U - ^{230}Th και ^{230}Th - ^{226}Ra βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας μεταξύ τους. Συνεπώς, δεδομένου ότι η ηλικία όλων των εξεταζόμενων δειγμάτων είναι σαφώς μεγαλύτερη του 1 Ma, για τα δείγματα που εμφανίζουν λόγο $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ στατιστικά σημαντικά διαφορετικό από τη μονάδα, θε-

ωρείται ότι το ισοτοπικό σύστημα της σειράς του ^{238}U των δειγμάτων επηρεάστηκε από δευτερογενείς διαδικασίες στο διάστημα από περίπου 1 Ma - 10 ka μέχρι σήμερα, χρόνος ο οποίος είναι αρκετός ώστε να επιτρέψει το διαχωρισμό μεταξύ των ισοτόπων και τη διατήρηση της διαταραχής στη ραδιενεργό ισορροπία. Αντίστοιχα, πετρώματα που έχουν λόγο $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}=1$ είναι πραγματικά αναλλοίωτα, ή δεν έχουν επηρεαστεί από υπόγεια νερά κατά το παραπάνω διάστημα (Gascoyne & Miller 2001).

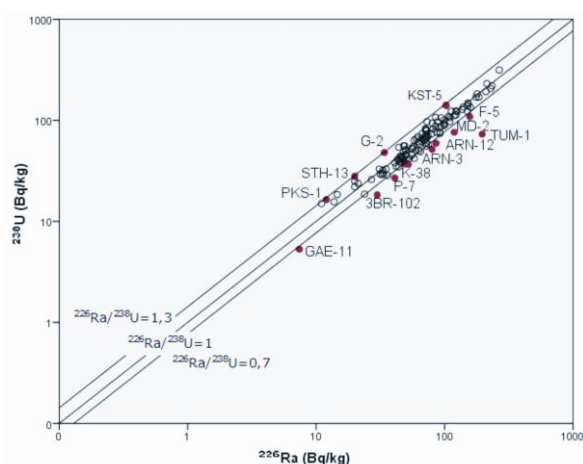
Πίνακας 2. Τιμές του $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ και $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ για τα εξεταζόμενα δείγματα.

Περιοχή	Δείγμα	$^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$	$^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$
Ξάνθη	GAE-1	1,13	0,95
	GAE-9	0,94	0,98
	GAE-11	0,72	1,16
	XMZ-501	0,96	0,98
	X-270	1,09	0,95
	NG-5	-	-
	MZ-500	0,92	1,06
	X-602	1,02	1,04
Βαρνούτσας	L-13	0,92	0,97
	MP-5	0,98	0,96
	P-5	0,95	0,97
	I-3	0,89	0,95
	T-10	1,02	1,02
	P-7	0,66	0,97
	KR-9	1,00	1,01
Μαρώνεια	MP-12	0,79	0,97
	MP-34	0,92	0,98
	MP-3	0,97	1,00
	MP-6	1,09	0,95
	MP-38	0,96	0,98
	MP-53	1,03	1,02
	MP-77	1,09	0,99
	MP-90	1,18	0,99
	MR-11	1,10	1,05
Καστοριά	PE-11	0,90	1,00
	TH-5	0,94	1,04
Σίθωνια	STH-162	0,81	0,97
	STH-170	0,89	0,93
	STH-9	0,94	1,03
	STH-5	0,93	1,00
	STH-6	0,93	1,05
	STH-13	1,37	0,95
	STH-118	1,11	1,00
	STH-450	1,14	1,01
Βροντού	SB-36	0,97	0,99
	SB-41	1,02	0,97
	SB-50	0,99	1,01
	SB-55		1,11
	L-4	1,23	1,03
	B-7	1,04	0,92
	TS-10	0,90	0,95
Ελατιά	D-5	0,89	1,01
	D-8b	0,98	1,00
	D-15	0,92	0,98
	DSK-17	0,95	1,04
	A-13	1,08	1,00
	H-9	0,94	0,98
Γρανίτης	G-2	1,37	0,96
	G-6	1,13	0,99
Πανόραμα	PR-27	1,17	1,05
	P-6	0,98	1,01
Φίλιπποι	YD-12	1,40	1,03
Μουριές	MP-500	0,77	1,02
	MP-105	0,82	1,00
	MP-501	0,92	1,00
Λεπτοκαρυά-Κίρκη	L-23a	1,10	1,07
Μονοπήγαδο	MO-4	0,83	1,00
	MO-41	0,94	0,95
Αρναία	ARN-3	0,74	1,00
	ARN-9	0,80	0,97
	ARN-12	0,65	0,99
Φανός	FN-51	0,85	0,97
	F-5	0,69	0,98
	MD-2	0,64	1,00
	FP-1	0,81	0,97
Σαμοθράκη	XX-2	0,94	1,01
	RF-24	0,97	0,97

Κωδικός	Όνομα	Αριθμός	Ποσοστό
Καβάλα	KB-31	1,12	1,01
	KB-6	0,92	1,06
	KB-33	0,93	1,05
	K-36	0,82	0,99
	K-42	0,92	0,99
	KB-1	0,90	1,15
	K-32	0,92	1,04
	K-38	0,70	1,01
Ιερισσός	IERP-1	0,79	1,05
Στρατώνι	STR-1	0,73	0,98
Άγιο Όρος	AO-9	0,94	1,00
	AO-27	0,83	1,05
	AO-127	0,78	1,04
	AO-57	1,17	1,01
Φλαμouro	FL-1	0,89	0,92
	FL-2	0,93	1,00
3 Βρύσες	3BR-102	0,61	0,94
	3BR-1	1,26	1,02
	CHAL-1	0,88	1,06
Χαλάσματα	PLH-1	1,25	1,04
	PLH-2	1,10	1,15
	KR-1	0,92	1,02
Τήνος	FAL-1	1,13	1,09
	FAL-2	1,33	1,03
Μύκονος	TUM-1	0,37	0,99
	PLM-1	1,13	0,99
Πάρος	NP-2	0,96	1,06
	KP-1	0,96	1,04
Νάξος	APN-1	1,01	1,01
	AAN-1	0,87	1,02
	KAN-1	1,06	1,06
	VN-1	1,01	0,99
Ικαρία	API-2	0,90	1,04
	AI-1	1,26	1,02
	KI-2	0,92	1,05
	MI-1	0,94	1,04
	PI-1	1,02	0,97
	KI-1	1,10	1,05
	XI-3	1,17	0,95
Ξέριφος	KAS-1	1,02	1,07
	KS-1	0,84	1,06
	XS-1	0,97	1,02
Λαύριο	L-1	0,94	1,04
Καστανιά	KST-20	0,97	0,98
	KST-5	1,36	1,00
Πατίκιο Όρος	P-108	0,79	1,02
	P-220	0,77	1,05
	P-115	0,75	1,04
Δεσκάτη	DESK05	0,76	1,03
Παλιός Άγιος Αθανάσιος	PAA-1	0,87	1,04
Δήλος	DEL-1	0,95	1,05
	DEL-2	0,93	1,04
Κασσιτερές	PKS-1	1,41	1,00
Πεύκη (Παρανέστι)	49	0,80	0,99
Τυπική Απόκλιση		0,27	0,04

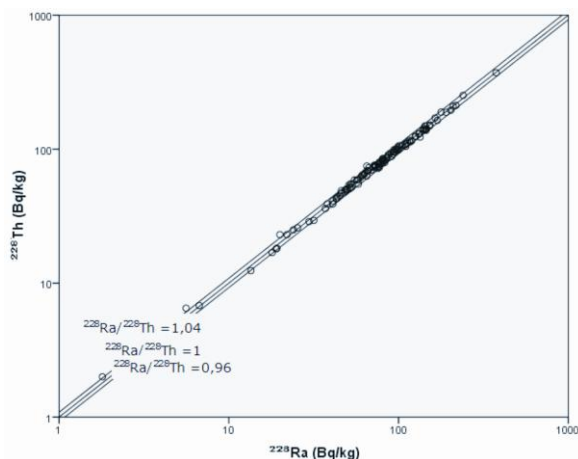
Σχετικά με τη σειρά του ^{232}Th , η ύπαρξη μόνιμου ραδιενεργού ισοτοπίας μεταξú του ^{228}Ra και του ^{228}Th , δείχνει ότι το ισοτοπικό σύστημα παρέμεινε κλειστό για περισσότερα από 40 a, δηλαδή όσο είναι

Στο σχήμα 3 παρουσιάζεται σε λογαριθμική μορφή η συσχέτιση μεταξύ της ειδικής ενεργότητας (Bq/kg) του μητρικού ^{238}U και του προϊόντος διάσπασής του ^{226}Ra για τα δείγματα, σε σχέση με τη γραμμή ισορροπίας $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}=1$ και τις ευθείες που αντιστοιχούν στο $\pm \sigma (\pm 0.3)$. Τα δείγματα που προβάλλονται κοντά στη γραμμή ισορροπίας βρίσκονται σε κατάσταση μόνιμου ραδιενεργού ισορροπίας. Τα ισοτοπικά συστήματα αυτών των δειγμάτων θεωρούνται κλειστά για χρόνο συγκρίσιμο με τις ημιπεριόδους ζωής του ^{234}U και του ^{230}Th που παρεμβάλλονται μεταξύ του ^{238}U και ^{226}Ra στη ραδιενεργό σειρά του ^{238}U .



Στο σχήμα 4 παρουσιάζεται σε λογαριθμική μορφή η συσχέτιση μεταξύ της ειδικής ενεργότητας (Bq/kg) του μητρικού ^{228}Ra και του προϊόντος διάσπασής του ^{228}Th για τα δείγματα, σε σχέση με τη γραμμική ισορροπία $^{228}\text{Ra}/^{228}\text{Th} = 1$ και τις ευθείες που αντιστοιχούν

στο $\pm\sigma$. Τα δείγματα που προβάλλονται κοντά στη γραμμή ισορροπίας βρίσκονται σε κατάσταση μόνιμου ραδιενεργού ισορροπίας. Από τον πίνακα 2 και το σχήμα 4, παρατηρούμε πως όλα τα εξεταζόμενα δείγματα προβάλλονται πάνω ή πολύ κοντά στην ευθεία ραδιενεργού ισορροπίας του λόγου $^{228}\text{Ra}/^{228}\text{Th}$ και στις ευθείες που αντιπροσωπεύουν το $\pm\sigma$. Τη μεγαλύτερη εξαίρεση σε αυτό αποτελεί το δείγμα GAE-11 από την Ξάνθη, με λόγο $^{228}\text{Ra}/^{228}\text{Th}=1,16$. Αξίζει να σημειωθεί επίσης ότι το συγκεκριμένο δείγμα παρουσίασε διαταραγμένο το ισοτοπικό σύστημα του U, όπως παρουσιάστηκε νωρίτερα.



Σχήμα 4. Λογαριθμικό διάγραμμα συσχέτισης του ^{228}Ra και ^{228}Th . Οι ευθείες με κλίση 1,04 ($^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}=1,04$) και 0,96 ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}=0,96$) παριστάνουν το $\pm\sigma$

Είναι φανερό ότι αντίστοιχα συμπεράσματα για τη διαταραχή της ραδιενεργού ισορροπίας δεν μπορούν να βγουν από τη συσχέτιση μητρικού-θυγατρικού ραδιονουκλιδίου στη σειρά του Th. Το Th είναι γεωχημικά μη ευκίνητο στοιχείο και πολύ δύσκολα επηρεάζεται από δευτερογενείς διαδικασίες, ενώ οι πολύ μικροί ημιπερίοδοι ζωής των ραδιονουκλιδίων της σειράς του Th (^{228}Ra 5,75 a και ^{228}Th 1,91 a) που εξετάστηκαν δεν επιτρέπουν τη διατήρηση διαταραχών στη ραδιενεργό ισορροπία.

5 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Από τον πίνακα 2 και το σχήμα 3 φαίνεται ότι μεταξύ των δύο ισοτόπων της σειράς του ^{238}U φαίνεται πως υπάρχει μια πολύ καλή συσχέτιση, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη μόνιμου ραδιενεργού ισορροπίας στα περισσότερα δείγματα. Αντίθετα, εκτός ραδιενεργού ισορροπίας και με λόγο $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ στατιστικά σημαντικό <1 ($\pm 1\sigma$) βρίσκονται τα δείγματα TUM-1 (Μύκονος, $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}=0,37$), F-5 και MD-2 (Φανός, $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}=0,69$ και $0,64$ αντίστοιχα), ARN-12 και ARN-3 (Αρναία, $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}=0,65$ και $0,74$ αντίστοιχα), K-38 (Καβάλα, $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}=0,7$), P-7 (Βαρνούντας, $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}=0,66$), 3BR-102 (Τρεις Βρύσες, $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}=0,61$) και GAE-11 (Ξάνθη, $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}=0,72$). Από τα παραπάνω προκύπτει ότι τα συγκεκριμένα δείγματα εμπλουτίστηκαν σε U τα τελευταία 1Ma-10ka, πιθανώς μέσω μιας διαδικασίας απόθεσης του U, ή απομάκρυνσης του Ra.

Τα δείγματα που εμφανίζουν στατιστικά σημαντικό λόγο $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U} >1$ ($\pm 1\sigma$) είναι το G-2 (Γρανίτης, $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}=1,37$), PKS-1 (Κασσιτερές, $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}=1,41$) STH-13 (Σιθωνία, $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}=1,37$), KST-5 (Καστανιά, $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}=1,36$) και FAL-2 (Τήνος, $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}=1,33$). Σύμφωνα με τα παραπάνω, στα δείγματα αυτά έχει επέλθει απόπλυση και μεταφορά του U από τη δράση υδατικών διαλυμάτων ή εμπλουτισμό σε ^{226}Ra .

Όλα τα παραπάνω δείγματα παρουσιάζονται φαινομενικά αναλλοίωτα, εκτός από την παρουσία σε ορισμένα από αυτά καολινίωσης ή και σερικιτίωσης, σε βαθμό όμως όχι μεγαλύτερο αυτού που εμφανίζεται στα υπόλοιπα δείγματα. Εφόσον η διαταραχή της μόνιμης ραδιενεργού ισορροπίας στα παραπάνω δείγματα έγινε πρόσφατα στο γεωλογικό χρόνο, τα αίτια θα πρέπει να αναζητηθούν στη διαλυτότητα και τη γεωχημεία του U σε χαμηλές θερμοκρασίες. Έντονη απόπλυση και μεταφορά του U ως U^{+6} σε χαμηλές θερμοκρασίες, παρατηρείται παρουσία κάποιων ανιόντων όπως F^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} και PO_4^{3-} ή σε $\text{pH}<4$. Συνεπώς, τέτοιες συνθήκες πιθανολογείται ότι επικράτησαν στα δείγματα με $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}>1$. Αντίθετα, παρουσία αλκαλικού pH, και απουσία όλων των παραπάνω ανιόντων εκτός του PO_4^{3-} , προκαλούν μείωση του λόγου $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ σε τιμές <1 .

Είναι φανερό ότι αντίστοιχα συμπεράσματα για τη διαταραχή της ραδιενεργού ισορροπίας δεν μπορούν να βγουν από τη συσχέτιση μητρικού-θυγατρικού ραδιονουκλιδίου στη σειρά του Th. Το Th είναι γεωχημικά μη ευκίνητο στοιχείο και πολύ δύσκολα επηρεάζεται από δευτερογενείς διαδικασίες, ενώ οι πολύ μικροί ημιπερίοδοι ζωής των ραδιονουκλιδίων της σειράς του Th (^{228}Ra 5,75 a και ^{228}Th 1,91 a) που εξετάστηκαν δεν επιτρέπουν τη διατήρηση διαταραχών στη ραδιενεργό ισορροπία.

6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μεταξύ των δύο ραδιονουκλιδίων της σειράς του ^{238}U (^{238}U και ^{226}Ra) που μελετήθηκαν φαίνεται πως υπάρχει μια πολύ καλή συσχέτιση, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη μόνιμου ραδιενεργού ισορροπίας στα περισσότερα δείγματα. Αντίθετα, μικρός αριθμός δειγμάτων εμφανίζεται να μην παρουσιάζει μόνιμη ραδιενεργό ισορροπία με $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}<1$. Τα δείγματα αυτά εμπλουτίστηκαν σε U τα τελευταία 1 Ma-10 ka με διαδικασίες απόθεσης του U ή απομάκρυνσης του Ra. Στα δείγματα που εμφανίζουν $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}>1$, θεωρείται ότι στη μείωση του U συνέβαλε η απομάκρυνσή του από υδατικά διαλύματα. Η διαταραχή της μόνιμης ραδιενεργού ισορροπίας στα παραπάνω δείγματα πιθανότατα οφείλεται στη δράση του νερού, υπόγειου ή θαλάσσιου, ανερχόμενο πιθανότατα μέσω διαρρήξεων και με την επίδραση ή μη του μετεωρικού νερού.

7 ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστίες οφείλονται στον Καθηγητή κ. Γ. Χριστοφίδη και στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Α. Κορωναίο του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. για την παραχώρηση δειγμάτων και γεωχημικών δεδομένων, όπως επίσης και στο Εργαστήριο Εργαστήριο Ατομικής και Πυρηνικής Φυσικής του τομέα Πυρηνικής Φυ-

σικής και Φυσικής Στοιχειωδών Σωματιδίων του τμήματος Φυσικής του Α.Π.Θ. και ειδικά στον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Παπαστεφάνου και στον Επίκουρο Καθηγητή κ. Στυλιανό Στούλο για τις μετρήσεις των ραδιονουκλιδίων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Καραβασίλη Ε., 2004. Ορυκτολογία, Πετρογραφία και Ραδιενέργεια Ελληνικών γρανιτικών πετρωμάτων. Διατριβή ειδίκευσης. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. 105σ.
- Κορωναίος Α., 1991. Ορυκτολογία, πετρολογία και γεωχημεία του πλουτωνίτη του Ανατ. Βαρνούντα (ΒΔ Μακεδονία). Διδακτορική διατριβή, 451 σ.
- Παπαδόπουλος Α. 2011. Φυσική ραδιενέργεια σε σχέση με την ορυκτολογία, γεωχημεία ουρανίου και θορίου μαγματικών πετρωμάτων από τον ελλαδικό χώρο: Συμβολή στη χρήση φυσικών δομικών υλικών. Διδακτορική Διατριβή, 283σ.
- Παπαδοπούλου Λ., 2003. Ισορροπία ορυκτών φάσεων, συνθήκες κρυστάλλωσης και εξέλιξη του πλουτωνίτη της Μαρώνειας, Θράκη. Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 4 – 94.
- Σκλαβούνος Σ., 1981. Ο γρανίτης του Παρανεστίου (Ορυκτολογία – Πετρογραφία). Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Επιστ. Επιτ. Της Φυσικομαθηματικής Σχολής, Παράρτημα 33, Τόμος 20, 175 σ.
- Τσούτσικα Π., 1999. Ορυκτολογία, Πετρολογία και Γεωχημεία του πλουτωνίτη της Καστανιάς (Βέρμιο). Διπλ. Εργ. Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ. 136σ.
- Christofides G, Soldatos T, Koroneos A., 1990b. Geochemistry and evolution of the Fanos granite, N. Greece. *Mineralogy and Petrology* 43: 49–63.
- Christofides G., Neiva A. M.R., Soldatos T., and Eleftheriadis G., 1995. Petrology of the Kavala pluton (eastern Macedonia, Greece): Geological Society of Greece, Special Publication No. 4, Proceedings of the XV Congress of the Carpatho-Balkan Geological Association, September 1995, Athens, Greece, 489-494.
- Christofides G, Koroneos A, Soldatos T, Eleftheriadis G, Kiliass 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, 73–89.
- Christofides G, Eleftheriadis G, Esson J, Soldatos T, Koroneos A, Brocker M., 2000b. The evolution of the Samothraki granitic pluton (N. Aegean sea, Greece): geochronology, chemical and isotopic constraints for AFC modeling. In Proceedings to the Third International Conference on the Geology of the Eastern Mediterranean, Panayides I, Xenophontos C, Malpas J (eds). Nicosia: Cyprus, 193–209.
- Christofides G., Perugini, D., Koroneos A., Soldatos T., Poli G., Eleftheriadis G., Del Moro A., Neiva A.M., 2007. Interplay between geochemistry and magma dynamics during magma interaction: an example from the Sithonia Plutonic Complex (NE Greece). *Lithos* 95, 243–266.
- Dosseto A., Bourdon B., Turner S.P., 2008. Uranium-series isotopes in river materials: insights into the timescales of erosion and sediment transport. *Earth Planet. Sci. Lett.* 265 (1–2), 1–17.
- Gascoyne M., 1992. The geochemistry of the actinides and their daughters. In: Ivanovich, M. and Harmon, R.S. (eds), *Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences*, 2nd Edn, pp. 3458. Clarendon Press, Oxford.
- Gascoyne M. & Schwarcz H.P., 1986. Radionuclide migration over recent geologic time in a granitic pluton. *Chem. Geol.*, 59, 75-85.
- Gascoyne M. & Miller N.H., 2001. Uranium-series disequilibrium in tuff and granite: Hydrogeological implications. Proceedings of the 9th International High-Level Radioactive Waste Management Conference. American Nuclear Society, La Grange Park, Ill., CD-ROM file 06-4.pdf.
- Ibrahiem N.M., 2003. Radioactive disequilibrium in the different rocktypes in Wadi Wizr, the Eastern Desert of Egypt. *Applied Radiation and Isotopes* 58, 385–392.
- Ivanovich M. & Harmon R.S., 1982. *Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems*. Clarendon Press, Oxford.
- Ivanovich M. & Harmon R.S., 1992. *Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences*, 2nd Edn. Clarendon Press, Oxford.
- Janousek V., Farrow C. & Erban V., 2008. Geochemical Data Toolkit for Windows. Available on <http://www.gla.ac.uk/gcdkit>, 188p.
- McKenzie, D., 1985. ^{230}Th – ^{238}U disequilibrium and the melting processes beneath ridge axes. *Earth and Planetary Science Letters* 72, 149–157.
- Osmond J.K. & Cowart J.B., 1982. Groundwater. In: Ivanovich, M. & Harmon, R.S. (eds), *Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems*, pp. 202–245. Clarendon Press, Oxford.
- Osmond J.K. & Cowart J.B., 1976. The theory and uses of natural uranium isotopic variations in hydrology. *Atomic Energy Review*, 14, 621-678.
- Osmond J.K. & Cowart J.B., 1982. Groundwater. In: Ivanovich, M. & Harmon, R.S. (eds), *Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems*, pp. 202–245. Clarendon Press, Oxford.
- Osmond J. K., Cowart J. B. & Ivanovich M., 1983. Uranium isotopic disequilibrium in ground water as an indicator of anomalies, *Intern. J. Appl. Radiat. Isot.* 34, 283-308.
- Pe-Piper G., Piper D.J.W., 2002. *The igneous rocks of Greece: the anatomy of an orogen*, Borntraeger, Berlin, 645pp.
- Perez del Villar L., Crespo M. T., Pardillo J., Pelayo M. & Galan M. P., 1996. U and Th Series Disequilibrium in Unaltered and Hydrothermally-altered Granites from the E1 Berrocal Site (Spain): Weathering Effects *Appl. Radiat. Isot.* Vol. 47, No. 9/10, pp. 1115-1119.
- Santos R.N., Marques L.S., 2007. Investigation of ^{238}U – ^{230}Th – ^{226}Ra and ^{232}Th – ^{228}Ra – ^{228}Th radioactive disequilibria in volcanic rocks from Trindade and Martin Vaz Islands (Brazil´ Southern Atlantic Ocean). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 161, 215–233.
- Scott R.D., McKenzie A.B. & Alexander W.R., 1992. The interpretation of ^{238}U – ^{234}U – ^{230}Th – ^{226}Ra disequilibria produced by rock-water interactions. *Journal of Geochemical Exploration*, 45, 323-343.
- 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.

Επιστημονική Επιτηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Τιμητική έκδοση στη μνήμη του ομότιμου καθηγητή Κ. Σολδάτου	Ειδικός τόμος 101	95-101	Θεσσαλονίκη 2012
--	----------------------	--------	---------------------

ΦΥΣΙΚΗ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΕΙΑ ΤΩΝ ΓΡΑΝΙΤΙΚΩΝ ΠΛΟΥΤΩΝΙΤΩΝ ΤΗΣ ΑΤΤΙΚΟΚΥΚΛΑΔΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ

Παπαδόπουλος Α.¹, Χριστοφίδης Γ.¹, Κορωναίος Α.¹, Παπαστεφάνου Κ.² και Στούλος Σ.²

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

² Τομέας Ατομικής και Πυρηνικής Φυσικής, Τμήμα Φυσικής, Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη papastefanou@physics.auth.gr, stoulos@physics.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Εξετάζονται οι ειδικές ενεργότητες των ⁴⁰K, ²²⁶Ra και ²³²Th με τη χρήση φασματοσκοπίας ακτίνων γάμμα σε είκοσι τρία αντιπροσωπευτικά δείγματα από όλους του γρανιτικούς πλουτωνίτες της Αττικοκυκλαδικής ζώνης. Η μελέτη της φυσικής ραδιενέργειας σε πετρώματα και διακοσμητικούς φυσικούς λίθους, όπως ο γρανίτης, του οποίου η χρήση ως οικοδομικό υλικό έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια, είναι ένα σημαντικό θέμα στην προστασία από ακτινοβολίες του περιβάλλοντος, καθώς παρέχει τη δυνατότητα να αξιολογηθεί κάθε πιθανός κίνδυνος για την υγεία. Προκειμένου να αξιολογηθούν οι επιπτώσεις στην υγεία από την πιθανή χρήση των γρανιτικών πετρωμάτων της Αττικοκυκλαδικής ζώνης ως δομικών υλικών, υπολογίστηκαν οι παρακάτω δείκτες ραδιενέργειας: ρυθμός απορροφούμενης δόσης ακτίνων γάμμα (D_a), ετήσια ισοδύναμη δόση (H_E), δείκτης ενεργότητας (AI) και δείκτης ακτίνων-γ (I_γ), οι οποίοι προτείνονται από διεθνείς οργανισμούς, όπως την Επιστημονική Επιτροπή των Ηνωμένων Εθνών για τις Επιπτώσεις της Ατομικής Ακτινοβολίας και την Ευρωπαϊκή Επιτροπή (UNSCEAR, EC). Οι ενεργότητες και οι δείκτες ραδιενέργειας που προέκυψαν, συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα πλουτωνικών πετρωμάτων του ελληνικού εμπορίου, καθώς και με τους αντίστοιχους παγκόσμιους μέσους όρους.

ABSTRACT

NATURAL RADIOACTIVITY OF THE GRANITIC PLUTONS OF ATTICOCYCLADIC ZONE

Papadopoulos A.¹, Christofides G.¹, Koroneos A.¹, Papastefanou C.² and Stoulos S.²

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

² Department of Atomic and Nuclear Physics, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24 Thessaloniki papastefanou@physics.auth.gr, stoulos@physics.auth.gr

Twenty three samples from the granitic plutons of Atticocycladic zone have been studied for their specific activity of ⁴⁰K, ²²⁶Ra and ²³²Th by using gamma-ray spectroscopy. The study of natural radioactivity present in rocks and ornamental stones, such as granite, the use of which as building material has been increased over the last years, is an important subject in environmental radiological protection as it provides the possibility to assess any associated health hazard. In order to assess the radiological impact from the investigated rocks, absorbed gamma dose rate (D_a), annual effective dose (H_E), activity index (AI) and gamma-ray index (I_γ) were estimated. The above specific activity concentrations and radioactivity indices were compared to those of plutonic rock samples that are imported in Greece, as well as to the respective average values.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

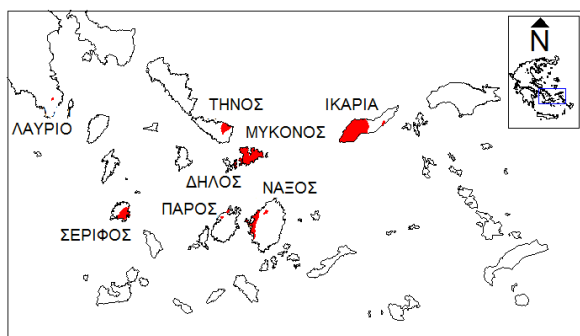
Οι γρανίτες, με την εμπορική έννοια του όρου, χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως δομικά και διακοσμητικά υλικά. Τα πετρώματα αυτά, λόγω της ορυκτολογικής τους σύστασης, περιέχουν συχνά αυξημένα ποσοστά ραδιενέργειας. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιούνται δεδομένα για τη φυσική ραδιενέργεια γρανιτικών πετρωμάτων από την Αττικοκυκλαδική ζώνη με στόχο να αξιολογηθεί η καταλληλότητά τους για χρήση ως δομικών υλικών. Η μελέτη αυτή αποτελεί τμήμα μιας ερευνητικής προσπάθειας η οποία θα περιλαμβάνει όλους τους πλουτωνίτες της Ελλάδας με απώτερο σκοπό τη διερεύνηση της καταλληλότητάς τους συνολικά ως δομικά υλικά.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Η γεωλογία της Αττικοκυκλαδικής ζώνης, καθώς και η πετρογραφία, η γεωχημεία, η πετρογένεση και ηλικία των πλουτωνικών πετρωμάτων της έχει μελετηθεί συστηματικά από πολλούς ερευνητές (Altherr et al. 1982, Altherr et al. 1988, Buick 1991, Pe-Piper et al. 1997, Βέκιος 1999, Pe-Piper 2000, Altherr & Siebel 2002, Pe-Piper & Piper 2002, Pe-Piper et al. 2002, Μάστρακας 2006, Skarpelis et al. 2008, Iglseder et al. 2009, Stouraiti et al. 2010).

Η θέση των πλουτωνιτών της Αττικοκυκλαδικής ζώνης φαίνεται στο σχήμα 1. Από τα 23 δείγματα που μελετώνται, 1 δείγμα προέρχεται από το Λαύριο, ανά 2 δείγματα από την Τήνο, την Πάρο, τη Μύκονο και τη

Δήλο, 3 δείγματα από τη Σέριφο, 4 από τη Νάξο και 7 από την Ικαρία.



Σχήμα 1. Πλουτωνικά πετρώματα της Αττικοκυκλαδικής ζώνης

3 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Η πετρογραφική ταξινόμηση των δειγμάτων (Πίν.1) έγινε με βάση το διάγραμμα Q'-ANOR των Streckeisen & Le Maitre (1979) και παρουσιάζεται στον πίνακα 1. Για να γίνει η προβολή των δειγμάτων σε αυτό το διάγραμμα, πρώτα υπολογίστηκε η δυνητική τους ορυκτολογική σύσταση με βάση τις χημικές τους αναλύσεις, οι οποίες έγιναν με ICP-ES στα εργαστήρια ACME του Καναδά. Αυτό έγινε με χρήση του λογισμικού GCD (GeoChemical Data) kit των Janousek et al (2008) υπολογίζοντας τη CIPW norm.

Οι τιμές της ειδικής ενεργότητας (σε Bq/kg) των σειρών ^{238}U και ^{232}Th και του ^{40}K για τα εξεταζόμενα δείγματα, προέκυψαν χρησιμοποιώντας τη φασματοσκοπία ακτίνων-γ και μετρήθηκαν στο Εργαστήριο Ατομικής και Πυρηνικής Φυσικής του τομέα Πυρηνικής Φυσικής και Φυσικής Στοιχειωδών Σωματιδίων του τμήματος Φυσικής του Α.Π.Θ. Χρησιμοποιήθηκαν δυο συστήματα φασματοσκοπίας ακτίνων-γ υψηλής ανάλυσης. Το πρώτο αποτελείται από ένα ομοαξονικό ανιχνευτή HPGe με απόδοση 42% και ανάλυση 1,9 keV σε φωτόνια ενέργειας 1,33 MeV, που καλύπτεται από 4" Pb, 1mm Cd και 1mm Cu. Το δεύτερο αποτελείται

από έναν επίπεδο, χαμηλής ενέργειας ανιχνευτή γερμανίου (LEGe) με ανάλυση 0,7 keV σε φωτόνια ενέργειας 122 keV, που καλύπτεται από 1,3" Pb, 1mm Cd και 1mm Cu. Στις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν υψηλής ποιότητας υλικά αναφοράς (IAEA, RG-set) με πυκνότητα παρόμοια αυτής των γρανιτικών πετρωμάτων μετά την κονιοποίηση.

Τα δείγματα αφού κονιοποιήθηκαν σε κοκκομετρία <800 μm, στη συνέχεια ξηράνθηκαν σε θερμοκρασία περίπου 60°C, με σκοπό να απομακρυνθεί η υγρασία που πιθανόν περιέχουν. Έπειτα τοποθετήθηκαν σε δοχεία κυλινδρικής γεωμετρίας διαμέτρου 55mm και ύψους 20mm, θεωρώντας πως τα ραδιονουκλίδια είναι ομογενώς καταμελημένα στα δείγματα, ενώ η διάρκεια κάθε μέτρησης ήταν μέχρι 200000 sec.

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η ιδιότητα ορισμένων ασταθών πυρήνων να μεταπίπτουν σε άλλους σταθερότερους ή σταθερούς με εκπομπή σωματιδιακής ή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ονομάζεται ραδιενέργεια. Τα νουκλίδια με ασταθείς πυρήνες ονομάζονται ραδιενεργά νουκλίδια ή ραδιονουκλίδια.

Τα ραδιονουκλίδια που υπάρχουν στο περιβάλλον ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες:

• Φυσικά ραδιονουκλίδια

Τα πιο σημαντικά φυσικά πρωτογενή ραδιονουκλίδια είναι το ^{40}K , τα νουκλίδια της σειράς του θορίου (με μητρικό ραδιονουκλίδιο το ^{232}Th) του ουρανίου (με μητρικό ραδιονουκλίδιο το ^{238}U) και του ακτινίου (με μητρικό ραδιονουκλίδιο το ^{235}U). Τα φυσικά ραδιονουκλίδια, εκτός από το έδαφος και τα ορυκτά, βρίσκονται στο νερό, στον αέρα, στους ζώντες οργανισμούς, στις τροφές και στα δομικά υλικά, ακόμα και στο ανθρώπινο σώμα.

• **Κοσμογενή ραδιονουκλίδια** (αυτά που παράγονται από την αλληλεπίδραση της κοσμικής ακτινοβολίας με την ατμόσφαιρα) π.χ. ^{14}C , ^{10}Be , ^{44}Ti και ^{22}Na .

• **Τεχνητά παραγόμενα ραδιονουκλίδια** (παράγονται τεχνητά, όπως σε πυρηνικούς αντιδραστήρες και επιταχυντές σωματιδίων) π.χ. ^{90}Sr , ^{60}Co , ^{99}Mo και ^{137}Cs .

Πίνακας 1. Δυνητική ορυκτολογική σύσταση και πετρογραφικός τύπος των εξεταζόμενων δειγμάτων.

		Q	C	Or	Ab	An	Di	Hy	Il	Hm	Tn	Ru	Ap	Σύνολο	Πετρ. Τύπος
Τήνος	FAL1	30	0,7	25,5	29,8	10,1	0	1,7	0,1	1,7	0	0,2	0,2	100	GRT
	FAL2	26,4	0,3	22,3	29	15,9	0	2,6	0,1	2,7	0	0,4	0,3	100	bi GRD
Μύκονος	TUM1	28,8	0	26,6	26,8	12,2	0	1,9	0,1	2,3	1	0	0,3	100	bi-hb GRT
	PLM1	25,2	0	21,5	26,4	17,6	0,9	2,6	0,1	3,6	1,7	0	0,4	100	bi GRD
Πάρος	NP2	30,2	1,7	27,1	29,5	8,4	0	1,1	0,1	1,5	0	0,2	0,2	100	GRT
	KP1	23,7	1,6	20,2	35,5	13,3	0	2	0,3	2,6	0	0,4	0,4	100	mu-bi GRD
Νάξος	APN1	24,7	0	24,6	25,4	16,5	0	3,8	0,1	3,5	0,8	0,2	0,4	100	bi GRD
	AAN1	27,7	0	26,1	24,6	14,5	0	2,9	0,1	2,9	0,7	0,2	0,3	100	bi GRD
	KAN1	30,9	1,2	27,9	27,4	9,1	0	1,6	0	1,4	0	0,3	0,2	100	GRT
	VN1	26,7	0	30,2	22,6	13,1	0,2	2,9	0,1	2,7	1,1	0	0,4	100	hb GRT
Ικαρία	API2	35,1	0,1	25,7	29,3	7,6	0	0,8	0,1	1,1	0	0,1	0,1	100	GRT
	AI1	32,8	0,3	27,8	29,1	7,7	0	0,9	0,1	1,1	0	0,1	0,1	100	GRT
	KI2	35,6	0,5	26	24,7	9,6	0	1,5	0,1	1,6	0	0,2	0,2	100	GRT
	MI1	26,8	0	23,7	29,1	14	0	2,9	0,1	2,7	0	0,4	0,3	100	bi GRD
	PI1	32,8	0,5	28,4	32,2	4,9	0	0,3	0,2	0,6	0	0	0,1	100	GRT
	KI1	36,9	0,9	25,3	25,6	8,2	0	1,2	0,1	1,5	0	0,2	0,1	100	GRT
	XI3	29,9	1,3	23,4	34,9	7,6	0	1,2	0,1	1,2	0	0,2	0,2	100	GRT
Σέριφος	KAS1	24,5	0	20,1	29,9	17,5	0	3,7	0,1	3,4	0	0,5	0,3	100	bi GRD
	KS1	19,1	0	22,1	36,1	14	2,4	2,9	0,1	1,7	1,3	0	0,3	100	bi-hb GRT
	XS1	21,1	0	19,7	30,4	19,7	0	4,1	0,1	3,5	0,9	0,2	0,3	100	hb-bi GRD
Λαύριο	L1	29,0	0,8	20,3	27,5	16,1	0	2,5	0	3,1	0	0,4	0,3	100	bi GRD
Δήλος	DEL1	23,9	0	22	27,9	17,3	0	3,8	0,1	3,7	0,6	0,3	0,4	100	bi GRD
	DEL2	32,3	0,8	31,3	23,9	8,7	0	1,1	0	1,5	0	0,2	0,2	100	GRT

(Q = χαλαζίας, C = κορούνδιο, Or = ορθόκλαστο, Ab = αλβίτης, An = ανορθίτης, Di = διοψίδιος, Hy = υπερσθενής, Il = ιλμενίτης, Hm = αιματίτης, Tn = τιτανίτης, Ru = ρουτίλιο, Ap = απατίτης, Bi = βιοτίτης, Hb = κερστίλβη), GRT = γρανίτης, GRD = γρανοδιόριτης.

Οι ειδικές ενεργότητες των φυσικών ραδιονουκλιδίων των εξεταζόμενων δειγμάτων παρουσιάζονται στον πίνακα 2 (Παπαδόπουλος 2011).

Με σκοπό την προστασία από την πρόσθετη έκθεση σε ραδιενέργεια, έχουν προταθεί διάφοροι δείκτες της φυσικής ραδιενέργειας ενός δομικού υλικού. Οι

Πίνακας 2. Ειδική Ενεργότητα (Bq/kg) ραδιονουκλιδίων των σειρών ^{238}U και ^{232}Th και του ^{40}K των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Δείγμα	Ραδιενεργός σειρά ²³⁸ U				Ραδιενεργός σειρά ²³² Th				⁴⁰ K	
	²³⁸ U	±σ	²²⁶ Ra	±σ	²²⁸ Ra	±σ	²²⁸ Th	±σ		
FAL-1	71,0	6,0	80,0	1,0	67,0	2,0	73,0	1,0	1021,0	14,0
FAL-2	73,0	7,0	97,0	1,0	62,0	2,0	64,0	1,0	990,0	14,0
TUM-1	196,0	6,0	73,0	1,0	99,0	2,0	98,0	2,0	1094,0	16,0
PLM-1	72,0	7,0	81,0	1,0	83,0	1,0	82,0	2,0	853,0	12,0
NP-2	57,0	7,0	55,0	1,0	65,0	2,0	69,0	1,0	1095,0	16,0
KP-1	27,0	6,0	26,0	1,0	57,0	2,0	59,0	1,0	798,0	12,0
APN-1	81,0	8,0	82,0	1,0	105,0	3,0	106,0	2,0	996,0	14,0
AAN-1	87,0	9,0	76,0	1,0	86,0	2,0	88,0	1,0	962,0	15,0
KAN-1	31,0	6,0	33,0	1,0	72,0	2,0	76,0	1,0	1133,0	16,0
VN-1	99,0	8,0	100,0	1,0	132,0	2,0	131,0	3,0	1141,0	17,0
API-2	229,0	10,0	206,0	1,0	96,0	2,0	100,0	1,0	1064,0	12,0
AI-1	85,0	8,0	107,0	1,0	97,0	3,0	99,0	1,0	1138,0	15,0
KI-2	94,2	8,7	87,0	1,0	87,0	3,0	91,0	1,0	1046,0	16,0
MI-1	72,0	8,0	68,0	1,0	90,0	2,0	94,0	1,0	941,0	13,0
PI-1	179,0	9,0	183,0	1,0	65,0	2,0	63,0	1,0	1145,0	16,0
KI-1	67,0	8,0	74,0	1,0	81,0	2,0	85,0	1,0	1055,0	14,0
XI-3	71,0	7,0	83,0	1,0	41,0	1,0	39,0	2,0	974,0	15,0
KAS-1	48,0	7,0	49,0	1,0	46,0	1,0	49,0	1,0	807,0	10,0
KS-1	59,7	7,6	50,4	0,7	52,3	1,7	55,2	1,0	873,6	13,2
XS-1	67,0	5,0	65,0	1,0	46,0	1,0	47,0	2,0	761,0	15,0
L-1	66,0	7,0	62,0	1,0	57,0	2,0	59,0	1,0	788,0	12,0
DEL-1	56,0	8,0	53,0	1,0	99,0	2,0	104,0	2,0	851,0	13,0
DEL-2	44,0	7,0	41,0	1,0	80,0	2,0	83,0	1,0	1220,0	17,0
Τυπική Απόκλιση	51,4		41,9		22,6		22,7		134,2	
Μέση Τιμή	83,5		79,6		76,8		78,9		989,0	
Μέγιστο	229,0		206,0		132,0		131,0		1220,0	
Ελάχιστο	27,0		26,0		22,6		22,7		134,2	

Στον πίνακα 3, παρατίθενται οι τιμές ειδικής ενεργότητας φυσικών ραδιονουκλιδίων σε διάφορα πετρώματα σε παγκόσμια κλίμακα, όπως αυτές δίνονται από την UNSCEAR (1993). Τέλος, στον πίνακα 4 παρουσιάζονται στοιχεία για τις ειδικές ενεργότητες των φυσικών ραδιονουκλιδίων σε γρανιτικά πετρώματα του ελληνικού εμπορίου (Παυλίδου 2002). Μια σύγκριση των ειδικών ενεργοτήτων των γρανιτών της Αττικοκυκλαδικής ζώνης και των εισαγόμενων γρανιτών παρουσιάζεται στα σχήματα 2-4.

Πίνακας 3. Ειδικής ενεργότητα ^{226}Ra και ^{228}Ra (Bq/kg) διάφορων πετρωμάτων (UNSCEAR 1993).

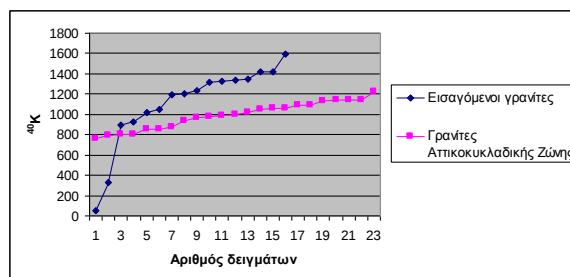
Πέτρωμα	^{226}Ra		^{228}Ra	
	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος
Γρανίτης	78	1-370	111	0,4-1030
Βασάλτης	11	0,4-41	10	0,2-3,6
Ασβεστόλιθος	45	0,4-340	60	0,1-540
Ψαμμίτης/αργ. σχιστόλιθος	60	1-990	50	0,8-1470
Γνεύσιος	50	1-1800	60	0,4-420
Σχιστόλιθος	37	1-660	49	0,4-370

Πίνακας 4. Ειδικές ενεργότητες (Bq/kg) των ^{226}Ra , ^{232}Th και ^{40}K δειγμάτων του ελληνικού εμπορίου (Παυλίδου 2002).

Ραδιενεργό ισότοπο	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K
Μέσος όρος συγκεντρώσεων	63,7	81	1104
Τυπική απόκλιση	53	79	407
Εύρος	1,6-170	<OA*-354	49-1592

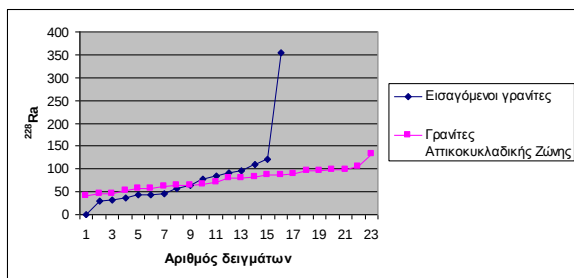
*OA= Όριο Ανιχνευσιμότητας

δείκτες που υπολογίστηκαν είναι οι εξής: **ρυθμός απορροφούμενης δόσης D_a (nGy/h)**, **ετήσια ισοδύναμη δόση H_E (mSv/y)**, **δείκτης ενεργότητας** και **δείκτης ακτίνων-γ**.

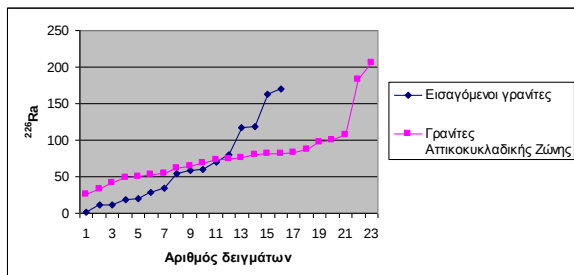


Σχήμα 2. Σύγκριση ειδικής ενεργότητας ^{40}K (Bq/kg) γρανιτών Αττικοκυκλαδικής ζώνης με εισαγόμενους γρανίτες

Για τον υπολογισμό της απορροφούμενης δόσης, της ετήσιας ισοδύναμης δόσης και του δείκτη ενεργότητας, χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο που έχει ορίσει η Επισημονική Επιτροπή των Ηνωμένων Εθνών για την Προστασία από Ακτινοβολίες (UNSCEAR 1993). Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, θεωρείται ότι ένας άνθρωπος διαμένει σε κατοικία χτισμένη από υλικό με συγκεκριμένες ειδικές ενεργότητες ^{40}K , ^{226}Ra και ^{232}Th , με διαστάσεις $3 \times 3 \times 3 \text{ m}^3$, με απείρως λεπτούς τοίχους, χωρίς πόρτες και παράθυρα (πρότυπο μοντέλο δωματίου, standard room model) και είναι κατασκευασμένη από ένα μόνο υλικό. Για τον υπολογισμό του δείκτη ακτίνων-γ, χρησιμοποιείται ένα μοντέλο δωματίου διαστάσεων $4 \text{ m} \times 5 \text{ m} \times 2,8 \text{ m}$, με πάχος τοίχων 20 cm .



Σχήμα 3. Σύγκριση ειδικής ενεργότητας ^{228}Ra (Bq/kg) γρανιτών Αττικοκυκλαδικής ζώνης με εισαγόμενους γρανίτες.



Σχήμα 4. Σύγκριση ειδικής ενεργότητας ^{226}Ra (Bq/kg) γρανιτών Αττικοκυκλαδικής ζώνης με εισαγόμενους γρανίτες.

• Ρυθμός απορροφούμενης δόσης D_a (nGy/h)

Είναι ο ρυθμός μεταφοράς της ενέργειας που μεταφέρεται από μια δέσμη ιονίζουσας ακτινοβολίας και απορροφάται από τη μονάδα μάζας ιστών. Υπολογίζεται από τον τύπο:

$$D(\text{nGy/h}) = \alpha_1 \times C_{40\text{K}} + \alpha_2 \times C_{^{232}\text{Th}} + \alpha_3 \times C_{^{226}\text{Ra}} \text{ όπου:}$$

$$C_{40\text{K}} = \text{η ειδική ενεργότητα του } ^{40}\text{K} \text{ σε Bq/kg}$$

$$C_{^{232}\text{Th}} = \text{η ειδική ενεργότητα του } ^{232}\text{Th} \text{ σε Bq/kg}$$

$$C_{^{226}\text{Ra}} = \text{η ειδική ενεργότητα του } ^{226}\text{Ra} \text{ σε Bq/kg}$$

$$\alpha_1 = 0,0414 \text{ nGy/h/Bq/kg}$$

$$\alpha_2 = 0,623 \text{ nGy/h/Bq/kg}$$

$$\alpha_3 = 0,461 \text{ nGy/h/Bq/kg}$$

Συνήθως, τα σπίτια είναι κατασκευασμένα από διάφορα δομικά υλικά. Συνεπώς, η ραδιενεργός δόση στο εσωτερικό θα εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των φυσικών ραδιοϊσοτόπων στα δομικά υλικά που χρησιμοποιούνται. Για τον υπολογισμό του δείκτη αυτού, χρησιμοποιείται ο παρακάτω τύπος:

$$(C_{\text{Th}}/A_{\text{Th}} \times f_{\text{Th}} + C_{\text{U}}/A_{\text{U}} \times f_{\text{U}} + C_{\text{K}}/A_{\text{K}} \times f_{\text{K}}) \times w_m$$

όπου C_{Th} , C_{U} , C_{K} οι ειδικές ενεργότητες του Th, U και K σε Bq/kg, ενώ τα f_{Th} , f_{U} και f_{K} είναι η συνεισφορά του καθενός ραδιονουκλιδίου στη συνολική δόση. Οι τιμές των A_{Th} , A_{U} και A_{K} , όπως δίνονται από τη UNSCEAR (1993) είναι 50, 50 και 500 Bq/kg αντίστοιχα και αντιπροσωπεύουν τις τιμές της ειδικής ενεργότητας ανά μονάδα μάζας. Ο δείκτης w_m εκφράζει το ποσοστό συμμετοχής του κάθε δομικού υλικού στη συνολική μάζα του δωματίου. Για παράδειγμα, ένα δωμάτιο που είναι εξ' ολοκλήρου κατασκευασμένο από ένα δομικό υλικό, ο δείκτης w_m είναι 1, ένα δωμάτιο που είναι κατά 50% κατασκευασμένο από ένα δομικό υλικό, ο δείκτης w_m είναι 0,5 κτλ. Αν υποθέσουμε πλήρη κάλυψη της μάζας του πρότυπου δωματίου από ένα δομικό υλικό ($w_m = 1$), συγκεντρώσεις φυσικών ραδιοϊσοτόπων $C_{\text{Th}} = C_{\text{U}} = 50 \text{ Bq/kg}$ και $C_{\text{K}} = 500 \text{ Bq/kg}$, ο ρυθμός απορροφούμενης δόσης θα είναι 80 nGy/h (UNSCEAR 1993). Αυτή η τιμή των 80 nGy/h χρησιμοποιείται σαν όριο διεθνώς για το ρυθμό απορροφούμενης δόσης. Ωστόσο, αν θεωρήσουμε ότι το 50% της επιφάνειας του πρότυπου μοντέλου δωματίου καλύπτεται από

γρανίτη, προκύπτει τιμή 160 nGy/h, η οποία είναι ανεκτή.

• Ετήσια ισοδύναμη δόση H_E (mSv/y)

Εκφράζει τις βιολογικές συνέπειες που προκύπτουν από έκθεση σε διαφορετικούς τύπους ακτινοβολίας (γ , α , νετρόνια, πρωτόνια κλπ) σε ένα ιστό ή όργανο στο διάστημα ενός έτους και υπολογίζεται από τον τύπο:

$$H_E (\text{mSv/y}) = 10^{-6} \times D_a \times T \times F, \text{ όπου:}$$

D_a ο ρυθμός απορροφούμενης δόσης ακτινοβολίας- γ (nGy/h), T ο χρόνος διαβίωσης σε εσωτερικούς χώρους ($T = 0,8 \times 24 \text{ h d}^{-1} \times 365 \text{ d/y} \approx 7000 \text{ h/y}$, όπου 0,8 του T είναι ο παράγοντας που δείχνει ότι ο άνθρωπος δαπανά 80 % του χρόνου της ζωής του σε εσωτερικούς χώρους, occupancy factor). Ο χρόνος αυτός (7000 h/y) αποτελεί τον παγκόσμιο μέσο όρο (UNSCEAR 1993, 2000). F ο συντελεστής μετατροπής ($F = 0,7 \text{ Sv/Gy}$) της απορροφούμενης σε ισοδύναμη δόση (UNSCEAR 1993, 2000).

Το όριο για την ετήσια ισοδύναμη δόση είναι 1 mSv/y, ενώ δείγματα με ετήσια ισοδύναμη δόση $< 0,3 \text{ mSv/y}$, δεν εμπίπτουν σε περιορισμούς (E.C. 1999).

• Δείκτης ενεργότητας AI

Διάφορες χώρες χρησιμοποιούν διαφορετικούς τύπους για τον προσδιορισμό της επίδρασης της ραδιενέργειας στον ανθρώπινο οργανισμό, τροποποιώντας τις προδιαγραφές, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά των υλικών που οι ίδιες διαθέτουν στην αγορά. Η ποσότητα που υπολογίζεται ονομάζεται δείκτης ενεργότητας (Activity Index, AI). Ο τύπος που χρησιμοποιείται συχνότερα είναι αυτός της πρώην ΕΣΣΔ και της πρώην Δ. Γερμανίας:

$$AI = \frac{C_{\text{Ra}}}{370 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}} + \frac{C_{\text{Th}}}{260 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}} + \frac{C_{\text{K}}}{4810 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}}, \text{ όπου:}$$

C_{Ra} = η ειδική ενεργότητα του ^{226}Ra σε Bq/kg, C_{Th} = η ειδική ενεργότητα του ^{232}Th σε Bq/kg, C_{K} = η ειδική ενεργότητα του ^{40}K σε Bq/kg.

Ο δείκτης ενεργότητας θα πρέπει να είναι μικρότερος της μονάδας.

• Δείκτης ακτίνων- γ (I_γ)

Υπολογίζεται από τον τύπο:

$$I_\gamma = \frac{C_{\text{Ra}}}{300 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}} + \frac{C_{\text{Th}}}{200 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}} + \frac{C_{\text{K}}}{3000 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}}, \text{ όπου:}$$

C_{Ra} = η ειδική ενεργότητα του ^{226}Ra σε Bq/kg, C_{Th} = η ειδική ενεργότητα του ^{232}Th σε Bq/kg, C_{K} = η ειδική ενεργότητα του ^{40}K σε Bq/kg.

Υλικά που χρησιμοποιούνται επιφανειακά ως πλακίδια (π.χ γρανίτες), με τιμές $I_\gamma < 2$ αυξάνουν την ετήσια ισοδύναμη δόση κατά 0,3 mSv/y, ενώ με τιμές $2 < I_\gamma < 6$ αντιστοιχούν σε αύξηση 1 mSv/y. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Επιτροπή (E.C. 1999), υλικά με $I_\gamma < 2$, εξαιρούνται από περιορισμούς χρήσης, ενώ υλικά με $2 < I_\gamma < 6$ μπορούν να χρησιμοποιηθούν τοπικά, σε εξαιρετικές περιπτώσεις. Τέλος, η χρήση υλικών με $I_\gamma > 6$ δε συνιστάται.

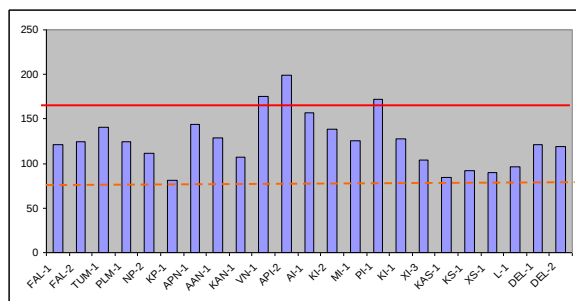
Οι τιμές των δεικτών ραδιενέργειας για τα δείγματα της μελέτης παρουσιάζονται στον πίνακα 5.

Οι τιμές των δεικτών ραδιενέργειας για τα εξεταζόμενα δείγματα, μαζί με τα όρια του καθενός παρουσιάζονται στα σχήματα 5-8.

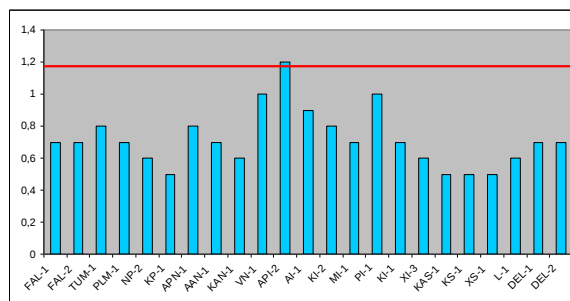
Στοιχεία για τις τιμές των εισαγόμενων γρανιτικών πετρωμάτων στην Ελλάδα παρουσιάζονται στον πίνακα 6 (Παυλίδου 2002).

Πίνακας 5. Τιμές των δεικτών ραδιενέργειας για τα εξεταζόμενα γρανιτικά πετρώματα.

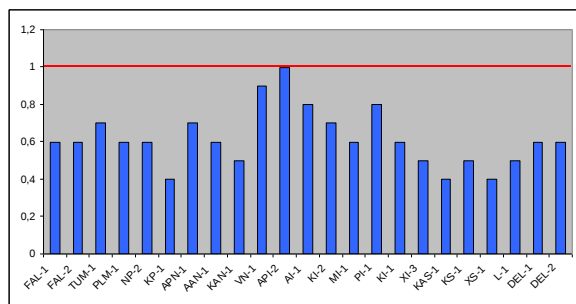
Δείγμα	D _a Απορροφούμενη δόση (nGy/h)	H _e Ετήσια ισοδύναμη δόση (mSv/y)	AI Δείκτης ενεργότητας	I _γ Δείκτης ακτίνων-γ
FAL-1	120,8	0,6	0,7	0,9
FAL-2	124,7	0,6	0,7	1,0
TUM-1	140,9	0,7	0,8	1,1
PLM-1	124,2	0,6	0,7	1,0
NP-2	111,6	0,6	0,6	0,9
KP-1	80,8	0,4	0,5	0,6
APN-1	144,2	0,7	0,8	1,1
AAN-1	128,4	0,6	0,7	1,0
KAN-1	106,8	0,5	0,6	0,8
VN-1	175,6	0,9	1,0	1,4
API-2	198,8	1,0	1,2	1,5
AI-1	156,4	0,8	0,9	1,2
KI-2	138,0	0,7	0,8	1,1
MI-1	126,0	0,6	0,7	1,0
PI-1	172,1	0,8	1,0	1,3
KI-1	128,1	0,6	0,7	1,0
XI-3	104,0	0,5	0,6	0,8
KAS-1	84,7	0,4	0,5	0,7
KS-1	92,0	0,5	0,5	0,7
XS-1	90,0	0,4	0,5	0,7
L-1	96,7	0,5	0,6	0,8
DEL-1	121,6	0,6	0,7	1,0
DEL-2	119,5	0,6	0,7	0,9
Τυπική Απόκλιση	29,9	0,2	0,2	0,2
Μέση Τιμή	125,5	0,6	0,7	1,0
Μέγιστο	198,8	1,0	1,2	1,5
Ελάχιστο	29,9	0,2	0,2	0,2



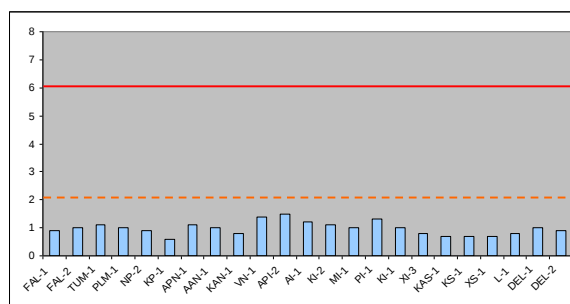
Σχήμα 5. Τιμές ρυθμού απορροφούμενης δόσης (D_a) με τα όρια των 80 και 160nGy/h.



Σχήμα 7. Τιμές δείκτη ενεργότητας (AI) με την οριακή τιμή 1.



Σχήμα 6. Τιμές ετήσιας ισοδύναμης δόσης (H_e) με το όριο του 1 mSv/y.



Σχήμα 8. Τιμές δείκτη ακτίνων-γ (I_γ) με τις οριακές τιμές 2 και 6.

Πίνακας 6. Τιμές των δεικτών ραδιενέργειας για τα γρανιτικά πετρώματα του ελληνικού εμπορίου (Παυλίδου 2002).

Όνομα	D _a Απορροφούμενη δόση (nGy/h)	H _e Ετήσια ισοδύναμη δόση (mSv/y)	Al Δείκτης Ενεργότητας	ly Δείκτης ακτίνων -γ
Τυπική Απόκλιση	79,9	0,4	0,5	0,6
Μέση Τιμή	125,4	0,6	0,7	1,0
Εύρος	8,4-364,8	0,01-1,8	0,02-2,2	0,1-2,9

5 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα γρανιτικά πετρώματα της Αττικοκυκλαδικής ζώνης παρουσιάζουν παρόμοια ειδική ενεργότητα ^{226}Ra και αρκετά χαμηλότερη ειδική ενεργότητα ^{228}Ra σε σχέση με τις τιμές του μέσου όρου των γρανιτών της UNSCEAR (1993). Το ^{226}Ra χρησιμοποιείται συχνά αντί του ^{238}U και το ^{228}Ra αντί του ^{232}Th , καθώς θεωρούμε ότι βρίσκονται σε κατάσταση μόνιμης ραδιενέργειας ισορροπίας με τα μητρικά τους ραδιονουκλίδια.

Η μέγιστη παρατηρούμενη τιμή ειδικής ενεργότητας σε ^{226}Ra και ^{228}Ra στα ελληνικά δείγματα είναι 206 και 131 Bq/kg αντίστοιχα, τιμές αρκετά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες των διεθνών (370 και 1030 Bq/kg αντίστοιχα).

Συγκρίνοντας τις τιμές ειδικής ενεργότητας των φυσικών ραδιονουκλιδίων των εξεταζόμενων γρανιτικών δειγμάτων του ελληνικού χώρου με τις αντίστοιχες των γρανιτών του ελληνικού εμπορίου (Πίν. 4), παρατηρείται ότι η μέση τιμή της ειδικής ενεργότητας του ^{226}Ra των ελληνικών γρανιτών είναι ελαφρώς υψηλότερη αυτής των εισαγόμενων γρανιτών. Αντίθετα, σε ότι αφορά την ειδική ενεργότητα του ^{40}K και του ^{228}Ra , η μέση τιμή των ελληνικών γρανιτών είναι χαμηλότερη αυτής των εισαγόμενων (989 έναντι 1104 Bq/kg και 76,8 έναντι 79 Bq/kg αντίστοιχα).

Από τα 23 εξεταζόμενα δείγματα, μόνο ένα δείγμα (API-2) από τον πλουτωνίτη της Ικαρίας παρουσιάζει τιμές δεικτών ραδιενέργειας πάνω από τα όρια για το ρυθμό απορροφούμενης δόσης, την ετήσια ισοδύναμη δόση και το δείκτη ενεργότητας. Παρόλα αυτά το συγκεκριμένο δείγμα, βάση του δείκτη ακτίνων-γ (ly), ανήκει στην κατηγορία των γρανιτών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν δομικά υλικά χωρίς περιορισμούς.

Από τους πίνακες 5 και 6, προκύπτει ότι τα εξεταζόμενα δείγματα παρουσιάζουν χαμηλότερους δείκτες ραδιενέργειας σε σχέση με τα εισαγόμενα, αν λάβουμε υπόψη όχι μόνο τις μέσες τιμές αλλά και την τυπική απόκλιση, όπως και τις μέγιστες τιμές.

Θα πρέπει να ληφθεί επίσης υπόψη ότι τα εξεταζόμενα δείγματα είναι όλα όξινης σύστασης και θεωρητικά είναι πιο εμπλουτισμένα σε U και Th, σε αντίθεση με τα εισαγόμενα, τα οποία είναι όξινα έως βασικά. Ο εμπλουτισμός των όξινων πετρωμάτων σε σχέση με τα βασικά, οφείλεται στο ότι το U και το Th είναι ασυμβίβαστα ιχνοστοιχεία και σαν τέτοια, συγκεντρώνονται στα τελευταία στάδια διαφοροποίησης του μάγματος, μπαίνοντας στο πλέγμα ορυκτών όπως το ζirkόνιο, ο απατίτης, ο αλλανίτης, ο μοναζίτης κτλ και αυξάνοντας έτσι τα επίπεδα ραδιενέργειας Faure (1986).

6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα γρανιτικά πετρώματα της Αττικοκυκλαδικής μάζας παρουσιάζουν δείκτες ραδιενέργειας χαμηλότερους ή ίσους με τα όρια σε όλες τις περιπτώσεις, εκτός από ένα δείγμα του πλουτωνίτη της Ικαρίας. Ωστόσο, οι μέσες τιμές τόσο της ειδικής ενεργότητας των φυσικών ραδιονουκλιδίων, όσο και των δεικτών ραδιενέρ-

γειας είναι χαμηλότερες και του παγκόσμιου μέσου όρου για γρανίτες, αλλά και των εισαγόμενων στην Ελλάδα γρανιτικών πετρωμάτων.

Συνεπώς, τουλάχιστον από άποψη επιπέδων φυσικής ραδιενέργειας, οι ελληνικοί γρανίτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικά υλικά. Δεδομένης της μεγάλης σημασίας για την εθνική οικονομία, η πιθανότητα εξόρυξης των ελληνικών γρανιτικών πετρωμάτων θα πρέπει να διερευνηθεί περαιτέρω από την εξορυκτική βιομηχανία και να τύχει της δέουσας προσοχής

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Βέκιος Π., 1999. Ιζηματολογική και γεωχημική μελέτη των silcrete σχηματισμών της νήσου Ικαρίας και η μετ' αυτών συνεδμενή ουρανίουχος μεταλλοφορία. Διδακτορική διατριβή. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 130σ.
- Μάστρακας Ν., 2006. Ο γρανίτης της Τήνου και οι συνδεόμενοι με αυτόν σχηματισμοί skarn. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών. 228σ.
- Παπαδόπουλος Α. 2011. Φυσική ραδιενέργεια σε σχέση με την ορυκτολογία, γεωχημεία ουρανίου και θορίου μαγματικών πετρωμάτων από τον ελλαδικό χώρο: Συμβολή στη χρήση φυσικών δομικών υλικών. Διδακτορική Διατριβή, 283σ.
- Παυλίδου Σ., 2002. Εισαγόμενα πλουτωνικά πετρώματα που χρησιμοποιούνται στην Ελλάδα ως δομικά υλικά: Ορυκτολογία, Πετρολογία, Γεωχημεία, Ραδιενέργεια και Φυσικομηχανικές ιδιότητες. Διατριβή Ειδικεύσεως, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 100σ.
- Altherr R., & Siebel W., 2002. I-type plutonism in a continental back arc setting: Miocene granitoids and monzonites from the central Aegean Sea, Greece. Contributions to Mineralogy and Petrology 143, 397–415.
- Altherr R., Henjes-Kunst F.J., 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 crystallisation. Contributions to Mineralogy and Petrology 100, 528–541.
- Altherr R., Kreuzer H., Wendt, I. Lenz, H., Wagner G.A., Keller J., Harre W., Hohndorf A., 1982. A late Oligocene/early Miocene high temperature belt in the Attic–Cycladic crystalline complex (SE Pelagonian, Greece). Geologisches Jahrbuch E23, 97–164.
- Buick I.S., 1991. The late Alpine evolution of an extensional shear zone, Naxos, Greece. Journal of the Geological Society of London 148, 93–103.
- European Commission (E.C.), 1999. Radiation Protection 112: Radiological Protection Principles Concerning the Natural Radioactivity of Building Materials Directorate – General Environment, Nuclear Safety and Civil Protection.
- Faure G., 1986. Principles of Isotope Geology, second ed. John Wiley & Sons, London, 464 pp.
- Iglseider C., Grasemann B., Schneider D.A., Petrakakis K., Miller C., Klötzli U.S., Thöni M., Zámolyi A., Rambousek C., 2009. I and S-type plutonism on Serifos (W-Cyclades, Greece). Tectonophysics 473, 69–83.
- Janousek V., Farrow C. & Erban V., 2008. Geochemical Data Toolkit for Windows. Available on <http://www.gla.ac.uk/gcdkit>, 188p.
- Pe-Piper, G., Kotopoulis, C.N., Piper, D.J.W., 1997. Granitoid rocks of Naxos, Greece: regional geology and petrology. Geological Journal 32, 153–171.

- Pe-Piper G., 2000. Origin of S-type granites coeval with I-type granites in the Hellenic subduction system, Miocene of Naxos, Greece. *European Journal of Mineralogy* 12, 859–875.
- Pe-Piper G., Piper D.J.W., 2002. The igneous rocks of Greece: the anatomy of an orogen, Borntraeger, Berlin, 645pp.
- Pe-Piper, G., Piper, D.J.W., Matarangas, D., 2002. Regional implications of geochemistry and style of emplacement of Miocene I-type diorite and granite, Delos, Cyclades, Greece. *Lithos* 60, 47–66.
- Skarpelis N., Tsikouras B., Pe-Piper G., 2008. The Miocene igneous rocks in the Basal Unit of Lavrion (SE Attica, Greece): petrology and geodynamic implications. *Geological Magazine* 145, 1–15.
- Stouraiti C., Mitropoulos P., Tarney J., Barreiro B., McGrath A.M., Baltatzis E., 2010. Geochemistry and petrogenesis of late Miocene granitoids, Cyclades, southern Aegean: Nature of source components. *Lithos* 114, 337–352.
- 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.
- UNSCEAR, 1993. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Sources and Effects of Ionising Radiation Vol. I. United Nations, New York.
- UNSCEAR, 2000. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Sources and Effects of Ionising Radiation Vol. I. United Nations, New York.

Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Τιμητική έκδοση στη μνήμη του ομότιμου καθηγητή Κ. Σολδάτου	Ειδικός τόμος 101	103-109	Θεσσαλονίκη 2012
--	----------------------	---------	---------------------

Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΣΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΜΙΚΡΟΡΩΓΜΩΝ ΣΕ ΔΟΛΕΡΙΤΕΣ ΑΠΟ ΤΟ ΟΦΙΟΛΙΘΙΚΟ ΣΥΜΠΛΕΓΜΑ ΤΗΣ ΠΙΝΔΟΥ ΥΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΟΝΑΞΟΝΙΚΗΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ

Ρηγόπουλος Ι.¹, Τσικούρας Β.¹, Πομώνης Π.², και Χατζηπαναγιώτου Κ.¹

¹ Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Γεωλογίας, Τομέας Ορυκτών Πρώτων Υλών, 265 00 Πάτρα, rigoroul@upatras.gr, v.tsikouras@upatras.gr, k.hatzipanagiotou@upatras.gr

² Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας, 157 84 Αθήνα, ppomonis@geol.uoa.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Διερευνήθηκε ο τρόπος σχηματισμού και διάδοσης των μικρορωγμών σε δολερίτες από το οφιολιθικό σύμπλεγμα της Πίνδου, στη ΒΔ Ελλάδα, υπό την επίδραση μοναξονικής φόρτισης. Από την εξέταση λεπτών-στιλπνών τομών σε κυανό προστίπτον και λευκό διερχόμενο φως, προέκυψε ότι οι νεοσχηματισθείσες μικρορωγμές τείνουν να προσανατολίζονται παράλληλα στον άξονα φόρτισης, με τις ενδοκρυσταλλικές να παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη συχνότητα. Οι μικρορωγμές συνήθως σχηματίζονται κατά μήκος των επιφανειών σχισμού του ακτινόλιθου, υποδεικνύοντας ότι οι κρυσταλλογραφικές αυτές διευθύνσεις δρουν ως επίπεδα αδυναμίας, τα οποία ελέγχουν την εξέλιξη των μικρορωγμών. Οι κόκκοι των μεταλλικών ορυκτών πιθανά αποτελούν κέντρα έναρξης της διάδοσης των μικρορωγμών λόγω της διαφορετικής μηχανικής συμπεριφοράς τους συγκριτικά με τις υπόλοιπες πυριτικές ορυκτές φάσεις. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η γνώση των ιδιαίτερων πετρογραφικών χαρακτηριστικών του εκάστοτε λιθότυπου είναι δυνατό να συνεισφέρει σημαντικά στην πρόβλεψη του πιθανού σχηματισμού επιφανειών αστοχίας ενός πετρώματος κατά τη διάρκεια χρήσης του στα διάφορα τεχνικά έργα.

ABSTRACT

THE ROLE OF PETROGRAPHY IN MICROCRACKING OF DOLERITES FROM THE PINDOS OPHIOLITE DURING UNIAXIAL COMPRESSION

Rigoropoulos I.¹, Tsikouras B.¹, Pomonis P.², and Hatzipanagiotou K.¹

¹ University of Patras, Department of Geology, Section of Earth Materials, GR-265 00 Patras, rigoroul@upatras.gr, v.tsikouras@upatras.gr, k.hatzipanagiotou@upatras.gr

² University of Athens, Department of Geology and Geoenvironment, GR-157 84 Athens, ppomonis@geol.uoa.gr

The formation and propagation of microcracks in dolerites from the Pindos ophiolite, northern Greece, were investigated under uniaxial compressive stress. The study of the polished thin sections, using combined fluorescent and polarized microscopy, indicated that the newly formed microcracks tend to be parallel to the compressive stress direction. The intragranular microcracks are the dominating crack-type. Microcracks are usually formed along the cleavage planes of actinolite crystals, indicating that such crystallographic preferred orientations act as planes of weakness, controlling the direction of the crack paths. Opaque minerals likely comprise locations of initiation of microcracks presumably due to their different mechanical behaviour relative to the surrounding silicate phases. The results indicate that knowledge of the petrographic features of the various lithotypes may assist in the prediction of potential development of failure surfaces of a rock in-service.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα οφιολιθικά πετρώματα αποτελούν υπολείμματα ωκεάνιου φλοιού και ανώτερου μανδύα και αποτελούνται από ένα σημαντικό αριθμό πετρολογικών τύπων, οι οποίοι είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν σε πολυάριθμες κατασκευαστικές-βιομηχανικές εφαρμογές (Τσικούρας et al. 2005, Ρηγόπουλος et al. 2006). Σε γενικές γραμμές είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν ως υψηλής ποιότητας αδρανή υλικά οδοποιίας, σκυροδεμάτων, καθώς και ως σκύρα βάσης σιδηροτροχιών. Οι κύριες χώρες εκμετάλλευσης οφιολίθων είναι η Νορ-

βηγία, η Αυστρία και οι Η.Π.Α., ενώ η εκμετάλλευσή τους στην Ελλάδα αυξάνεται σημαντικά τα τελευταία χρόνια.

Οι φυσικομηχανικές ιδιότητες των διαφόρων λιθότυπων εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από τα πετρογραφικά τους χαρακτηριστικά (Hartley 1974, Brattli 1992, Åkesson et al. 2001, Räisänen 2004, Tamrakar et al. 2007, Rigoropoulos et al. 2010). Ορυκτολογικές και ιστολογικές μεταβολές είναι δυνατό να τροποποιήσουν τη μηχανική αντοχή των πετρωμάτων, ιδιαίτερα όταν

έχει λάβει χώρα σε αυτά εκτεταμένη εξαλλοίωση και/ή παραμόρφωση. Όσον αφορά στα οφιολιθικά πετρώματα, τα οποία χρησιμοποιούνται εκτενώς σε παγκόσμια κλίμακα ως σκληρά αδρανή υλικά, οι διαδικασίες ωκεάνιας μεταμόρφωσης και τεκτονικής παραμόρφωσης που έχουν επιδράσει σε αυτά είναι δυνατό να μεταβάλλουν ποικιλοτρόπως τα ορυκτοπετρογραφικά τους χαρακτηριστικά και επομένως τις φυσικομηχανικές τους ιδιότητες (Ramana et al. 1986, Pomonis et al. 2007, Ρηγόπουλος et al. 2008).

Ιδιαίτερη σημασία για τη μηχανική αντοχή των πετρωμάτων διαδραματίζουν οι μικρορωγμές που διασχίζουν τα ορυκτολογικά συστατικά τους (Shen et al. 1995, Eberhardt et al. 1999). Η παρατήρηση και περιγραφή των διαφόρων τύπων μικρορωγμών είναι ιδιαίτερης σημασίας για την κατανόηση της μηχανικής συμπεριφοράς των πετρωμάτων. Σύμφωνα με τον Kranz (1983), οι μικρορωγμές χωρίζονται: (i) σε ενδοκρυσταλλικές (intragranular), που βρίσκονται στο εσωτερικό των κρυστάλλων, (ii) σε διακρυσταλλικές (transgranular), που διασχίζουν περισσότερους από έναν κρυστάλλους και (iii) σε εκείνες που σχετίζονται με τα όρια των κρυστάλλων (grain-boundary). Η εύθραυστη παραμόρφωση είναι δυνατό να μελετηθεί πειραματικά με ποικίλες τεχνικές. Για παράδειγμα, οι Janssen et al. (2001) πραγματοποίησαν δοκιμές αντοχής σε μοναξονική θλίψη προκειμένου να μελετήσουν πειραματικά το σχηματισμό διατμητικών επιφανειών θραύσης σε γρανιτικά πετρώματα. Επίσης, οι Åkesson et al. (2004) μελέτησαν τον τρόπο διάδοσης των μικρορωγμών σε γρανιτικά πετρώματα της δυτικής Σουηδίας, όταν αυτά υπόκεινται σε μοναξονική κυκλική φόρτιση. Πρόσφατα, οι Rigoropoulos et al. (2011) μελέτησαν τον τρόπο διάδοσης μικρορωγμών σε υπερβασικά πετρώματα κατά τη μοναξονική φόρτιση κυλινδρικών δοκιμίων τους.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, διερευνάται ο τρόπος διάδοσης των μικρορωγμών σε δολερίτες από το οφιολιθικό σύμπλεγμα της Πίνδου, κατά τη μοναξονική φόρτιση κυλινδρικών δοκιμίων. Σε γενικές γραμμές, η μελέτη περιελάμβανε τα ακόλουθα στάδια: (i) λεπτομερή πετρογραφική εξέταση και ποσοτικοποίηση των ορυκτολογικών συστατικών με τη μέθοδο σημειακής καταμέτρησης, (ii) προσδιορισμό της αντοχής σε μοναξονική θλίψη, (iii) παρατήρηση των διαφορετικών τύπων μικρορωγμών πριν και μετά τη μοναξονική θλίψη σε κυανό προσπίπτον και λευκό διερχόμενο φως.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ

Οι ορεινοί όγκοι της βόρειας Πίνδου περιλαμβάνουν ένα από τα καλύτερα διατηρημένα οφιολιθικά σύμπλέγματα του Ελληνικού χώρου (Σχ. 1). Οι οφιολίθοι της Πίνδου εντάσσονται στη δυτική οφιολιθική ζώνη και περιλαμβάνουν μία σειρά από τεκτονικά τεμάχια, τα οποία στο σύνολό τους είναι επωθημένα προς τα δυτικά, επί του φλύσχη της ζώνης Πίνδου. Η τεκτονοστρωματογραφική διάρθρωση των οφιολιθικών πετρωμάτων της Πίνδου έχει περιγραφεί εκτενώς από τους Jones & Robertson (1991), οι οποίοι διακρίνουν τις παρακάτω τεκτονικές ενότητες: (i) το Σύστημα της Δραμάλας (ή Ντραμάλας), το οποίο αποτελείται από τοπικά σερπεντινιωμένους, τεκτονισμένους χαρτσβουργ-

γίτες, θυλακοειδείς δουνίτες και σε μικρότερο ποσοστό από πλαγιοκλαστομίγεις λερζόλιθους, (ii) το Σύστημα του Ασπροπόταμου, το οποίο περιλαμβάνει υπερβασικούς και βασικούς σωρείτες, φλεβικά και ηφαιστειακά πετρώματα και (iii) την Ενότητα της Λουμνίσσας που αποτελεί το μεταμορφικό πέλμα του οφιολιθικού συμπλέγματος της Πίνδου. Οι παραπάνω τεκτονικές ενότητες υπέρκεινται της *mélange* της Αβδέλλας, η οποία αποτελεί έναν τεκτονοϊζηματογενή σχηματισμό, πάχους μεγαλύτερου από 1,5 km. Πρόκειται για χαρακτηριστική *mélange* τύπου “block-in-matrix”, που αποτελείται από τεκτονικά τεμάχια Τριαδικών ασβεστόλιθων, ραδιολαριτών, μαξιλαροειδών λαβών και ποικίλων οφιολιθικών τεμαχίων. Το συνδυαστικό υλικό των παραπάνω τεκτονικών τεμαχίων συνίσταται κυρίως από ιλυόλιθους (Kemp & McCaig 1984).

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, συλλέχθηκαν δολερίτες από το Σύστημα Ασπροπόταμου του οφιολιθικού συμπλέγματος της Πίνδου. Οι δολερίτες αποτελούν χαρακτηριστική εμφάνιση του συστήματος πολλαπλών φλεβών του εν λόγω οφιολιθικού συμπλέγματος. Η περιοχή μελέτης, η οποία τοποθετείται στο κεντρικό τμήμα των οφιολιθικών εμφανίσεων της Πίνδου, περιλαμβάνει επιπλέον μαξιλαροειδείς λάβες και μεσοκρυσταλλικούς ισότροπους γάββρους.

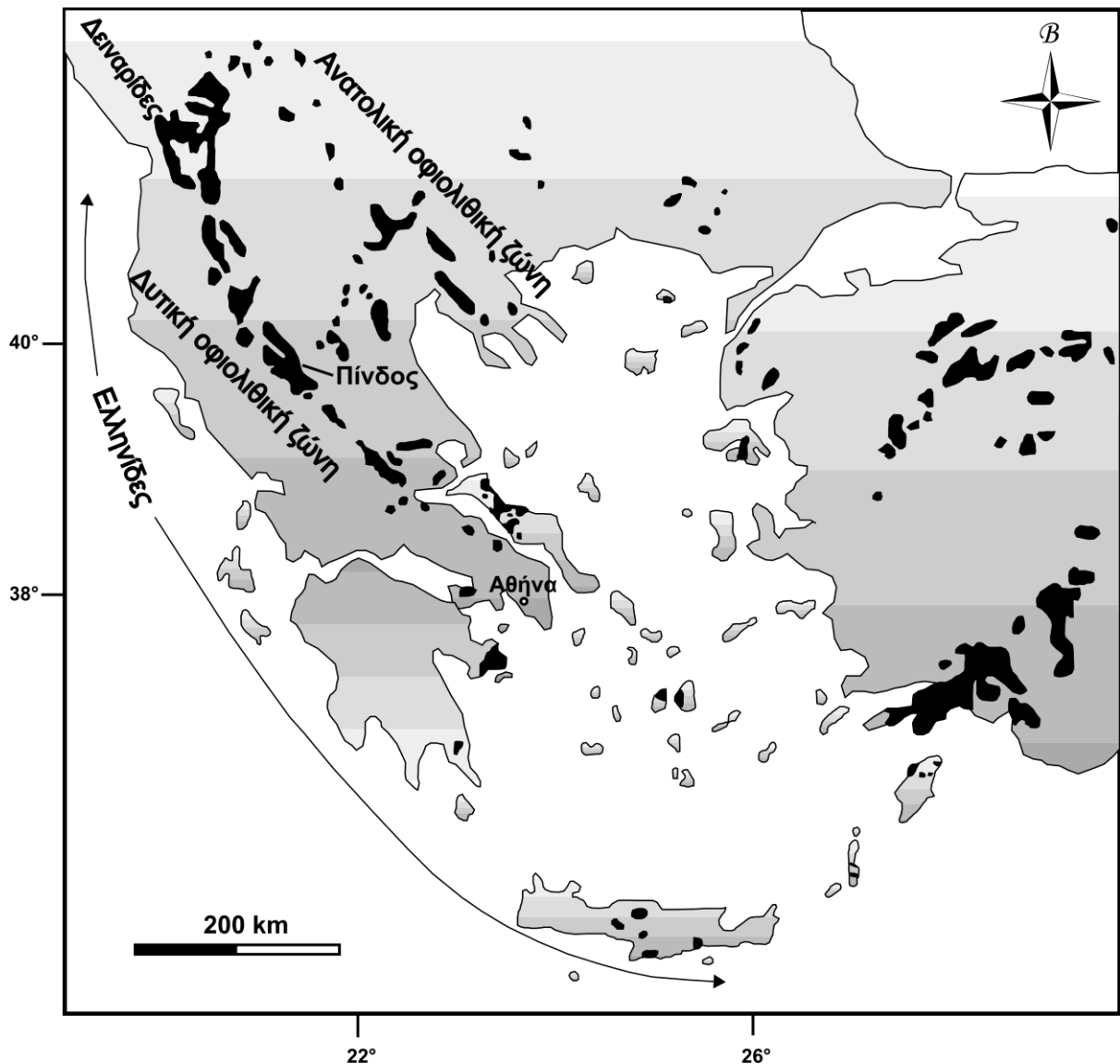
3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Προετοιμασία δειγμάτων

Αρχικά, από τους υπό μελέτη δολερίτες παρασκευάστηκαν λεπτές-στιλπνές τομές, ούτως ώστε να εξετασθούν διεξοδικά τα ιδιαίτερα ορυκτολογικά και ιστολογικά χαρακτηριστικά τους. Οι συμμετέχουσες ορυκτές φάσεις ποσοτικοποιήθηκαν σε πολωτικό μικροσκόπιο, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο σημειακής καταμέτρησης. Καταμετρήθηκαν περίπου 500 ισομερώς κατανομημένα σημεία σε δύο αντιπροσωπευτικές λεπτές-στιλπνές τομές δολερίτη. Ακόμη, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (εξοπλισμένο με EDS και WDS), με σκοπό τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης συγκεκριμένων ορυκτών φάσεων.

Επιπρόσθετα, λήφθηκαν δείγματα μεγάλων διαστάσεων, από όπου διαμορφώθηκαν δοκίμια κυλινδρικού σχήματος με διάμετρο 54 mm (NX) και με λόγο ύψους προς διάμετρο μεταξύ 2 και 2,5. Παρασκευάστηκαν πολλαπλές δοκιμές μοναξονικής θλίψης και λήφθηκε ο μέσος όρος των τιμών που προέκυψαν.

Σε επόμενο στάδιο παρασκευάστηκαν λεπτές-στιλπνές τομές, προσανατολισμένες παράλληλα στον άξονα των κυλινδρών. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί σύγκριση των μικρορωγμών πριν και μετά τη μοναξονική φόρτιση, παρασκευάστηκε μία λεπτή-στιλπνή τομή από τον κύλινδρο που έχει υποστεί μοναξονική θλίψη (προσανατολισμένη κάθετα στην κύρια επιφάνεια θραύσης) και μία από εκείνον που δεν έχει υποστεί καμία φόρτιση. Για την παρατήρησή τους σε μικροσκόπιο φθορισμού, παρασκευάστηκε εμποτισμός του υπό εξέταση δείγματος με φθορίζουσα εποξική ρητίνη. Οι υπό εξέταση λεπτές-στιλπνές τομές παρασκευάστηκαν στα εργαστήρια του Danish Technological Institute, Concrete Centre, σύμφωνα με το Σκανδιναβικό πρότυπο NT Build 361.



Σχήμα 1. Απλοποιημένος χάρτης όπου σημειώνεται η περιοχή μελέτης, καθώς και η κατανομή των οφιολιθικών εμφανίσεων στην Ελλάδα και στις γειτονικές χώρες.

3.2 Πετρογραφία

Οι υπό μελέτη δολερίτες αποτελούν λεπτόκοκκα ισότροπα πετρώματα και παρουσιάζουν χαρακτηριστικό υποφειτικό ιστό (Σχ. 2α). Ωστόσο, κατά τόπους ο ιστός τους μπορεί να χαρακτηριστεί ως πορφυροειδής, με πορφυροκρυστάλλους πλαγιόκλαστων και κλινοπυρόξενων μέσα σε μία πιο λεπτοκρυσταλλική κύρια μάζα με υποφειτικό ιστό. Η κύρια ορυκτολογική τους σύσταση περιλαμβάνει πλαγιόκλαστο (λαβραδορίτης-βυτοβνίτης) και κλινοπυρόξενο (αυγίτης) (Πίν. 1). Σε μικρότερα ποσοστά συμμετέχει τιτανίτης, καθώς επίσης και μεταλλικά ορυκτά (αιματίτης, μαγνητίτης, σιδηροπυρίτης, χαλκοπυρίτης).

Οι δολερίτες έχουν επηρεαστεί από διεργασίες χαμηλού έως μέσου βαθμού μεταμόρφωσης, με αποτέλεσμα το σχηματισμό δευτερογενών προϊόντων σε βάρος των μαγματικών ορυκτών. Τα πλαγιόκλαστα παρουσιάζονται άλλοτε καολινιτιωμένα και άλλοτε σωσσυριτιωμένα, έχοντας αντικατασταθεί από αλβίτη, επίδοτο και κλινοζωϊσίτη, ενώ συχνά το μεγαλύτερο ποσοστό των κλινοπυρόξενων έχει αντικατασταθεί

από ακτινόλιθο και/ή χλωρίτη. Κατά την εξαλλοίωσή τους, οι κλινοπυρόξενοι συχνά διατηρούν το αρχικό κρυσταλλικό σχήμα τους, δημιουργώντας φαινόμενα ψευδομόρφωσης. Επίσης, συμμετέχει δευτερογενής χαλαζίας, ο οποίος συνήθως πληρώνει κενούς χώρους μεταξύ των υπολοίπων κρυστάλλων. Επιπρόσθετα, ο χαλαζίας και το επίδοτο συχνά καταλαμβάνουν διακρυσταλλικές μικρορωγμές, υποδεικνύοντας

Πίνακας 1. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.ο.) των υπό μελέτη δολεριτών από το οφιολιθικό σύμπλεγμα της Πίνδου (τα ποσοστά των ορυκτών βασίζονται στην καταμέτρηση 500 ισομερώς κατανεμημένων σημείων ανά λεπτή-στιλπνή τομή).

Αριθμός Δείγματος	Pl	Cpx	Act	Chl	Qz	Ep	Op
PVN1a_1	46,0	12,8	25,2	5,0	9,0	1,0	1,0
PVN1a_2	49,4	14,6	21,4	3,6	6,4	1,6	3,0
PVN1a (Μέσος Όρος)	47,7	13,7	23,3	4,3	7,7	1,3	2,0

Pl: πλαγιόκλαστο, Cpx: κλινοπυρόξενο, Act: ακτινόλιθος, Chl: χλωρίτης, Qz: χαλαζίας, Ep: επίδοτο, Op: μεταλλικά ορυκτά.

την εκτεταμένη κυκλοφορία υδροθερμικών διαλυμάτων στα πετρώματα αυτά.

Τα περισσότερα από τα ορυκτολογικά συστατικά των δολεριτών παρουσιάζουν σημάδια τεκτονικής παραμόρφωσης (κυματοειδής κατάσβεση χαλαζία και πλαγιόκλαστων, διακρυσταλλικές μικρορωγμές που διαπερνούν ολόκληρη τη μάζα του πετρώματος). Όσον αφορά στις μικρορωγμές που διασχίζουν το πέτρωμα, οι περισσότερες από αυτές είναι ενδοκρυσταλλικές, ενώ μικρότερο είναι το ποσοστό των διακρυσταλλικών. Χαρακτηριστικό είναι ότι στον ακτινόλιθο, που όπως αναφέρθηκε παραπάνω αποτελεί προϊόν εξαλλοίωσης των κρυστάλλων του κλινοπυρόξενου, παρατηρείται συχνά κάμψη και θραύση κατά μήκος των επιπέδων του σχισμού του (Σχ. 2β).

3.3 Αντοχή σε μοναξονική θλίψη

Η αντοχή σε μοναξονική θλίψη (Uniaxial Compressive Strength) είναι μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της μηχανικής αντοχής των πετρωμάτων και αντιστοιχεί στη μέγιστη τάση που επιβάλλεται σε δοκίμιο πετρώματος μέχρι τη θραύση του. Η δοκιμή αυτή πραγματοποιήθηκε σε κυλινδρικά δοκίμια, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM (1986). Μετά την ολοκλήρωση της δοκιμής, ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην προσεκτική απομάκρυνση των δοκιμίων από την υδραυλική πρέσα, ούτως ώστε να μη διαταραχθούν οι νεοσχηματισθείσες μικρορωγμές. Η τιμή αντοχής σε μοναξονική θλίψη, η οποία προέκυψε από το μέσο όρο 6 δειγμάτων, είναι 181,6 MPa, υποδεικνύοντας πετρώματα πολύ υψηλής μηχανικής αντοχής (IAEG 1979).

3.4 Ανάλυση μικρορωγμών

3.4.1 Μεθοδολογία

Για την παρατήρηση των μικρορωγμών χρησιμοποιήθηκαν δύο εικόνες (προσανατολισμένες παράλληλα στον άξονα των κυλινδρικών δοκιμίων) από κάθε περιοχή των λεπτών-σιλπνών τομών, μία που έχει ληφθεί σε λευκό διερχόμενο φως και μία από την ίδια ακριβώς περιοχή που έχει ληφθεί σε κυανό προσπίπτον φως. Η μεγέθυνση λήψης τους ήταν τέτοια ούτως ώστε να είναι ευδιάκριτες οι μικρορωγμές στους μεμο-

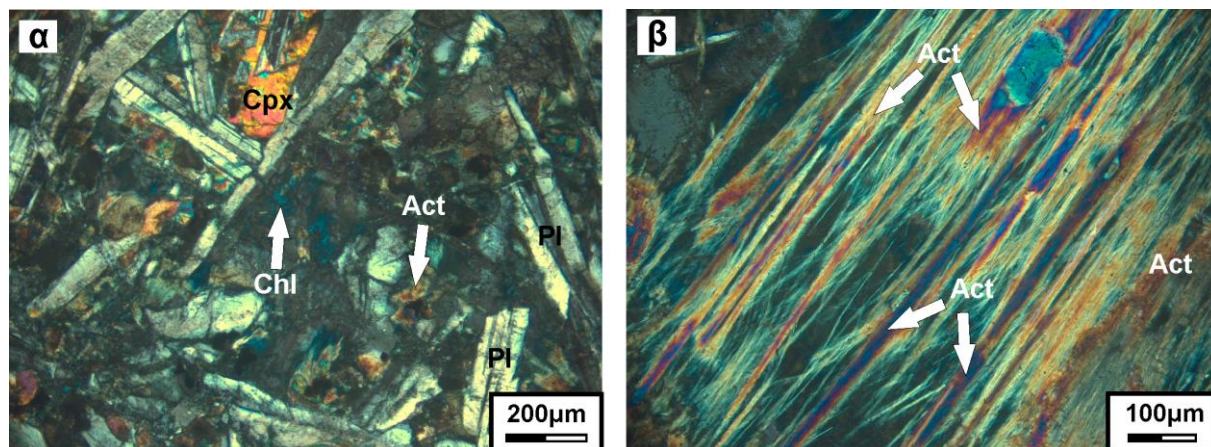
νωμένους κρυστάλλους των υπό μελέτη δολεριτών. Οι εικόνες έχουν ληφθεί από διάφορες περιοχές των λεπτών-σιλπνών τομών, έτσι ώστε τα αποτελέσματα της μελέτης να είναι κατά το δυνατό αντιπροσωπευτικά.

3.4.2 Αποτελέσματα

Στους υπό μελέτη δολερίτες του οφιολιθικού συμπλέγματος της Πίνδου παρατηρήθηκε τοπικά διάχυτος φθορισμός κατά τη διέγερση με κυανό φως. Το φαινόμενο αυτό, πιθανά οφείλεται τόσο στο λεπτοκρυσταλλικό χαρακτήρα των υπό μελέτη δειγμάτων, όσο και στη συμμετοχή σημαντικού ποσοστού δευτερογενών ορυκτών φάσεων σε αυτά, οι οποίες τείνουν να εμποτίζονται διάχυτα με τη φθορίζουσα εποξική ρητίνη. Λαμβάνοντας υπόψη την παρατήρηση αυτή, γίνεται αντιληπτό ότι στο συγκεκριμένο λιθότυπο, οι διάφοροι τύποι μικρορωγμών είναι δυνατό να παρατηρηθούν και όχι να ποσοτικοποιηθούν κατά τη μικροσκοπική εξέταση, δεδομένου ότι στις περισσότερες περιπτώσεις τα όριά τους δεν είναι επακριβώς ορατά. Ωστόσο, οι παρατηρήσεις που έγιναν είναι ιδιαίτερα σημαντικές, καθότι αφορούν στο ρόλο των συμμετεχόντων ορυκτών φάσεων κατά τη δημιουργία και εξάπλωση των μικρορωγμών.

Οι μικρορωγμές που επικρατούν τόσο στα ανέπαφα δείγματα όσο και σε εκείνα που έχουν υποστεί θραύση είναι οι ενδοκρυσταλλικές. Όσον αφορά στις νεοσχηματισθείσες μικρορωγμές, παρατηρήθηκε ότι τείνουν να προσανατολίζονται παράλληλα στον άξονα φόρτισης των δοκιμίων. Επιπρόσθετα, ιδιαίτερα εμφανής είναι η αύξηση της συχνότητας των διακρυσταλλικών κυρίως μικρορωγμών στα δείγματα που έχουν υποστεί θραύση συγκριτικά με τα ανέπαφα δείγματα.

Όπως αναφέρεται και στην κλασσική πετρογραφική εξέταση των δολεριτών, παρατηρούνται διάφοροι βαθμοί αντικατάστασης των κρυστάλλων κλινοπυρόξενου από ακτινόλιθο. Στο δείγμα που έχει υποστεί θραύση, ο ακτινόλιθος που έχει σχηματιστεί σε βάρος του κλινοπυρόξενου διασχίζεται από ενδοκρυσταλλικές μικρορωγμές, οι οποίες διευθύνονται κατά μήκος των επιπέδων του σχισμού του. Το χαρακτηριστικό αυτό συμφωνεί με τη θραύση κατά μήκος των επιπέδων (110) του σχισμού του ακτινόλιθου που παρατη-



Σχήμα 2. Εικόνες πολωτικού μικροσκοπίου των υπό μελέτη δολεριτών (διασταυρωμένα nicols), όπου διακρίνεται: (α) ο υποφειτικός ιστός (δείγμα PVN1a_2), (β) η θραύση κατά μήκος των επιπέδων σχισμού του ακτινόλιθου (δείγμα PVN1a_1). (Act: ακτινόλιθος, Chl: χλωρίτης, Cpx: κλινοπυρόξενος, Pl: πλαγιόκλαστο).

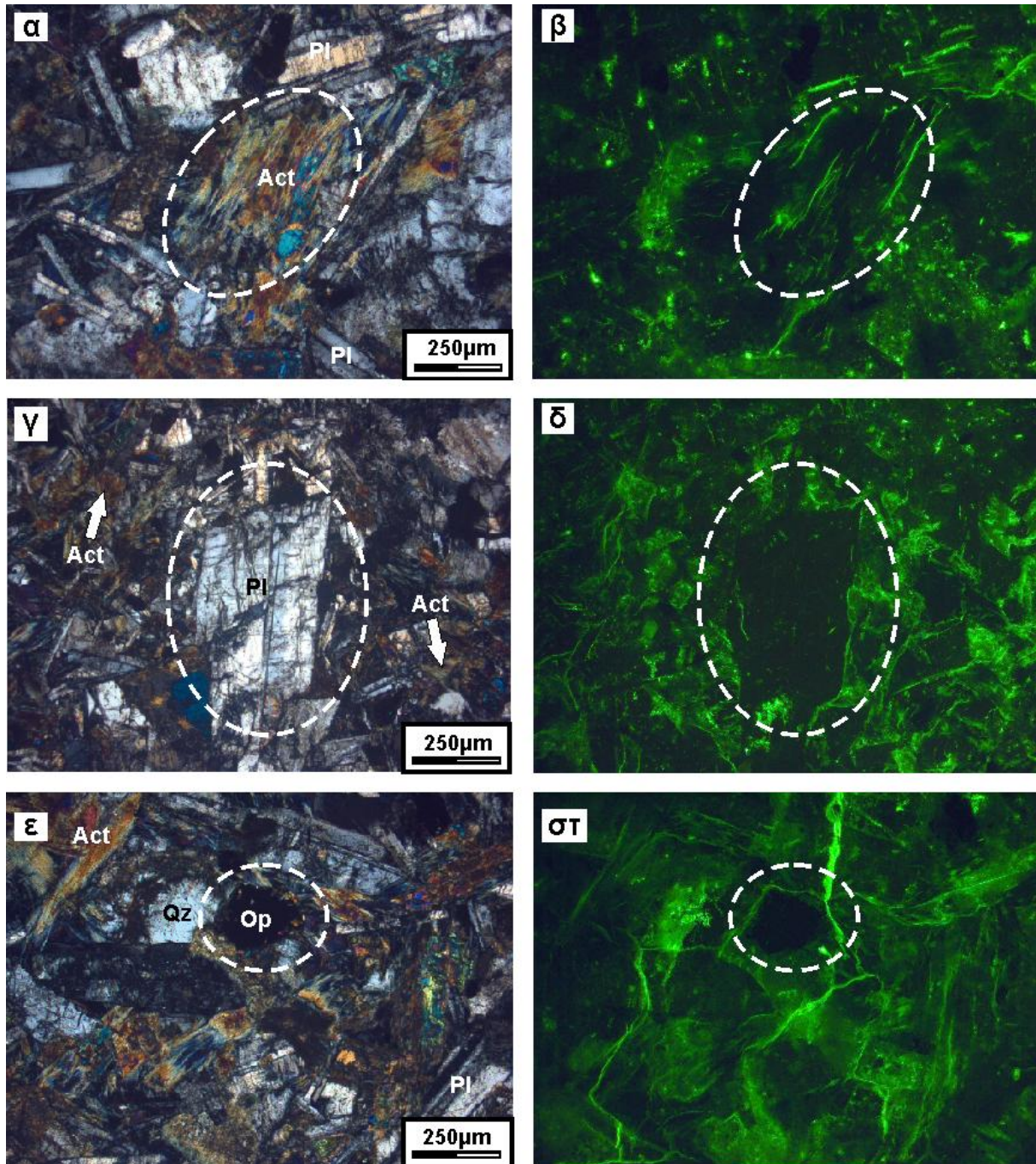
ρήθηκε κατά την κλασική πετρογραφική εξέταση και είναι ιδιαίτερα εμφανές όταν τα επίπεδα σχισμού του ακτινόλιθου είναι υποπαράλληλα στον άξονα φόρτισης των κυλινδρικών δοκιμίων (Σχ. 3α,β). Από την άλλη πλευρά, χαρακτηριστική είναι η απουσία διάχυτου φθορισμού στους υγιείς κρυστάλλους του πλαγιόκλαστου (Σχ. 3γ,δ), ως ένδειξη του μικρού αριθμού μικρορωγμών σε αυτά.

Κατά τη μοναξονική φόρτιση των κυλινδρικών δοκιμίων των δολεριτών, τα μεταλλικά ορυκτά παρουσιάζουν εμφανώς διαφορετική μηχανική συμπεριφορά

από τις πυριτικές ορυκτές φάσεις. Από την εξέταση των λεπτών-στιλπνών τομών σε κυανό προσπίπτον και λευκό διερχόμενο φως, εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι μικρορωγμές σχεδόν πάντοτε απουσιάζουν από τους κόκκους των μεταλλικών ορυκτών, ωστόσο συχνά παρατηρείται ο σχηματισμός τους γύρω από αυτούς (Σχ. 3ε,στ).

4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η διερεύνηση του τρόπου σχηματισμού και διάδο-



Σχήμα 3. (α,β) Παρουσία ενδοκρυσταλλικών μικρορωγμών που διευθύνονται παράλληλα στο σχισμό του ακτινόλιθου, (γ,δ): πορφυροκρύσταλλος πλαγιόκλαστου, ο οποίος σε αντίθεση με τις περιβάλλουσες ορυκτές φάσεις δεν παρουσιάζει διάχυτο φθορισμό, (ε,στ): κόκκος μεταλλικού ορυκτού, από τον οποίο απουσιάζουν πλήρως οι μικρορωγμές, ωστόσο παρατηρείται ο σχηματισμός τους γύρω από αυτόν. Όλες οι εικόνες λήφθηκαν από τη λεπτή-στιλπνή τομή του δείγματος που έχει υποστεί θραύση (PVN1a_1) - (α,γ,ε: εικόνες σε λευκό διερχόμενο φως, β,δ,στ: εικόνες σε κυανό προσπίπτον φως – Act: ακτινόλιθος, Op: μεταλλικά ορυκτά, Pl: πλαγιόκλαστο, Qz: χαλαζίας).

σης των μικρορωγμών θεωρείται παράμετρος «κλειδί» για την κατανόηση της μηχανικής συμπεριφοράς των πετρωμάτων (Hoek & Bieniawski 1966, Ahrens & Rubin 1993, Miskovsky et al. 2004). Από τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης προκύπτουν νέα στοιχεία όσον αφορά στο ρόλο της πετρογραφίας στην εξέλιξη των μικρορωγμών σε δολερίτες, υπό την επίδραση μοναξονικής φόρτισης.

Οι υπό μελέτη δολερίτες αποτελούν χαμηλού έως μετρίου βαθμού μεταμόρφωσης πετρώματα, στα οποία κυριαρχούν οι ενδοκρυσταλλικές μικρορωγμές, όπως προέκυψε από τη μικροσκοπική παρατήρηση των δειγμάτων πριν και μετά τη μοναξονική θλίψη. Το στοιχείο αυτό συμφωνεί με τις μελέτες των Moore & Lockner (1995), Janssen et al. (2001), Åkesson et al. (2004) και Rigopoulos et al. (2011). Επιπλέον παρατηρήθηκε ότι οι νεοσχηματισθείσες μικρορωγμές στα δείγματα που μελετήθηκαν τείνουν να προσανατολίζονται παράλληλα στον άξονα φόρτισης. Σε ανάλογα συμπεράσματα έχουν καταλήξει οι Rao & Ramana (1992) και Åkesson et al. (2004). Όπως αναφέρουν οι Kranz (1983) και Rigopoulos et al. (2011), υπό την επίδραση συμπίεστικών τάσεων, η συνένωση των ήδη υπαρχόντων και των νεοσχηματισθέντων ενδοκρυσταλλικών μικρορωγμών οδηγεί σταδιακά στο σχηματισμό των κύριων επιφανειών θραύσης των δοκιμίων των πετρωμάτων. Συνεπώς, είναι εμφανές ότι κατά τη μηχανική καταπόνηση των μεμονωμένων κόκκων του αδρανούς υλικού, οι μικρορωγμές θα αυξάνονται και θα επεκτείνονται, συνιστώντας κύριες επιφάνειες θραύσης, που θα διαχωρίσουν τους κόκκους σε δύο ή περισσότερα τεμάχια.

Η παρατήρηση ότι κατά τη μοναξονική φόρτιση αναπτύσσονται μικρορωγμές που διέρχονται από τα επίπεδα σχισμού του ακτινολίθου συμφωνεί με τα αποτελέσματα της έρευνας των Rigopoulos et al. (2010), οι οποίοι αναφέρουν ότι ο κύριος λόγος της εύθραυστης συμπεριφοράς του ακτινολίθου φαίνεται να είναι ο τέλειος σχισμός του κατά μήκος των επιπέδων (110), σε συνδυασμό με το ότι αναπτύσσεται υπό μορφή ινωδών κρυστάλλων σε βάρος των βραχυπρισματικών κρυστάλλων του κλινοπυρόξενου. Το χαρακτηριστικό αυτό αναμένεται να μειώσει σε κάποιο βαθμό τη μηχανική αντοχή των υπό μελέτη δολεριτικών αδρανών υλικών, δεδομένου ότι οι επιφάνειες σχισμού του ακτινολίθου είναι πιθανό να λειτουργήσουν ως επίπεδα έναρξης σχηματισμού των κύριων επιφανειών θραύσης, οι οποίες θα οδηγήσουν σε θραύση των κόκκων του αδρανούς. Ωστόσο, η συμμετοχή του ακτινολίθου είναι δυνατό να οδηγήσει σε αύξηση της αντίστασης των αδρανών σε στίλβωση, λαμβάνοντας υπόψη ότι η εύθραυστη συμπεριφορά του εν λόγω ορυκτού θα έχει ως αποτέλεσμα τη συνεχή ανανέωση της μικροτραχύτητας των κόκκων του αδρανούς (Rigopoulos et al. 2010). Η επίδραση των επιφανειών σχισμού των ορυκτών στη μηχανική συμπεριφορά των πετρωμάτων και ο ρόλος τους στη διάδοση των μικρορωγμών έχει διερευνηθεί κατά καιρούς από διάφορους ερευνητές (π.χ. Atkinson et al. 1979, Kronenberg & Shelton 1980, Kudo et al. 1992, Schild et al. 2001). Όσον αφορά στους υγιείς κρυστάλλους πλαγιόκλαστου, η παρουσία μικρού αριθμού μικρορωγμών σε αυτούς υποδεικνύει την αυξημένη μηχανική αντοχή τους.

Ελάχιστες μικρορωγμές παρατηρήθηκαν εντός των μεταλλικών ορυκτών, ωστόσο αρκετά συχνά παρατηρήθηκαν αρκετές μικρορωγμές να διευθύνονται ακτινωτά γύρω από τους κόκκους αυτών, υποδεικνύοντας ότι αποτελούν πιθανά κέντρα έναρξης της διάδοσης των μικρορωγμών (Rigopoulos et al. 2011). Το χαρακτηριστικό αυτό συμφωνεί με τους Åkesson et al. (2004), οι οποίοι σημείωσαν ότι ο αριθμός των μικρορωγμών σε γρανιτικά δείγματα που υπόκεινται σε μοναξονική κυκλική φόρτιση είναι μεγαλύτερος γύρω από μεταλλικά ορυκτά, λόγω του διαφορετικού μέτρου ελαστικότητάς τους σε σχέση με τις περιβάλλουσες ορυκτές φάσεις. Συνεπώς, το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό στους υπό μελέτη δολερίτες είναι δυνατό να αποδοθεί στη διαφορετική μηχανική συμπεριφορά των μεταλλικών ορυκτών συγκριτικά με τα υπόλοιπα πυριτικά ορυκτά.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία διερευνά την επίδραση των πετρογραφικών παραμέτρων στο σχηματισμό και τη διάδοση των μικρορωγμών κατά τη διάρκεια της μοναξονικής φόρτισης σε δολερίτες από το οφιολιθικό σύμπλεγμα της Πίνδου. Η παρατήρηση προσανατολισμένων λεπτών-στιλπνών τομών που έχουν εμποτιστεί με φθορίζουσα εποξική ρητίνη, σε λευκό διερχόμενο και κυανό προσπίπτον φως, καθιστά δυνατή την άμεση παρατήρηση των μικρορωγμών σε σχέση με τις συμμετέχουσες ορυκτές φάσεις. Από τη μικροσκοπική παρατήρηση των υπό μελέτη δειγμάτων προέκυψε ότι η εξέλιξη των διαφόρων τύπων μικρορωγμών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα ιδιαίτερα ορυκτολογικά και ιστολογικά τους χαρακτηριστικά.

Οι νεοσχηματισθείσες μικρορωγμές στα δείγματα που μελετήθηκαν τείνουν να προσανατολίζονται παράλληλα στον άξονα φόρτισης. Οι κύριες επιφάνειες θραύσης των δοκιμίων των πετρωμάτων θεωρείται ότι σχηματίζονται από τη συνένωση των ήδη υπαρχόντων και των νεοσχηματισθέντων ενδοκρυσταλλικών μικρορωγμών. Κατά τη μοναξονική φόρτιση αναπτύσσονται μικρορωγμές που διέρχονται από τα επίπεδα σχισμού του ακτινολίθου, υποδεικνύοντας ότι τα κρυσταλλογραφικά αυτά επίπεδα λειτουργούν συχνά ως επιφάνειες αδυναμίας, καθορίζοντας τον τρόπο διάδοσης των μικρορωγμών. Από την άλλη πλευρά, μικρός αριθμός μικρορωγμών εντοπίζονται στους υγιείς κρυστάλλους πλαγιόκλαστου, υποδεικνύοντας την αυξημένη μηχανική αντοχή τους. Οι μικρορωγμές απουσιάζουν από τους κόκκους των μεταλλικών ορυκτών, ωστόσο αρκετά συχνά διευθύνονται ακτινωτά γύρω από αυτούς, λόγω της διαφορετικής μηχανικής συμπεριφοράς των μεταλλικών ορυκτών συγκριτικά με τα υπόλοιπα πυριτικά ορυκτά. Συνεπώς, θεωρείται ότι τα μεταλλικά ορυκτά αποτελούν πιθανά κέντρα έναρξης του σχηματισμού και της διάδοσης των μικρορωγμών.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστούμε το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο (ΕΚΤ), Επιχειρησιακό Πρόγραμμα Εκπαίδευση και Αρχική Επαγγελματική Κατάρτιση (ΕΠΕΑΕΚ II) και ειδικότερα το Πρόγραμμα ΠΥΘΑΓΟΡΑΣ Ι, για τη χρηματοδότηση αυτού του έργου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ρηγόπουλος Ι., Πομώνης Π., Τσικούρας Β. & Χατζηπαναγιώτου Κ. 2006. Συγκριτική αξιολόγηση δολεριτών από τα οφιολιθικά πετρώματα της Πίνδου και του Βούρινου για χρήση τους ως αδρανών υλικών. Τεχν. Χρον., Επιστ. Εκδ. ΤΕΕ, Ι, 3, 49-61.
- Ρηγόπουλος Ι., Πομώνης Π., Τσικούρας Β., Χατζηπαναγιώτου Κ. & Στουρνάρας Κ. 2008. Συγκριτική μελέτη των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων ως αδρανών υλικών από το οφιολιθικό σύμπλεγμα της Πίνδου (ΒΔ Ελλάδα). Πρακ. 1^{ου} Παν. Συνεδρίου Δομικών Υλικών και Στοιχείων, ΤΕΕ, Αθήνα, 1-13.
- Τσικούρας Β., Πομώνης Π., Ρηγόπουλος Ι. & Χατζηπαναγιώτου Κ. 2005. Διερεύνηση καταλληλότητας βασικών οφιολιθικών πετρωμάτων της περιοχής Μικροκλεισούρας Γρεβενών για χρήση τους ως αντιολισθηρών αδρανών και σκύρων βάσης σιδηροτροχιών. Πρακ. 2^{ου} Συνεδρίου της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας, Θεσσαλονίκη, 347-356.
- Ahrens T.J. & Rubin A.M. 1993. Impact-induced tensional failure in rock. *J Geophys Res*, 98, 1185-203.
- Åkesson U., Hansson J. & Stigh J. 2004. Characterisation of microcracks in the Bohus granite, western Sweden, caused by uniaxial cyclic loading. *Eng. Geol.*, 72, 131-142.
- Åkesson U., Lindqvist J.E., Göransson M. & Stigh J. 2001. Relationship between texture and mechanical properties of granites, central Sweden, by use of image-analysing technique. *Bull. Eng. Geol. Environ.*, 60, 277-284.
- ASTM D-2938 1986. Standard test method of unconfined compressive strength of intact rock core specimens. Annual Book of Standards, 4.08, Philadelphia.
- Atkinson B.K., Rutter E.H., Sibson R.H. & White S.H. 1979. Some specific experimental and field studies pertaining directly to the mechanisms of seismic and aseismic faulting. Final Technical Report from Geology Department, Imperial College of Science and Technology to the U.S. National Earthquake Hazards Reduction Program.
- Brattli B. 1992. The influence of geological factors on the mechanical properties of basic igneous rocks used as road surface aggregates. *Eng. Geol.*, 33, 31-44.
- Eberhardt E., Stead D. & Stimpson B. 1999. Quantifying pre-peak progressive brittle fracture damage in rock during uniaxial compression. *Int. J. Rock Mech. & Min. Sci.*, 36, 361-380.
- Hartley A. 1974. A review of the geological factors influencing the mechanical properties of road surface aggregates. *Q. J. Eng. Geol.*, 7, 69-100.
- Hoek E. & Bieniawski Z.T. 1966. Fracture propagation mechanism in hard rock. *Proceedings of the First Congress of the International Society of Rock Mechanics*, Bertrand, Lisboa, Portugal, 1, 243-249.
- IAEG 1979. Classification of rocks and soils for engineering geological mapping. Part 1, rock and soil materials. *IAEG Bulletin*, 19, 364-371.
- Janssen C., Wagner F.C., Zang A. & Dresen G. 2001. Fracture process zone in granite: a microstructural analysis. *Int. J. Earth Sciences (Geol. Rundsch.)*, 90, 46-59.
- Jones G. & Robertson A.H.F. 1991. Tectono-stratigraphy and evolution of the Mesozoic Pindos ophiolite and related units, northwestern Greece. *J. Geol. Soc.*, 148, 267-288.
- Kemp A.E.S. & McCaig A.M. 1984. Origins and significance of rocks in an imbricate thrust zone beneath the Pindos ophiolite, northwestern Greece. In: Dixon, J.E., Robertson, A.H.F. (Eds), *The Geological Evolution of the Eastern Mediterranean*, Geol. Soc., London, Spec. Publ. 17, pp. 569-580.
- Kranz R.L. 1983. Microcracks in rocks: a review. *Tectonophysics*, 100, 449-480.
- Kronenberg A.K. & Shelton G.L. 1980. Deformation microstructures in experimentally deformed Maryland diabase. *J. Struct. Geol.*, 2, 341-353.
- Kudo Y., Sano O., Murashige N. & Mizuta Y. 1992. Stress-induced crack path in Aji granite under tensile stress. *Pure and Applied Geophysics*, 138, 641-656.
- Miskovsky K., Taborda Duarte M., Kou S.Q. & Lindqvist P-A. 2004. Influence of the mineralogical composition and textural properties on the quality of coarse aggregates. *J. Mater. Eng. Perform.*, 13, 144-50.
- Moore D.E. & Lockner D.A. 1995. The role of microcracking in shear-fracture propagation in granite. *J. Struct. Geol.*, 17, 95-114.
- Nordtest Standard NT Build 361, 1991.
- Pomonis P., Rigopoulos I., Tsikouras B. & Hatzipanagiotou K. 2007. Relationships between petrographic and physico-mechanical properties of basic igneous rocks from the Pindos ophiolitic complex, NW Greece. *Proc. 11th Congress Geol. Soc. Greece, XXXVII, Athens*, 947-958.
- Räsänen M. 2004. Relationships between texture and mechanical properties of hybrid rocks from the Jaal-litti complex, southeastern Finland. *Eng. Geol.*, 74, 197-211.
- Ramana Y.V., Gogte B.S. & Sarma K.V.L.N.S. 1986. Physical properties of Indus ophiolites from Kashmir Himalaya. *Phys. Earth Planet. Int.*, 43, 104-122.
- Rao M.V.M.S. & Ramana Y.V. 1992. A study of progressive failure of rock under cyclic loading by ultrasonic and AE monitoring techniques. *Rock Mech. Rock Eng.*, 237-251.
- Rigopoulos I., Tsikouras B., Pomonis P. & Hatzipanagiotou K. 2010. The influence of alteration on the engineering properties of dolerites: The examples from the Pindos and Vourinos ophiolites (northern Greece). *Int. J. Rock Mech. & Min. Sci.*, 47, 69-80.
- Rigopoulos I., Tsikouras B., Pomonis P. & Hatzipanagiotou K. 2011. Microcracks in ultrabasic rocks under uniaxial compressive stress. *Eng. Geol.*, 117 (1-2), 104-113.
- Schild M., Siegesmund S., Vollbrecht A. & Mazurek M. 2001. Characterization of granite matrix porosity and pore-space geometry by in situ and laboratory methods. *Geophys. J. Int.*, 146, 111-125.
- Shen B., Stephansson O., Einstien H. & Ghahreman B. 1995. Coalescence of fractures under shear stresses in experiments. *J. Geophys. Res.*, 100 (B4), 5975-5990.
- Tamrakar N.K., Yokota S. & Shrestha S.D. 2007. Relationships among mechanical, physical and petrographic properties of Siwalik sandstones, Central Nepal Sub-Himalayas. *Eng. Geol.*, 90, 105-123.

Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Τιμητική έκδοση στη μνήμη του ομότιμου καθηγητή Κ. Σολδάτου	Ειδικός τόμος 101	111-118	Θεσσαλονίκη 2012
--	----------------------	---------	---------------------

ΡΑΔΙΟΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ K/Ar ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΧΡΟΝΟΜΕΤΡΙΑ ΤΟΥ ΝΟΤΙΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΤΟΥ ΠΛΟΥΤΩΝΙΚΟΥ ΣΥΜΠΛΕΓΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΣΙΘΩΝΙΑΣ (ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ, Β. ΕΛΛΑΔΑ)

Ρωμανίδης Γ.¹, Χριστοφίδης Γ.¹, Κορωναίος Α.¹, Pecskey Z.² και Σολδάτος Τ.¹

¹ Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη,

² Institute of Nuclear Research of Hungarian Academy of sciences (ATOMIKI), P.O. Box 51, Bemter 18/c, H-4026 Debrecen, Hungary, Pecskey@namafia.atomiki.hu

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελετάται το νότιο τμήμα του πλουτωνικού συμπλέγματος της Σιθωνίας (SPC) Χαλκιδικής (Β. Ελλάδα). Επεξεργάστηκαν 27 δείγματα και διαχωρίστηκαν τα ορυκτά βιοτίτης, κεροσίλβη και Κ-ούχος άστριος, τα οποία αναλύθηκαν με τη μέθοδο K/Ar. Τα δείγματα αυτά πάρθηκαν από τους εξής πετρογραφικούς τύπους: α) Βιοιτικό γρανοδιορίτη (BGD), β) Κεροσιλβικό-βιοιτικό γρανοδιορίτη (HBGD) και γ) Κεροσιλβικό-βιοιτικό τοναλίτη (HBTON). Τα αποτελέσματα των ραδιοχρονολογήσεων συγκρίθηκαν με προϋπάρχουσες μετρήσεις και εξήχθησαν τα εξής συμπεράσματα για τη θερμική του εξέλιξη: 1) ο μέσος ρυθμός ψύξης του SPC υπολογίζεται σε $\Delta^{\circ}\text{C}/\Delta t=40,1^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$ και 2) ο SPC κατά τη διάρκεια ψύξης του δεν αποτέλεσε ένα ενιαίο κλειστό σύστημα και υπέστη πιθανότατα τρία διαδοχικά θερμικά γεγονότα: α) το πρώτο μετά την τοποθέτηση του HBGD (~46 Ma) οφειλόμενο στην τοποθέτηση του λευκογρανίτη LG στα βόρεια, β) το δεύτερο οφείλεται στην τοποθέτηση του BGD και συνέβη στα 42 Ma και γ) το τρίτο θερμικό γεγονός που φαίνεται να είναι δευτερεύουσας σημασίας, και δεν μπορεί να είναι μικρότερο σε ηλικία από τη μικρότερη υπολογισμένη ηλικία των 36 Ma.

ABSTRACT

K/Ar DATING AND THERMOCHRONOLOGY OF THE SOUTH SITHONIA PLUTONIC COMPLEX (CHALKIDIKI, GREECE).

Romanidis G.¹, Christofides G.¹, Koroneos A.¹, Pecskey Z.² and Soldatos T.¹

¹ Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24, Thessaloniki, Greece.

² Institute of Nuclear Research of Hungarian Academy of sciences (ATOMIKI), P.O.Box 51, Bem ter 18/c, H-4026 Debrecen, Hungary, Pecskey@namafia.atomiki.hu

The southern part of the Sithonia plutonic complex (SPC) in Chalkidiki (N. Greece) is investigated in the light of new K/Ar data. 27 samples, taken from the hornblende-biotite granodiorite (HBGD), the hornblende-biotite tonalite (HBTON) and the biotite granodiorite (BGD) were used. Their mineral constituents (biotite, hornblende and K-feldspar) were dated with the K/Ar method. The radiometric results of the present study were compared with existing data and the following conclusions were inferred concerning the thermal history of this part of SPC: 1) the mean cooling rate of SPC is estimated to be $\Delta^{\circ}\text{C}/\Delta t=40.1^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$ and 2) SPC, during its cooling, was not a closed system and suffered probably three successive thermal events: a) the first after the emplacement of the HBGD (~46 Ma) caused by the intrusion of the leucogranite LG to the north, b) the second caused by the intrusion of the BGD at 42 Ma and c) the third, of secondary importance, which cannot be younger than the younger age obtained (36 Ma).

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το πλουτωνικό σύμπλεγμα της Σιθωνίας (SPC) Χαλκιδικής (Β. Ελλάδα) υπήρξε αντικείμενο μελέτης, κυρίως πετρολογικής και γεωχημικής, πολλών ερευνητών (Christofides et al. 2007 και εκεί αναφορές). Παρόλο που οι διάφορες μελέτες περιείχαν και την ηλικία του SPC δεν αναφέρονται στη θερμοχρονομετρία του. Η τελευταία μελετήθηκε στα πλαίσια δύο διατριβών ειδίκευσης (Πιπερά, 2008, Ρωμανίδης 2009). Αντικείμενός στόχος της συγκεκριμένης μελέτης, που αποτελεί τμήμα της διατριβής ειδίκευσης του πρώτου συγγραφέα, είναι η ραδιοχρονολόγηση, με τη μέθοδο K/Ar των ορυκτών βιοτίτη, κεροσίλβης και Κ-ούχου αστρί-

ου, των πετρωμάτων του νοτίου τμήματος του πλουτωνικού συμπλέγματος της Σιθωνίας, η σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα αποτελέσματα προηγούμενων μετρήσεων (Rb-Sr: Christofides et al. 1990, Ar/Ar: De Wet et al. 1989 και U/Pb: Alagna et al. 2008, Πιπερά 2008) και η εξαγωγή συμπερασμάτων για τη θερμική εξέλιξη του πλουτωνικού συμπλέγματος και ιδιαίτερα του νοτίου τμήματός του.

Η εργασία αφιερώνεται στον αείμνηστο καθηγητή Κωνσταντίνο Σολδάτο, Διευθυντή επί σειρά ετών του Εργαστηρίου Ορυκτολογίας-Πετρολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσ-

σαλονίκης, ο οποίος, σε συνεργασία με τον αείμνηστο Ηλία Σαπουντζή, υπήρξε ένας από τους πρώτους ερευνητές που μελέτησαν τα πετρώματα του πλουτωνίου της Σιθωνίας.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Το SPC συνιστά τμήμα του Τριτογενούς μαγματισμού που χαρακτηρίζει τη Β. Ελλάδα (Christofides et al. 1990, Christofides et al. 1998, Pe-Piper & Piper 2002, Perugini et al. 2003, Christofides et al. 2007). Συνολικά το πλουτωνικό σύμπλεγμα της Σιθωνίας καταλαμβάνει έκταση περίπου 350 Km² και η μελετηθείσα περιοχή περίπου τη μισή έκταση, καλύπτοντας τη μεγαλύτερη επιφάνεια της ομώνυμης χερσονήσου (Σχ. 1). Διεισδύει σε πετρώματα της Περιροδοπικής ζώνης τα οποία εμφανίζονται στο μεγαλύτερο μέρος της χερσονήσου και σε μικρότερη έκταση της Σερβομακεδονικής μάζας, που απαντώνται στο ανατολικό της άκρο.

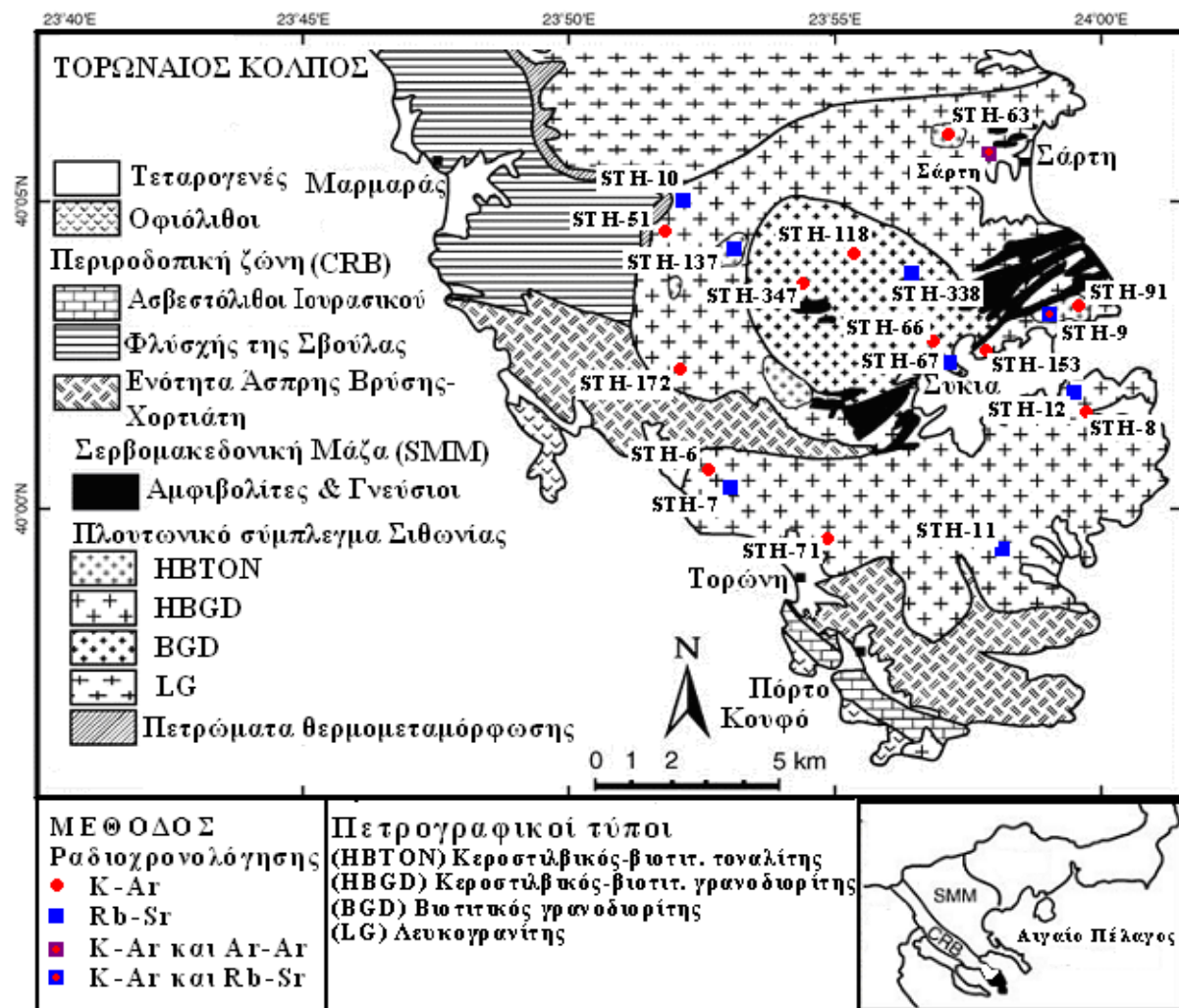
Το νότιο τμήμα του SPC αποτελείται κυρίως από βιοιτικό-κεροσιλικό γρανοδιωρίτη (HBGD) στον οποίο διεισδύει ένας πιο λεπτόκοκκος βιοιτικός γρανοδιωρίτης (BGD). Στον HBGD απαντώνται τοναλινικές συστάσεις πετρώματα (HBTON) υπό μορφή μικρών εμφανίσεων. Στους παραπάνω τύπους βρίσκονται μι-

κρόκκα μαγματικά εγκλείσματα (MME). Το βόρειο τμήμα καλύπτεται από διμαρμαρυγικό γρανίτη (TMG) και το κεντρικό από λευκογρανίτη (LG) ο οποίος κατά περιοχές εμφανίζεται πορφυροειδής (PLG). Ο LG διεισδύει στον HBGD. Απλικτικές και πηγματικές φλέβες διεισδύουν τόσο στο SPC όσο και στα περιβάλλοντα πετρώματα.

Η διείσδυση του SPC έχει επηρεαστεί από μια νεώτερη τεκτονική δραστηριότητα που έλαβε χώρα πιθανότατα κατά το Α. Ηώκαινο/Ολιγόκαινο (Sakellariou, 1989). Το σύμπλεγμα χαρακτηρίζεται κατά θέσεις από σχιστότητα η οποία είναι πιο έντονη στις επαφές του με τα περιβάλλοντα πετρώματα και η οποία αποδίδεται τόσο σε τεκτονικά όσο και σε μαγματικά αίτια (De Wet et al., 1989; D' Amico et al., 1990, Tranos et al., 1999). Στις επαφές του με πετρώματα της Περιροδοπικής ζώνης παρατηρούνται φαινόμενα θερμομεταμόρφωσης.

Ραδιοχρονολογήσεις με Rb/Sr (De Wet et al., 1989; Christofides et al., 1990) και με U/Pb σε ζιρκόνιο (Alagna et al. 2008) δίνουν ηλικία περίπου 50 Ma (Ηώκαινο) για το SPC.

Με βάση διακριτικά διαγράμματα οι Christofides et al. (2001) πρότειναν ένα πριν την κατάδυση γεωτεκτονικό περιβάλλον τοποθέτησης του πλουτωνίου.



Σχήμα 1. Τροποποιημένος πετρογραφικός χάρτης της Σιθωνίας κατά Christofides et al. (2007) στον οποίο αποτυπώνονται όλα τα σημεία δειγματοληψίας.

3 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ - ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ

Το SPC μελετήθηκε λεπτομερώς από τους Soldatos & Sapountzis (1975), Σαπουντζής et al. (1976), Σολδάτος et al. (1976), Christofides et al. (1990), De Wet (1989), D'Amico et al. (1990), Christofides et al. (1998), Perugini et al. (2003) και Christofides et al. (2007).

Ο HBGD είναι μεσόκοκκο πέτρωμα με κύρια ορυκτά συστατικά βιοτίτη, κεροσίλβη, Κ-άστριο, ζωνώδες πλαγιόκλαστο και χαλαζία. Ο BGD καταλαμβάνει τον πυρήνα του HBGD διεισδύοντας σ' αυτόν. Είναι μεσόκοκκος συνήθως, πιο λεπτομερής και πιο ανοικτόχρωμος από τον HBGD. Έχει την ίδια ορυκτολογική σύσταση με τον HBGD χωρίς την παρουσία της κεροσίλβης. Ο HBTON απαντάται ως νησίδες στον HBGD στον οποίο σταδιακά μεταβαίνει. Είναι ελαφρώς πιο σκουρόχρωμος από τον HBGD με ορυκτολογία αντίστοιχη με αυτόν και συνήθως υπερτερεί ο βιοτίτης της κεροσίλβης. Οι απλίτες και πηγματίτες αποτελούνται κυρίως από χαλαζία, Κ-άστριους, πλαγιόκλαστα και μοσχοβίτη και, δευτερευόντως, από βιοτίτη και γρανάτη. Τα MME εμφανίζονται αποστρογγυλεμένα ή ελλειψοειδή, σκουρόχρωμα και μικροκοκκώδη και συνήθως έχουν την ίδια ορυκτολογική σύσταση με το πέτρωμα στο οποίο εγκλείονται.

Ο βιοτίτης είναι το πιο διαδεδομένο φεμικό συστατικό του νοτίου τμήματος του πλουτωνικού συμπλέγματος της Σιθωνίας. Συναντάται με κεροσίλβη στον HBTON, στον HBGD και στα MME. Είναι χρώματος καστανοπράσινου ως ελαιοπράσινου και χαρακτηρίζεται από υψηλότερο λόγο Mg/Fe σε σχέση με τον βιοτίτη των LG και TMG (Christofides et al. 1998). Η κεροσίλβη αποτελεί το δεύτερο σε συχνότητα φεμικό ορυκτό στους HBGD, HBTON και MME. Ο λόγος $Mg/(Mg+Fe^{2+})$ κυμαίνεται από 0,52 μέχρι 0,63. Συναντάται σε υπιδιόμορφους έως αλλοτριόμορφους επιμήκεις κρυστάλλους μαζί με βιοτίτη. Τα πλαγιόκλαστα υπάρχουν σ' όλους τους πετρογραφικούς τύπους και παρουσιάζουν κανονική, ανάστροφη ή επανάστροφη ζώνωση. Το πλαγιόκλαστο έχει σύσταση $An_{51}-An_{12}$ στα MME, $An_{46}-An_{14}$ στον HBTON και $An_{30}-An_{22}$ στον HBGD. Ο Κ-άστριος, μερικώς περθιτωμένος, εμφανίζεται σε υπιδιόμορφους έως αλλοτριόμορφους κρυστάλλους με σύσταση $Or_{84}-Or_{96}$. Περισσότερες πληροφορίες για τη χημική σύσταση των ορυκτών συστατικών του SPC αναφέρονται στους Christofides et al. (1998).

4 ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ, ΓΕΝΕΣΗ ΚΑΙ ΕΞΕΛΙΞΗ

Τα πετρώματα του SPC ανήκουν στην ασβεσταλκαλική σειρά με λόγο Na_2/K_2O έως και 3,2 και παρουσιάζουν μεταργιλικό χαρακτήρα σύμφωνα με το δείκτη $ASI=Al_2O_3/(CaO+Na_2O+K_2O)$ που κυμαίνεται από 0,90 έως 1,16 για τους HBGD, BGD και HBTON, σύμφωνα με τους Christofides et al. (2007). Σε γενικές γραμμές τα κύρια στοιχεία παρουσιάζουν τυπικές τάσεις μεταβολής για ασβεσταλκαλικά πετρώματα. Χαρακτηριστικό γνώρισμα των πετρωμάτων του SPC είναι ότι διαχωρίζονται σε δύο ομάδες, μια «όξινη» αποτελούμενη από τους TMG και LG (βόρειο τμήμα) και μια «βασική» που περιλαμβάνει τους γρανοδιόριτες (HBGD, BGD), τον HBTON και τα MME. Οι δύο αυτές

ομάδες διαχωρίζονται σαφώς σε πολλά διαγράμματα μεταβολής δείχνοντας έτσι ότι αποκλείεται μια απ' ευθείας γένεση της μιας από την άλλη.

Σύμφωνα με τους Christofides et al. (2007) δύο είναι τα μάγμα που είχαν κυρίαρχο λόγο στη γένεση του πλουτωνίτη. Ένα βασικό μάγμα, μανδυακής προέλευσης με λαμπροφυρική σύσταση, υποεδρευόμενο ενός κατώτερου φλοιού αμφιβολιτικής - βασαλτικής σύστασης και ένα όξινο φλοιϊκής προέλευσης. Το βασικό μάγμα προκάλεσε μερική τήξη του φλοιού, δημιουργώντας το όξινο μάγμα σύστασης TMG. Το κατώτερο τμήμα του TMG μάγματος, στην επαφή του με το βασικότερο μάγμα, τροποποιήθηκε με διαδικασίες μεταφοράς και διάχυσης δημιουργώντας ένα όξινο μάγμα που έδωσε τον LG. Το μάγμα σύστασης αντίστοιχης του TMG μετανάστευσε πριν περίπου 50 Ma στα 15 Km, όπου και στερεοποιήθηκε και έδωσε το βορειότερο τμήμα του πλουτωνικού συμπλέγματος της Σιθωνίας.

Η βασική ομάδα του πλουτωνικού συμπλέγματος δημιουργήθηκε με τη διαδικασία κλασματικής κρυστάλλωσης και μίξης (MFC) μεταξύ του βασικού μάγματος και του LG σε δύο στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο η κλασματική κρυστάλλωση κυριάρχησε δημιουργώντας στην αρχή MME μεγαλύτερα σε μέγεθος και λιγότερο διαφοροποιημένα (μονζονιτικά MME) και στη συνέχεια μικρότερα και περισσότερο διαφοροποιημένα (τοναλικά MME). Κατά το δεύτερο στάδιο αυξήθηκε ο ρόλος της μίξης σε σχέση με την κλασματική κρυστάλλωση δίνοντας γένεση σε πετρώματα υβριδικά με συστατικό εύρος HBTON, HBGD και BGD.

Με βάση τα στοιχεία υπαίθρου μετά την τοποθέτηση του TMG γίνεται η τοποθέτηση του HBGD και του HBTON και ακολουθεί ο LG. Στη συνέχεια διεισδύει ο BGD. Το τελευταίο μαγματικό συμβάν έδωσε τους απλίτες και πηγματίτες.

5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΡΑΔΙΟΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗΣ ΟΡΥΚΤΩΝ ΑΠΟ ΤΟΥΣ ΓΡΑΝΟΔΙΟΡΙΤΕΣ ΚΑΙ ΤΟΝΑΛΙΤΕΣ

Στην παρούσα μελέτη έγιναν συνολικά 27 χρονολογήσεις σε δείγματα των HBGD, BGD και HBTON. Οι θέσεις δειγματοληψίας αποτυπώνονται στο σχήμα 1 μαζί με αυτές προγενεστέρων χρονολογήσεων με άλλες μεθόδους (Rb/Sr, Ar/Ar). Σ' όλα τα δείγματα χρονολογήθηκε ο βιοτίτης (Bt) και ο Κ-άστριος (Kf), ενώ στα δείγματα του HBTON STH-63, 91 και 9 και η κεροσίλβη (Hb).

Οι αναλύσεις K/Ar έγιναν στο Ινστιτούτο ATOMKI ακολουθώντας τη μεθοδολογία που περιγράφεται παρακάτω. Για τον προσδιορισμό του K, περίπου 0,05g δείγματος κονιοποιείται λεπτομερώς και στη συνέχεια διαλύεται σε οξέα (HF , H_2SO_4 , $HClO_4$) και τελικά σε διάλυμα HCl συγκέντρωσης 0,2M. Το K προσδιορίστηκε με φλογοφωτόμετρο τύπου Corning 480 Flame Photometer που χρησιμοποιεί ρυθμιστή Na και εσωτερική σταθερά Li. Οι διεργαστηριακές σταθερές που χρησιμοποιήθηκαν για την επαλήθευση των μετρήσεων είναι οι Asia 1/65, LP-6, HD-B1 και GL-O.

Πίνακας 1. Αποτελέσματα χρονολόγησης K/Ar σε βιοτίτη, κεροσίλβη και K-ούχο άστριο.

Πετρογρ. Τύπος	Δείγμα	Ορυκτό	K (%)	⁴⁰ Ar _{rad} cm ³ /g	⁴⁰ Ar _{rad} (%)	Ηλικία (Ma)	±	⁴⁰ Ar _{atm} (%)	⁴⁰ Ar _{atm} cm ³ /g	³⁶ Ar cm ³ /g	⁴⁰ Ar _{total} cm ³ /g	⁴⁰ K/ ³⁶ Ar	⁴⁰ Ar _{total} / ³⁶ Ar
BGD	STH-66	Βιοτίτης	7,55	1,318E-05	90,8	44,36	1,34	9,2	1,21256E-06	4,10342E-09	1,439E-05	1,337E+06	3,507E+03
	STH-66	K-άστριο	10,45	1,484E-05	89,9	36,17	1,10	10,1	1,49884E-06	5,07222E-09	1,634E-05	1,497E+06	3,221E+03
	STH-347	Βιοτίτης	7,47	1,261E-05	85,9	42,91	1,31	14,1	1,77801E-06	6,01695E-09	1,439E-05	9,023E+05	2,391E+03
	STH-347	K-άστριο	9,91	1,501E-05	91,0	38,54	1,17	9,0	1,3509E-06	4,57157E-09	1,636E-05	1,575E+06	3,579E+03
	STH-118	Βιοτίτης	7,42	1,262E-05	89,8	43,23	1,31	10,2	1,28724E-06	4,35614E-09	1,391E-05	1,238E+06	3,193E+03
	STH-118	K-άστριο	10,72	1,594E-05	77,5	37,85	1,18	22,5	3,5865E-06	1,21371E-08	1,953E-05	6,419E+05	1,609E+03
HBGD	STH-153	Βιοτίτης	7,81	1,266E-05	86,5	41,23	1,26	13,5	1,7091E-06	5,78376E-09	1,437E-05	9,814E+05	2,484E+03
	STH-153	K-άστριο	11,44	1,738E-05	80,9	38,66	1,19	19,1	3,31958E-06	1,12338E-08	2,070E-05	7,401E+05	1,843E+03
	STH-172	Βιοτίτης	7,92	1,437E-05	88,7	46,08	1,40	11,3	1,62381E-06	5,49513E-09	1,599E-05	1,048E+06	2,911E+03
	STH-172	K-άστριο	10,79	1,795E-05	89,4	42,29	1,28	10,6	1,9027E-06	6,43892E-09	1,985E-05	1,218E+06	3,083E+03
	STH-8	Βιοτίτης	7,51	1,250E-05	87,8	42,33	1,29	12,2	0,000001525	5,16074E-09	1,403E-05	1,058E+06	2,718E+03
	STH-8	K-άστριο	11,43	1,745E-05	91,5	38,86	1,18	8,5	1,48325E-06	5,01946E-09	1,893E-05	1,655E+06	3,772E+03
	STH-6	Βιοτίτης	8,47	1,395E-05	93,9	41,88	1,26	6,1	8,5095E-07	2,8797E-09	1,480E-05	2,138E+06	5,140E+03
	STH-6	K-άστριο	11,06	1,733E-05	92,3	39,86	1,21	7,7	1,33441E-06	4,51577E-09	1,866E-05	1,780E+06	4,133E+03
	STH-71	Βιοτίτης	7,49	1,759E-05	91,4	*59,43	1,80	8,6	1,51274E-06	5,11926E-09	1,910E-05	1,063E+06	3,732E+03
	STH-71	K-άστριο	12,09	1,941E-05	89,3	40,82	1,23	10,7	2,07687E-06	7,02832E-09	2,149E-05	1,250E+06	3,057E+03
	STH-51	Βιοτίτης	7,20	1,240E-05	40,7	41,00	1,60	59,3	7,3532E-06	2,48839E-08	1,975E-05	2,103E+05	7,938E+02
	STH-51	K-άστριο	11,92	1,849E-05	81,4	39,49	1,22	18,6	3,43914E-06	1,16384E-08	2,193E-05	7,444E+05	1,884E+03
HBTON	STH-63	Βιοτίτης	7,68	1,217E-05	67,8	40,32	1,30	32,2	3,91874E-06	1,32614E-08	1,609E-05	4,209E+05	1,213E+03
	STH-63	Κεροσίλβη	0,99	1,737E-06	80,7	44,58	1,30	19,3	3,35241E-07	1,13449E-09	2,072E-06	6,342E+05	1,827E+03
	STH-63	K-άστριο	7,96	1,162E-05	93,4	37,16	1,10	6,6	7,6692E-07	2,59533E-09	1,239E-05	2,229E+06	4,773E+03
	STH-91	Βιοτίτης	6,80	1,240E-05	50,4	42,05	1,51	49,6	6,1504E-06	2,08135E-08	1,855E-05	2,374E+05	8,913E+02
	STH-91	Κεροσίλβη	0,90	1,760E-06	83,1	49,62	1,40	16,9	2,9744E-07	1,00657E-09	2,057E-06	6,498E+05	2,044E+03
	STH-91	K-άστριο	*2,02	2,959E-06	82,3	37,30	1,15	17,7	5,23743E-07	1,7724E-09	3,483E-06	8,283E+05	1,965E+03
	STH-9	Βιοτίτης	5,94	9,617E-06	86,5	41,18	1,26	13,5	1,2983E-06	4,3936E-09	1,092E-05	9,826E+05	2,484E+03
	STH-9	K-άστριο	10,40	1,589E-05	84,3	38,89	1,19	15,7	2,49473E-06	8,4424E-09	1,838E-05	8,953E+05	2,178E+03
	STH-9	Κεροσίλβη	0,91	1,723E-06	58,6	48,06	1,62	41,4	7,13322E-07	2,414E-09	2,436E-06	2,740E+05	1,009E+03

*Μη ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Το Ar εξάγεται από τα δείγματα με τήξη σε χωνευτήρια Mo τα οποία προθερμαίνονται σε σύστημα κενού ανοξείδωτου ατσάλιου. Προστίθεται ^{38}Ar από σιφώνιο του συστήματος και στη συνέχεια καθαρίζονται τα πρόσμικτα αέρια με χρήση Ti και SAES getter (υλικά απορρόφησης αερίων σε κενό) καθώς και παγίδων υγρού αζώτου. Το καθαρισμένο Ar μεταβιβάζεται αμέσως σε φασματογράφο μάζας όπου μετρώνται οι λόγοι του Ar σε στατική κατάσταση με χρήση μαγνητικού ακτινικού τομέα 15cm ο οποίος κατασκευάστηκε στο Debrecen.

Τα αποτελέσματα χρονολόγησης K/Ar παρουσιάζονται στον πίνακα 1. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται, η περιεκτικότητα αργού ραδιογενούς προέλευσης ($^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$), ατμοσφαιρικού αργού ($^{40}\text{Ar}_{\text{atm}}$), ^{36}Ar και το συνολικό αργό ($^{40}\text{Ar}_{\text{total}}$) σε cm^3/g δείγματος υπό STP συνθήκες (Standard Temperature Pressure, $T=273\text{K}$, $P=1\text{atm}$).

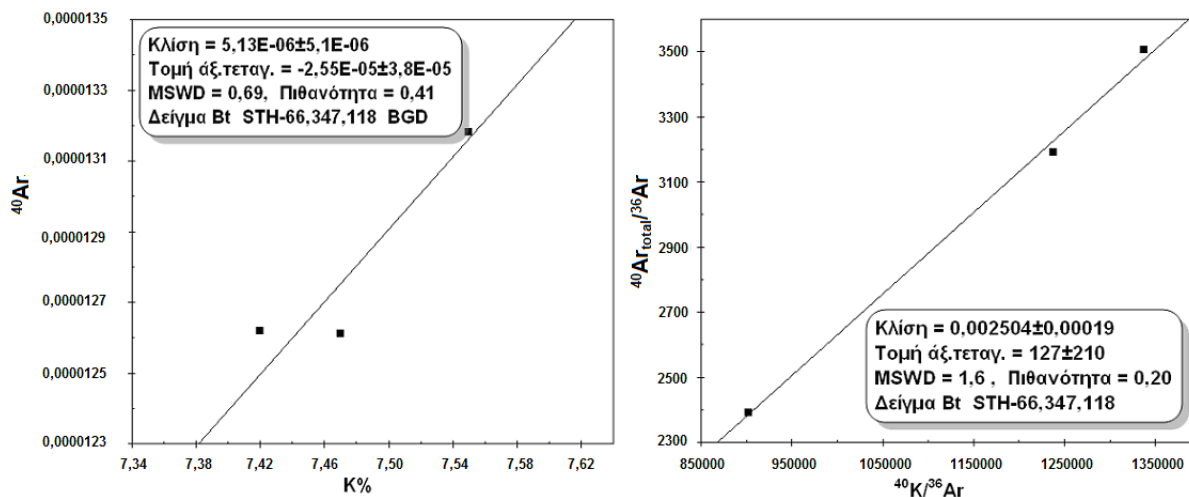
Από τα αποτελέσματα του πίνακα 1 συμπεραίνεται ότι: τα δείγματα βιοτίτη του BGD, έδωσαν αξιόπιστα αποτελέσματα, ως προς την % περιεκτικότητα σε K και $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$. Στον HBGD το δείγμα STH-71 δίνει ηλικία πολύ μεγαλύτερη του μέσου όρου ηλικιών παρόλο που η περιεκτικότητα K% είναι παρόμοια με αυτές που δίνονται από τους Christofides et al. (1998). Για το λόγο αυτό τα αποτελέσματα από το βιοτίτη δεν θεωρούνται ικανοποιητικά. Στο δείγμα STH-91 (HBTON) δεν θεωρούνται αξιόπιστα τα αποτελέσματα του βιοτίτη και του K-αστρίου διότι στο βιοτίτη το ποσοστό του ραδιογενούς Αργού (% $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$) είναι χαμηλό ενώ ο K-άστριος εμφανίζει πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε K% (πιθανή μόλυνση δείγματος με πλαγιόκλαστο).

μπεράνουμε αν πράγματι το σύστημα (ορυκτό) παρέμεινε κλειστό ή όχι, και εάν έχει λάβει χώρα κάποιο θερμικό γεγονός από την κρυστάλλωση του ορυκτού έως και σήμερα.

Διάγραμμα $^{40}\text{Ar}_{\text{total}}/^{36}\text{Ar}$ συναρτήσει του $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$. Στην περίπτωση αυτή, η τομή της ισόχρονης με τον άξονα των τεταγμένων θα αντιστοιχεί στην ισοτοπική αναλογία του $^{40}\text{Ar}_{\text{atm}}/^{36}\text{Ar}=295\pm 0,5$ στην ατμόσφαιρα. Από την κλίση αυτής της ισόχρονης υπολογίζουμε την ηλικία του δείγματος, αν το σύστημα παρέμεινε κλειστό απ' τη δημιουργία του και μετά, ή την ηλικία του τελευταίου γεωλογικού γεγονότος, που προκάλεσε ολική απώλεια του ραδιογενούς προέλευσης αργού.

Η πιθανότητα, ανάλογα με τον αριθμό των δειγμάτων και την επαναληψιμότητα, μία ευθεία ν' αποτελεί ισόχρονη ελέγχεται με τη χρήση του δείκτη MSWD (Mean Square of Weighted Deviates).

BGD. Καμιά ισόχρονη βιοτίτη-K-αστρίου ανά δείγμα δεν μπορεί να κατασκευαστεί. Οι ηλικίες των βιοτιτών κυμαίνονται από 42,9 έως 44,4 Ma (Πίν. 1). Οι ηλικίες αυτές είναι κοντά στις ηλικίες ($39,3\pm 1,2 - 42,2\pm 1,3$ Ma) που βρέθηκαν από τους Christofides et al. (1990) με Rb/Sr (θερμοκρασία κλεισίματος με $\text{Rb/Sr}=300\pm 50$ °C). Από την ισόχρονη των βιοτιτών (πιθανότητα 20%) του BGD ($^{40}\text{Ar}_{\text{total}}/^{36}\text{Ar}$ συναρτήσει του $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$, Σχ. 2), υπολογίζεται η ηλικία της θερμοκρασίας κλεισίματός τους (310 ± 30 °C) σε $42,6\pm 3,2$ Ma. Οι ηλικίες των K-αστρίων κυμαίνονται από 36,2 έως 38,5 Ma ενώ δεν είναι δυνατόν να κατασκευαστούν ισόχρονες K-άστριου του BGD, όπως φαίνεται από τις τιμές του δείκτη MSWD, υποδηλώνοντας ένα διαταραγμένο σύστημα.



Σχήμα 2. Διαγράμματα ισόχρονης βιοτιτών BGD (Δείγματα STH-66, 347 και 118).

6 ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

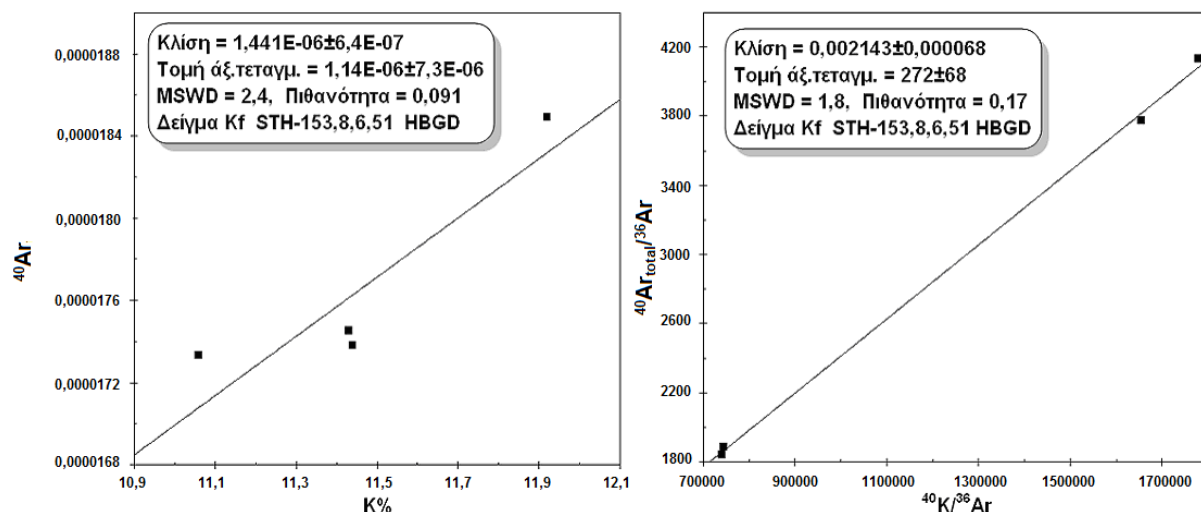
Τα διαγράμματα ισοχρόνων που χρησιμοποιήθηκαν, κατά Shafiqullah and Damon (1974), και με τη χρήση του προγράμματος Isoplot/Ex 3.66 (Ludwig 2008) είναι:

Διάγραμμα ραδιογενούς αργού ($^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$) συναρτήσει του K% . Το συγκεκριμένο διάγραμμα χρησιμοποιείται για δείγματα πετρωμάτων στα οποία υπολογίστηκε το ραδιογενές $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$ και το K% σε διάφορα ορυκτά. Η χρήση του κρίνεται απαραίτητη προκειμένου να συ-

HBGD. Και εδώ, καμιά ισόχρονη βιοτίτη-K-αστρίου ανά δείγμα δεν μπορεί να κατασκευαστεί. Οι ηλικίες των βιοτιτών κυμαίνονται από 41,2 έως 46,1 Ma (εξαιρώντας το δείγμα STH-71). Οι ηλικίες αυτές είναι κοντά στις ηλικίες ($43,1\pm 1,3 - 46,6\pm 1,4$ Ma) που βρέθηκαν από τους Christofides et al. (1990) με Rb/Sr. Αναφορικά με τη δυνατότητα κατασκευής ισόχρονης βιοτιτών πρέπει να αναφερθεί ότι δεν μπορεί να κατασκευαστεί κάποια από όλα τα δείγματα. Οι ηλικίες των K-αστρίων κυμαίνονται από 38,7 έως 42,3 Ma ενώ είναι δυνατόν να κατασκευαστεί ισόχρονη K-άστριου του

BGD, (πιθανότητα 17%, Σχ. 3) που δίνει ηλικία θερμοκρασίας κλεισίματος των Κ-αστρίων (150 ± 25 °C) $36,5 \pm 1,2$ Ma.

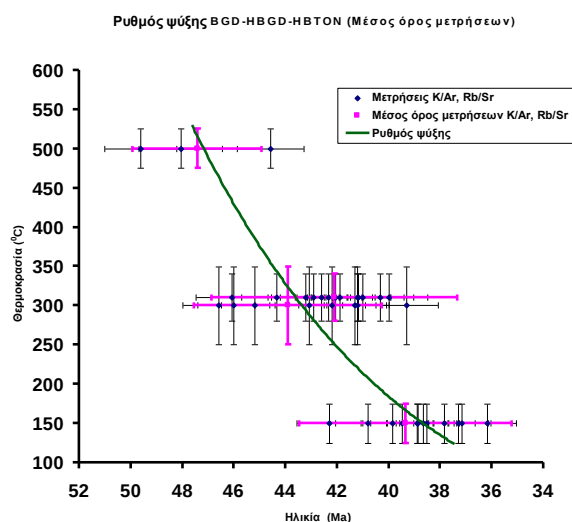
μπεράσματα προτείνεται για το SPC το εξής σενάριο: πρώτα τοποθετείται ο TMG (~50 Ma), ακολουθεί ο HBGD με τον HBTON (~45-50 Ma) και περίπου ταυτό-



Σχήμα 3. Διαγράμματα ισόχρονης Κ-ούχου άστριου HBGD (Δείγματα STH-153, 8, 6 και 51)

HBTON. Και εδώ, καμιά ισόχρονη κεροστίλβης - βιοτίτη - Κ-αστρίου ανά δείγμα δεν μπορεί να κατασκευαστεί. Οι ηλικίες των κεροστίλβων που είναι πολύ κοντά στην ηλικία διείσδυσης (θερμοκρασία κλεισίματος με $K/Ar=500 \pm 25$ °C) κυμαίνονται από 44,6 έως 49,6 Ma. Οι ηλικίες των βιοτίτων κυμαίνονται από 40,3 έως 41,2 Ma και είναι κοντά στις ηλικίες ($41,2 \pm 1,2$ – $41,3 \pm 1,2$ Ma) που βρέθηκαν από τους Christofides et al. (1990) με Rb/Sr. Οι ηλικίες των Κ-αστρίων κυμαίνονται από 37,2 έως 38,9 Ma

Για τη μελέτη της θερμικής εξέλιξης του νότιου τμήματος του πλουτωνίτη της Σιθωνίας χρησιμοποιήθηκε όπως φαίνεται στο σχήμα 4 διάγραμμα θερμοκρασίας κλεισίματος των ορυκτών Hb-Bt-Kf συναρτήσει του μέσου όρου των υπολογισμένων ηλικιών. Από το διάγραμμα αυτό ο μέσος ρυθμός ψύξης υπολογίζεται σε $\Delta^{\circ}C/\Delta t=40,1$ °C/Ma.



Σχήμα 4. Διάγραμμα ρυθμού ψύξης HBGD – HBTON – BGD

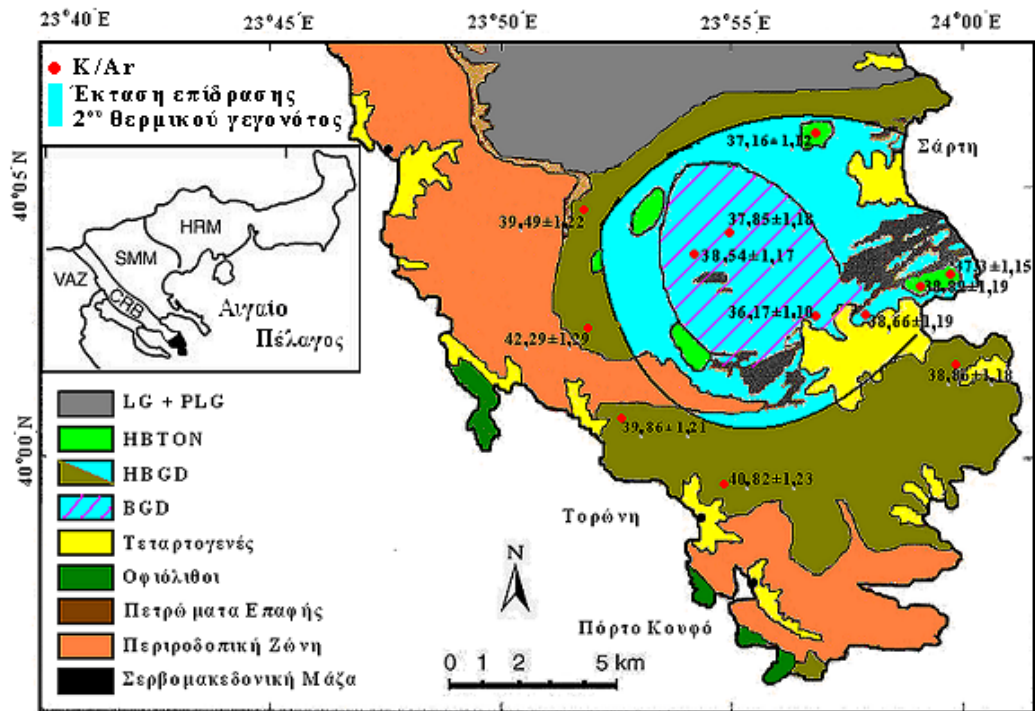
Με βάση δεδομένα γεωχρονολογήσεων (Christofides et al. 1990, Πιπερά 2008, παρούσα μελέτη), γεωλογικές παρατηρήσεις υπαίθρου και πετρολογικά συ-

χρονα ο LG (45-49) και τέλος ο BGD (42-43).

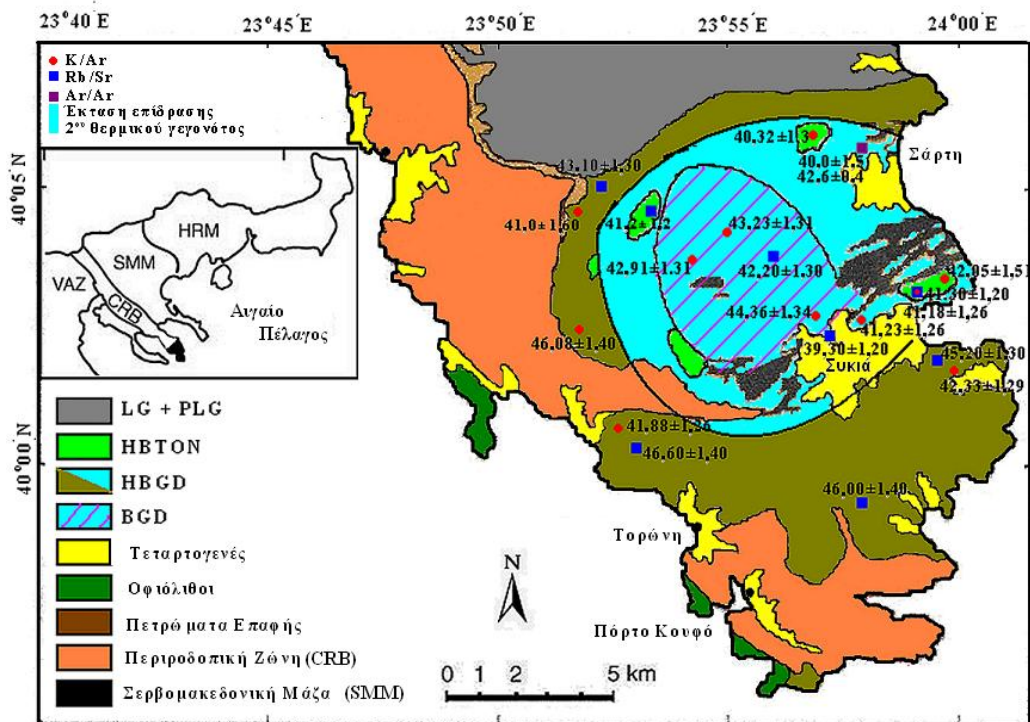
Η τοποθέτηση του LG είχε ως αποτέλεσμα τη θερμική διατάραξη, κυρίως στο βόρειο τμήμα του HBGD, του ισοτοπικού συστήματος K/Ar στο βιοτίτη και λιγότερο αυτό του Rb/Sr στο ίδιο ορυκτό. Αυτό υποστηρίζεται από τις μικρότερες ηλικίες που προσδιορίστηκαν με Rb/Sr, K/Ar και Ar/Ar σε βιοτίτες στο βόρειο τμήμα (43,1, 41,0, 40,3 και 40,0). Αναφορικά με τον BGD, συμπεραίνεται, με βάση προηγούμενες γεωχρονολογήσεις με Rb/Sr (Christofides et al. 1990) και τα παρόντα αποτελέσματα ότι α) ο πετρογραφικός αυτός τύπος ψύχθηκε με αργότερο ρυθμό από ότι οι άλλοι πετρογραφικοί τύποι και β) το ισοτοπικό σύστημα K/Ar στους Κ-αστρίους στο BGD διατηρήθηκε ανοικτό για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα τροφοδοτώντας έτσι ομοιογενώς τους βιοτίτες με ραδιογενές Ar, λόγω του αργού ρυθμού ψύξης και της απουσίας στη συνέχεια κάποιου θερμικού γεγονότος που ξεπέρασε τη θερμοκρασία κλεισίματος του συστήματος K/Ar των βιοτίτων.

Συμπερασματικά τα θερμικά γεγονότα που πιθανώς επηρέασαν τον SPC είναι:

- α) το πρώτο, μετά την τοποθέτηση του HBGD (στα 46 Ma), οφειλόμενο στην τοποθέτηση του LG στα βόρεια. Ο LG επηρέασε μόνο την περιοχή του HBGD που βρίσκεται σ' επαφή μαζί του. Η θερμοκρασία επίδρασης στον HBGD είναι κοντά στη θερμοκρασία κλεισίματος του ισοτοπικού συστήματος Rb/Sr για τον Bt ($T \approx 350$ °C), για το λόγο αυτό η επίδρασή του είναι μεγαλύτερη στους Bt για το ισοτοπικό σύστημα K/Ar.
- β) το δεύτερο θερμικό γεγονός (σχήματα 5 και 6) είναι αυτό που οφείλεται στην τοποθέτηση του BGD (στα 42 Ma), που είχε ως αποτέλεσμα τη θερμική επίδραση στους HBGD και HBTON. Οι υπολογισμένες μικρότερες ηλικίες των Κ-αστρίων για τον BGD υποδεικνύουν έναν αργότερο ρυθμό ψύξης έναντι του βόρειου τμήματος του. Ο HBTON, που βρίσκεται εντός του HBGD ο οποίος περιβάλλει το BGD, έχει επηρεαστεί προφανώς από την τοποθέτηση του BGD και



Σχήμα 5. Τροποποιημένος πετρογραφικός χάρτης της Σιθωνίας κατά Christofides et al. (2007) όπου αποτυπώνονται οι ηλικίες K-αστρίων με K/Ar και η έκταση επίδρασης του 2^{ου} θερμικού γεγονότος.



Σχήμα 6. Τροποποιημένος πετρογραφικός χάρτης της Σιθωνίας κατά Christofides et al. (2007) όπου αποτυπώνονται οι ηλικίες βιοτίτων με τη μέθοδο K/Ar και Rb/Sr και η έκταση επίδρασης του 2^{ου} θερμικού γεγονότος.

Γ) το τρίτο θερμικό γεγονός, έχει σχέση με το τελευταίο μαγματικό συμβάν που δημιούργησε τους απλίτες και πηγματίτες (Christofides et al. 2007, Πιπερά 2008). Το συμβάν αυτό δεν μπορεί να είναι μικρότερο σε ηλικία από τη μικρότερη υπολογισμένη ηλικία των 36,17 Ma (δείγμα STH-66). Η ηλικία αυτή συμφωνεί περίπου με την υπολογισμένη από την κλίση της ευθείας στο σχήμα 3 ($t(\text{Ma})=36,8\pm 1,2$).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Πιπερά Κ. 2008. Χρονολόγηση πετρογραφικών τύπων του πλουτωνίτη της Σιθωνίας με K-Ar σε ορυκτά. Διατριβή Ειδικεύσεως, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 103σ.
- Ρωμανίδης Γ. 2009. Ραδιοχρονολόγηση K/Ar (σε ορυκτά) και θερμοχρονομετρία του νότιου τμήματος του πλουτωνικού συμπλέγματος της Σιθωνίας (Χαλκιδική, Β. Ελλάδα) Διατριβή Ειδικεύσεως, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 88σ.

- Σαπουντζής Η., Σολδάτος Κ., Ελευθεριάδης Γ. & Χριστοφίδης Γ. 1976. Συμβολή εις την μελέτην του πλουτωνίου της Σιθωνίας. Πετρογραφικόν-Πετρογενετικόν μέρος. Γεωλ. Χρον. Ελλ. Χωρών, 28, 98-134.
- Σολδάτος Κ., Σαπουντζής Η., Χριστοφίδης Γ. & Ελευθεριάδης Γ. 1976. Συμβολή εις την μελέτην του πλουτωνίου της Σιθωνίας. Ορυκτολογία. Γεωλ. Χρον. Ελλ. Χωρών, 28, 62-98.
- Alagna, E.K., Petrelli M., Perugini D. & Poli G. 2008. Micro-analytical zircon and monazite U-Pb isotope dating by laser ablation-inductively coupled plasma-Quadrupole mass spectrometry. *Geost. and Geol. Resear.*, 32(1), 103-120.
- Christofides G., D' Amico C., Del Moro A., Eleftheriadis G. & Kyriakopoulos C. 1990. Rb/Sr geochronology and geochemical characters of the Sithonia plutonic complex (Greece). *Eur. J. Mineral.*, 2 (1), 79-87.
- Christofides, G., Eleftheriadis, G., Neiva, M.A., Vlahou, M. & Papadopoulou, L. 1998. Major and trace element geochemistry of micas and amphiboles of the Sithonia pluton (Chalkidiki, N. Greece): constraints on its evolution. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, XXXII/3, 231–240.
- Christofides G., Koroneos A., Soldatos T., Eleftheriadis G. & Kiliass 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.
- Christofides G., Perugini D., Koroneos A., Soldatos T., Poli G., Eleftheriadis G., Del Moro A. & Neiva A.M. 2007. Interplay between geochemistry and magma dynamics during magma interaction: An example from the Sithonia Plutonic Complex (NE Greece). *Lithos*, 95, 243–266
- D'Amico C., Christofides G., Eleftheriades G., Bargossi G.M., Campana R. & Soldatos T. 1990. The Sithonia Plutonic Complex (Chalkidiki, Greece). *Mineralogica et Petrographica Acta*, 33, 143–177.
- De Wet A.P., Miller J.A., Bickle M.A. & Chapman H.J. 1989. Geology and geochronology of the Arnea, Sithonia and Ouranopolis intrusions, Chalkidiki Peninsula, northern Greece. *Tectonophysics*, 161, 65-79.
- Ludwig R.K. 2008. A geochronological toolkit for Microsoft Office excel. Berkley Geochronology Center, Special Publication, 4.
- Pe-Piper G. & Piper D.J.W. 2002. The igneous rocks of Greece. The anatomy of an orogen. Gebruder Borntraeger-Berlin, Stuttgart, 573p.
- Perugini D., Poli G., Christofides G. & Eleftheriadis G., 2003. Magma mixing in the Sithonia Complex, Greece: evidence from mafic microgranular enclaves. *Mineralogy and Petrology*, 78, 173–200.
- Sakellariou D. 1989. Geologie des Serbomazedonischen Massivs in der Nordoestlichen Chalkidiki, N. Griechenland-Deformation und Metamorphose. Diss. Mainz. Univ., Geol. Monographs N. 2, Dept. of Geology, Univ. Athens, 177 pp.
- Shafiquallah M. & Damon E.P. 1974. Evaluation of K/Ar isochron methods. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 38, 1341-1358.
- Soldatos K. & Sapountzis S.E. 1975. Myrmekite of the Sithonia granodiorite. *Sci. Annals, Fac. Phys. & Mathem., Univ. Thessaloniki*, 15, 391-407.
- Tranos M.D., Kiliass A.A. & Mountrakis D.M. 1999. Geometry and kinematics of the Tertiary post-metamorphic Circum Rhodope Belt Thrust System (CRBTS), Northern Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 33, 5-16.

Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Τιμητική έκδοση στη μνήμη του ομότιμου καθηγητή Κ. Σολδάτου	Ειδικός τόμος 101	119-124	Θεσσαλονίκη 2012
--	----------------------	---------	---------------------

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ, ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΙΟΝΤΩΝ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΙΚΩΝ ΤΟΦΩΝ ΑΒΔΕΛΛΑΣ-ΜΕΤΑΞΑΔΩΝ (ΕΒΡΟΣ, ΕΛΛΑΣ)

Τζάμος Ε., Φιλιππίδης Α., Τσιραμπίδης Α., Παπαδόπουλος Α., Αποστολίδης Ν., Βούτα Σ., Καλαμπαλική Σ. και Παραγιός Ι.

Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 546 21 Θεσσαλονίκη, tzamos@geo.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι ζεολιθικοί τόφοι Αβδέλλας-Μεταξάδων του Νομού Έβρου κατά μέσο όρο αποτελούνται από: 53% κ.β. ζεόλιθο τύπου-HEU, 7% κ.β. σμεκτίτη, 4% κ.β. μαρμαρυγία, 16% κ.β. αστρίους, 12% κ.β. χριστοβαλίτη και 8% κ.β. χαλαζία. Η μέση χημική σύσταση αυτών των τόφων είναι: 72,3% κ.β. SiO₂, 0,1% κ.β. TiO₂, 11,8% κ.β. Al₂O₃, 1,2% κ.β. Fe₂O₃, 0,1% κ.β. MnO, 1,1% κ.β. MgO, 2,8% κ.β. CaO, 1,2% κ.β. Na₂O, 1,9% κ.β. K₂O και 7,8% κ.β. απώλεια πύρωσης. Οι εξεταζόμενοι ζεολιθικοί τόφοι παρουσιάζουν μέση ικανότητα ανταλλαγής ιόντων (δεσμευτική ικανότητα) 143 meq/100g, η οποία αποδίδεται κυρίως στο ζεόλιθο τύπου-HEU. Η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων συσχετίζεται θετικά: (α) με την περιεκτικότητα σε ζεόλιθο τύπου-HEU, (β) με τη συνολική περιεκτικότητα σε μικροπορώδη ορυκτά (ζεόλιθος + μαρμαρυγίας + σμεκτίτης), (γ) με την περιεκτικότητα σε CaO και (δ) με την απώλεια πύρωσης.

ABSTRACT

MINERALOGY, CHEMISTRY AND ION EXCHANGE CAPACITY OF THE AVDELLA-METAXADES (EVROS, GREECE) ZEOLITIC TUFFS

Tzamos E., Filippidis A., Tsirambides A., Papadopoulos A., Apostolidis N., Vouta S., Kalampaliki S. and Paragios I.

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

The zeolitic tuffs of Avdella-Metaxades area of Evros Prefecture (Greece) consist by average: 53 wt.% HEU-type zeolite, 7 wt.% smectite, 4 wt.% mica, 16 wt.% feldspars, 12 wt.% cristobalite and 8 wt.% quartz. The average chemical composition of these tuffs is: 72.3 wt.% SiO₂, 0.1 wt.% TiO₂, 11.8 wt.% Al₂O₃, 1.2 wt.% Fe₂O₃, 0.1 wt.% MnO, 1.1 wt.% MgO, 2.8 wt.% CaO, 1.2 wt.% Na₂O, 1.9 wt.% K₂O and 7.8 wt.% loss of ignition. The studied zeolitic tuffs show an average ion exchange capacity (uptake ability) of 143 meq/100g, which is mainly attributed to the HEU-type zeolite. The ion exchange capacity is positively correlated with: (a) the HEU-type zeolite content, (b) the total microporous minerals (zeolite + mica + smectite) content, (c) the CaO content and (d) the loss of ignition.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε υδατικά περιβάλλοντα, μικροπορώδη ορυκτά όπως ζεόλιθοι και αργιλικά ορυκτά εμφανίζουν φαινόμενα δέσμευσης ιόντων. Οι διάφορες διεργασίες δέσμευσης ιόντων με τη χρήση ορυκτών ή πετρωμάτων μπορούν να αποδοθούν σε διεργασίες απορρόφησης (absorption), προσρόφησης (adsorption) και επιφανειακής επικάλυψης (surface precipitation). Στα μικροπορώδη ορυκτά (π.χ. ζεόλιθοι και αργιλικά ορυκτά) η απορρόφηση γίνεται κυρίως με ιοντοανταλλαγή (e.g., Misaelides et al. 1995, Filippidis et al. 1996, Charistos et al. 1997, Godelitsas et al. 1999, 2001, 2003, Colella & Mumpton 2000, Bish & Ming 2001, Filippidis & Kantiranis 2007). Ο ζεόλιθος τύπου-HEU, περιέχει μικρο-πόρους σε πλέγμα 10-μελών και 8-μελών δακτυλίων διαστάσεων 7,5×3,1Å, 4,6×3,6Å και 4,7×2,8Å (Baerlocher et al. 2001). Η υψηλή δεσμευτική ικανότητα των ζεόλιθων τύπου-HEU, αποτελεί τη βασική αιτία χρήσης των τόφων που περιέχουν αυτόν τον τύπο ζεόλιθου, σε πολυάριθμες και πολύμορφες περιβαλ-

λοντικές, βιομηχανικές, γεωργικές, κτηνοτροφικές και υδατικές εφαρμογές (e.g., Tsitsishvili et al. 1992, Haidouti 1997, Tserveni-Gousi et al. 1997, Colella & Mumpton 2000, Bish & Ming 2001, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, Φιλιππίδης 2007, Filippidis 2008, 2010, Filippidis et al. 2008).

Δείγματα ζεολιθικών τόφων από διαφορετικά σημεία της περιοχής Γουρουνόρεμα (Αποστολίδης 2010, Τζάμος κ.ά. 2011) και της περιοχής Ξεροβούνι (Βούτα 2009, Καλαμπαλική 2009, Τζάμος 2009, Tzamos et al. 2010, 2011), μελετήθηκαν ως προς την ορυκτολογική και χημική τους σύσταση, αλλά και ως προς την ικανότητα ανταλλαγής ιόντων. Η παρούσα εργασία εξετάζει τη συσχέτιση μεταξύ ορυκτολογικής και χημικής σύστασης με την ικανότητα ανταλλαγής ιόντων (δεσμευτική ικανότητα) των ζεολιθικών τόφων Γουρουνόρεματος και Ξεροβουνίου της Αβδέλλας-Μεταξάδων του Νομού Έβρου.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Τα ζεολιθικά ηφαιστειοκλαστικά ιζήματα της περιοχής Αβδέλλας-Μεταξάδων είναι Άνω Ηωκαινικής ηλικίας, ανήκουν στην Τριτογενή μολассική λεκάνη της Ορεστιάδας και έχουν μέγιστο βάθος ενταφιασμού τα 1500 m (Tsolis-Katagas & Katagas 1990, Tsirambides et al. 1993, Koutles et al. 1995). Οι Ηωκαινικοί σχηματισμοί, από τη βάση προς την επιφάνεια, αποτελούνται από: α) Λατυποκροκαλοπαγή πάχους 10-15 m, που υπέρκεινται ασυνεχώς της μεταμορφωμένης βάσης που αποτελείται από φυλλίτη, γνεύσιο, αμφιβολίτη και χαλαζίτη ή ανδεσίτη, β) Τεφρούς ιλυόλιθους πάχους περίπου 100 m με ενστρώσεις ψαμμιτών και μαργών, γ) Ψαμμίτες πάχους 40-50 m ποικίλης κοκκομετρίας, με ενστρώσεις πολύ λεπτού αργίλου, δ) Λευκότεφρους, κίτρινους ή πράσινους ζεολιθικούς τόφους, ορατού πάχους 20-25 m, που αποτέθηκαν σε συμφωνία με τους ψαμμίτες ή ιλυόλιθους. Ένα λεπτό στρώμα από τεφρή μάργα είναι ευδιάκριτο στο ανώτερο μέρος των τόφων και ε) Λευκοκίτρινους μαργαϊκούς ασβεστόλιθους πάχους 5-10 m και ασβεστόλιθους πάχους περίπου 30 m πλούσιους σε απολιθώματα (Tsirambides et al. 1993, Koutles et al. 1995).

Τα λευκά έως ανοιχτότεφρα ηφαιστειοκλαστικά ιζήματα της Αβδέλλας-Μεταξάδων εμφανίζουν γεώδη λάμψη. Λεπτομερής παρατήρηση δείχνει ότι τα ανώτερα και κατώτερα στρώματα της ηφαιστειοκλαστικής ακολουθίας παρουσιάζουν μαζοειδή έως παράλληλη στρωμάτωση στο κέντρο (Tsirambides et al. 1993). Τα δείγματα της παρούσας εργασίας πάρθηκαν από τις περιοχές του Γουρουνορέματος, όπου για περισσότε-

ρο από 100 χρόνια γινόταν εξόρυξη των ζεολιθοφόρων τόφων για χρήση στις κτιριακές κατασκευές της ευρύτερης περιοχής και του Ξεροβουνίου (Σχ. 1).

3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης και των πετρογραφικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων παρασκευάστηκαν λεπτές τομές οι οποίες μελετήθηκαν σε πολωτικό μικροσκόπιο.

Επίσης όλα τα δείγματα μετά από κονιοποίηση εξετάστηκαν με τη μέθοδο XRPD (X-Ray Powder Diffraction). Ο τρόπος παρασκευής τυχαία προσανατολισμένων δειγμάτων, καθώς και οι συνθήκες σάρωσης ήταν ακριβώς οι ίδιες, σε όλα τα δείγματα. Χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία $\text{CuK}\alpha$ με φίλτρο Ni και περιθλασίμετρο Philips, με συνθήκες λειτουργίας 35 kV και 25 mA, ταχύτητα γωνιομέτρου $1,2^\circ/\text{min}$ και περιοχή σάρωσης $3-63^\circ$ και $3-23^\circ 2\theta$. Ο ορυκτολογικός ημιποσοτικός προσδιορισμός των δειγμάτων έγινε με βάση τις απαριθμήσεις (counts) συγκεκριμένων ανακλάσεων, την πυκνότητα και το συντελεστή απορρόφησης μάζας των ορυκτών που προσδιορίστηκαν στην ακτινοβολία $\text{CuK}\alpha$ (Kantiranis et al. 2004, Filippidis et al. 2007). Η διάκριση και ο προσδιορισμός των αργλικών ορυκτών έγινε με εφαρμογή της μεθόδου XRD σε ειδικά παρασκευάσματα: α) Παράλληλου προσανατολισμού (Oriented), β) Διαποτισμού σε γλυκόλη (Glycolated) και γ) Πύρωσης στους 550°C για 2 ώρες (Heated).

Η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων (δεσμευτική ικανότητα) των ζεολιθικών τόφων προσδιορίστηκε με την μέθοδο AMAS: Ammonium Acetate Saturation (Kantiranis et al. 2004, Filippidis et al. 2007) σε δείγματα με κοκκομετρία $<125\ \mu\text{m}$. Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS: Atomic Absorption Spectroscopy).

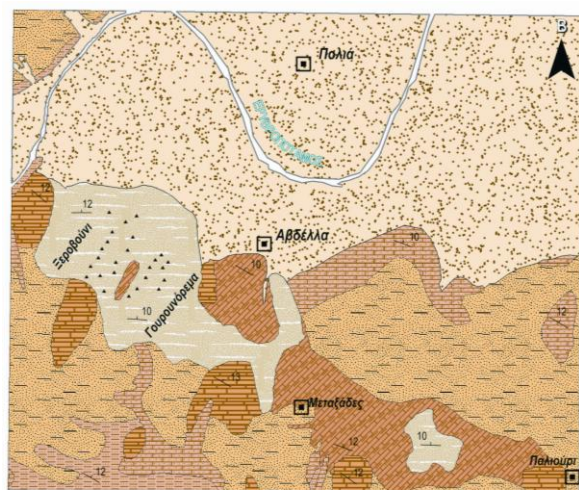
4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η εξέταση των λεπτών τομών με πολωτικό μικροσκόπιο, έδειξε την παρουσία ζεόλιθου, μαρμαρυγία, σμεκτίτη, αστρίων και χαλαζία. Χαρακτηριστικά είναι τα «shards» που παρατηρούνται σε όλες τις λεπτές τομές. Τα shards στο εσωτερικό τους περιέχουν πινακοειδείς κρυστάλλους ζεόλιθου που περιβάλλονται από πολύ λεπτή ζώνη μικροκρυστάλλων σμεκτίτη (Σχ. 2-5).

Η ημιποσοτική ορυκτολογική σύσταση και η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων των δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 1, ενώ η χημική σύσταση των ζεολιθικών τόφων στον Πίνακα 2.

5 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο ημιποσοτικός ορυκτολογικός προσδιορισμός των δειγμάτων, επιβεβαίωσε τα αποτελέσματα της μικροσκοπικής εξέτασης. Οι ζεολιθικοί τόφοι Αβδέλλας-Μεταξάδων περιέχουν κατά μέσο όρο 53% κ.β. (διάκμανση 29-68%) ζεόλιθο τύπου-HEU, 4% κ.β. (3-6%) μαρμαρυγία, 7% κ.β. (3-16%) σμεκτίτη, 16% κ.β. (6-40%) αστρίους, 8% κ.β. (3-26%) χαλαζία και 12% κ.β. (3-26%) χριστοβαλίτη. Το σύνολο των μικροπορωδών



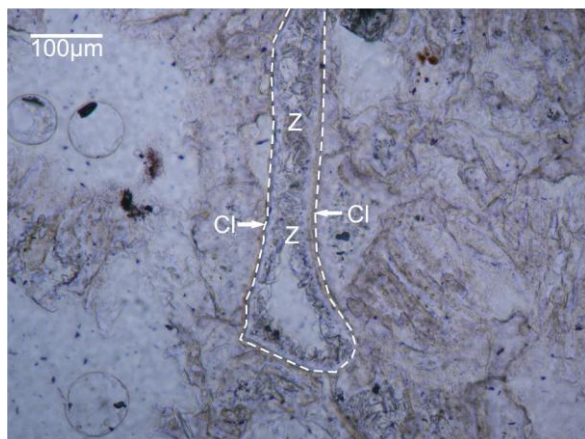
ΥΠΟΜΝΗΜΑ

- ΠΟΤΑΜΟΧΕΡΣΑΙΑ ΙΖΗΜΑΤΑ ΟΛΟΚΑΙΝΟΥ
- ΙΖΗΜΑΤΑ ΠΛΕΙΟΚΑΙΝΟΥ-ΠΛΕΙΣΤΟΚΑΙΝΟΥ
- ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΙ ΗΩΚΑΙΝΟΥ
- ΜΑΡΓΑΪΚΟΙ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΙ ΟΛΙΓΟΚΑΙΝΟΥ
- ΗΦΑΙΣΤΕΙΑΚΟΙ ΤΟΦΟΙ ΗΩΚΑΙΝΟΥ
- ΨΑΜΜΙΤΕΣ ΟΛΙΓΟΚΑΙΝΟΥ
- ΙΛΥΟΛΙΘΟΙ ΟΛΙΓΟΚΑΙΝΟΥ
- ΠΑΡΑΤΑΞΕΙΣ/ΚΛΙΣΕΙΣ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ
- ΘΕΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ
- ΟΙΚΙΣΜΟΣ

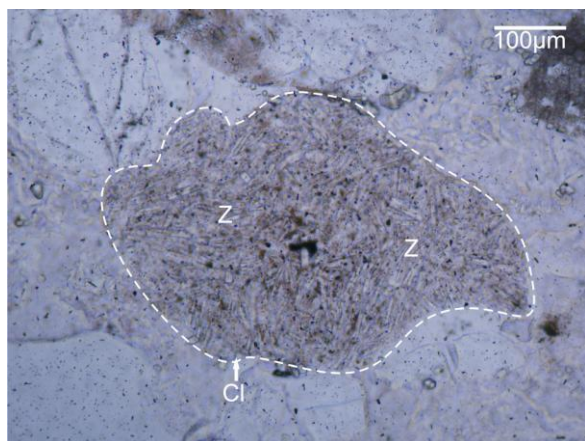


Σχήμα 1. Γεωλογία της περιοχής μελέτης (Koutles et al. 1995) και θέσεις δειγματοληψίας.

ορυκτών (ζεόλιθος + μαρμαρυγίας + σμεκτίτης) κατά μέσο όρο είναι 64% κ.β. (διακύμανση 37-81%). Η σημαντική παρουσία χριστοβαλίτη οφείλεται στην αρχική σύσταση του ηφαιστειακού υλικού και στα ενδοπορώδη διαλύματα και σημαίνει ότι ο σχηματισμός του ζεόλιθου και του χριστοβαλίτη έγινε σε θερμοκρασίες από επιφανειακές έως <70 °C (Tsirambides et al. 1993). Η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων των ζεολιθικών τόφων της Αβδέλλας-Μεταξάδων κατά μέσο όρο είναι 143 meq/100g (διακύμανση 79-183 meq/100g) και αποδίδεται κυρίως στην παρουσία του ζεόλιθου τύπου-HEU και πολύ λιγότερο στα υπόλοιπα μικροπορώδη ορυκτά (μαρμαρυγίας και σμεκτίτης).



Σχήμα 2. Φωτογραφία πολωτικού μικροσκοπίου (με πολωτή). Z=Ζεόλιθος, Cl=Σμεκτίτης. Shard (ασυνεχής γραμμή): Κρύσταλλοι ζεόλιθου περιβάλλονται από πολύ λεπτή ζώνη μικροκρυστάλλων σμεκτίτη.



Σχήμα 3. Φωτογραφία πολωτικού μικροσκοπίου (με πολωτή). Z=Ζεόλιθος, Cl=Σμεκτίτης. Shard (ασυνεχής γραμμή): Κρύσταλλοι ζεόλιθου περιβάλλονται από πολύ λεπτή ζώνη μικροκρυστάλλων σμεκτίτη.

Τα αποτελέσματα του ημιποσοτικού ορυκτολογικού προσδιορισμού και της ικανότητας ανταλλαγής ιόντων βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με παλαιότερες μετρήσεις που έχουν γίνει στους ζεολιθικούς τόφους της περιοχής Μεταξάδων, όπου κατά μέσο όρο παρουσιάζουν περιεκτικότητα 57% κ.β. σε ζεόλιθο και ικανότητα ανταλλαγής ιόντων 141 meq/100g. (e.g., Tsirambides et al. 1989, 1993, Τσιραμπίδης 1991, Filippidis 1993, Koutles et al. 1995, Misaelides et al. 1995, Haidouti 1997, Tserveni-Gousi et al. 1997, Φιλίππιδης και Καντηράνης 2005, Kantiranis et al.

2006, Filippidis et al. 2007, Βούτα 2009, Καλαμπάλικη 2009, Τζάμος 2009, Αποστολίδης 2010, Tzamos et al. 2010, 2011, Τζάμος κ.ά. 2011). Ο ζεόλιθος της Αβδέλλας-Μεταξάδων θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες περιβαλλοντικές, αγροτικές, υδατικές και βιομηχανικές εφαρμογές, αλλά, λόγω της περιεκτικότητάς του σε κλινοπτιλόλιθο (53% κ.β.) και της ικανότητας ανταλλαγής ιόντων (143 meq/100g), θα ήταν ιδιαίτερα δύσκολη η διακίνησή του στην αγορά, με τη σκέψη ότι σήμερα οι φυσικοί ζεόλιθοι που διακινούνται στην εθνική και διεθνή αγορά είναι πολύ καλύτερης ποιότητας, με περιεκτικότητες σε κλινοπτιλόλιθο από 75 έως 97% κ.β. και ικανότητα ανταλλαγής ιόντων από 147 έως 226 meq/100g.

Πίνακας 1. Ημιποσοτική ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) και ικανότητα ανταλλαγής ιόντων (meq/100g) των ζεολιθικών τόφων Αβδέλλας-Μεταξάδων Έβρου.

	Z	M	Σ	A	X	Χρ	ΣΥΝ	Σ.Μ.Ο.	Ι.Α.Ι.
G1	40	3	7	20	19	11	100	50	109
G2	57	3	8	9	6	17	100	68	153
G3	39	4	6	33	6	12	100	49	106
G4	67	3	6	12	3	9	100	76	177
G5	61	5	7	10	7	10	100	73	163
G6	31	3	16	20	11	19	100	50	95
G7	53	5	3	10	5	24	100	61	139
G8	66	5	3	6	4	16	100	74	172
G9	50	4	9	15	9	13	100	63	136
G10	62	3	3	14	10	8	100	68	161
X1	42	3	4	40	8	3	100	49	111
X2	62	3	6	16	3	10	100	71	164
X3	52	4	11	18	4	11	100	67	143
X4	67	3	5	12	3	10	100	75	176
X5	59	4	5	9	6	17	100	68	156
X6	29	4	4	29	26	8	100	37	79
X7	68	3	10	6	5	8	100	81	183
X8	60	3	6	17	5	9	100	69	159
X9	55	5	8	16	8	8	100	68	148
X10	46	6	9	19	10	10	100	61	127
X11	34	3	3	19	15	26	100	40	90
X12	64	3	7	9	5	12	100	74	170
X13	63	4	6	14	3	10	100	73	167
X14	49	5	8	18	10	10	100	62	133
X15	58	3	3	18	9	9	100	64	151
M.O.	53	4	7	16	8	12	100	64	143

Z=Ζεόλιθος τύπου-HEU, M=Μαρμαρυγίας, Σ=Σμεκτίτης, A=Άστριοι, X=Χαλαζίας, Χρ=Χριστοβαλίτης, ΣΥΝ: Σύνολο, Σ.Μ.Ο.=Σύνολο Μικροπορώδων ορυκτών: Ζεόλιθος τύπου-HEU+Μαρμαρυγίας+Σμεκτίτης, Ι.Α.Ι.=Ικανότητα Ανταλλαγής Ιόντων, Μ.Ο.=Μέσος Όρος

Η μέση χημική σύσταση των ζεολιθικών τόφων Αβδέλλας-Μεταξάδων είναι: 72,3% κ.β. SiO₂, 0,1% κ.β. TiO₂, 11,8% κ.β. Al₂O₃, 1,2% κ.β. Fe₂O₃, 0,1% κ.β. MnO, 1,1% κ.β. MgO, 2,8% κ.β. CaO, 1,2% κ.β. Na₂O, 1,9% κ.β. K₂O και 7,8% κ.β. απώλεια πύρωσης.

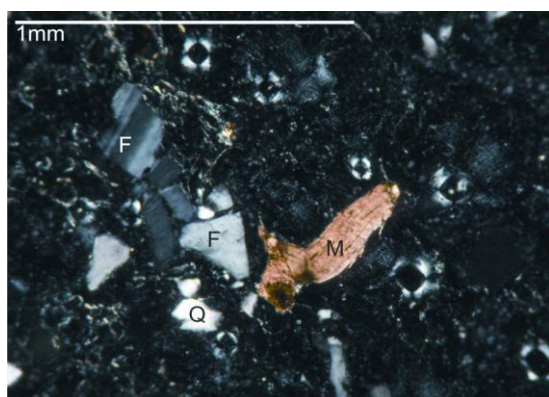
Συγκρίνοντας την ικανότητα ανταλλαγής ιόντων με τα ορυκτολογικά και χημικά χαρακτηριστικά των εξεταζόμενων δειγμάτων, προκύπτει πως υπάρχει θετική συσχέτιση μεταξύ της ικανότητας ανταλλαγής ιόντων και την περιεκτικότητα σε: α) ζεόλιθο, β) μικροπορώδη

Πίνακας 2. Χημική σύσταση(% κ.β.) των ζεολιθικών τόφων Αβδέλλας-Μεταξάδων Έβρου.

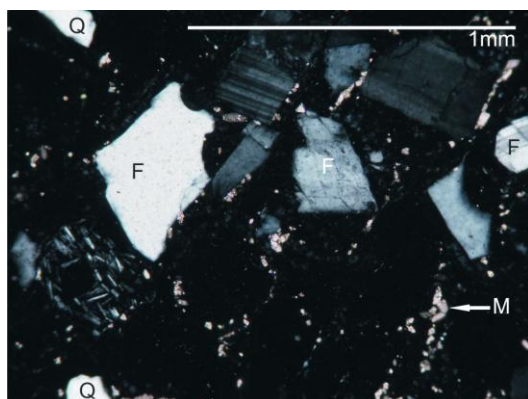
Δείγμα	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3 tot}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	ΑΠ ¹	Σύνολο
G2	73,42	0,07	10,89	0,94	0,09	0,97	2,90	0,73	1,35	8,70	100,06
G3	71,18	0,09	13,21	1,34	0,08	1,03	2,44	1,96	2,89	6,07	100,29
G4	70,17	0,07	12,31	0,94	0,11	0,95	3,35	0,90	1,69	9,60	100,09
G6	74,05	0,08	11,55	1,24	0,06	1,19	2,15	1,35	1,60	6,87	100,14
G8	72,77	0,10	10,67	1,21	0,11	1,08	3,14	0,55	1,46	8,94	100,03
G9	72,59	0,09	11,46	1,17	0,09	1,11	2,62	0,92	2,03	8,01	100,09
X1	69,24	0,08	14,57	1,25	0,09	0,89	2,75	2,47	3,00	6,07	100,41
X3	69,91	0,10	12,81	1,30	0,09	1,22	2,89	1,21	1,98	8,63	100,14
X4	70,63	0,07	12,12	0,92	0,11	0,92	3,33	0,90	1,69	9,42	100,11
X6	76,58	0,09	10,86	1,29	0,06	0,92	1,95	1,78	2,32	4,44	100,29
X7	70,08	0,08	12,00	0,94	0,11	1,08	3,36	0,57	1,35	10,46	100,03
X10	71,18	0,13	12,20	1,68	0,09	1,39	2,63	1,27	2,07	7,52	100,16
X11	79,42	0,07	9,22	1,01	0,06	0,76	2,07	1,35	1,38	4,88	100,22
X12	71,64	0,07	11,59	0,95	0,10	0,98	3,23	0,79	1,32	9,40	100,07
X14	71,62	0,11	12,04	1,46	0,09	1,24	2,74	1,24	1,91	7,71	100,16
Μέσος Όρος	72,30	0,09	11,83	1,18	0,09	1,05	2,77	1,20	1,87	7,78	100,16

¹ ΑΠ: Απώλεια πύρωσης

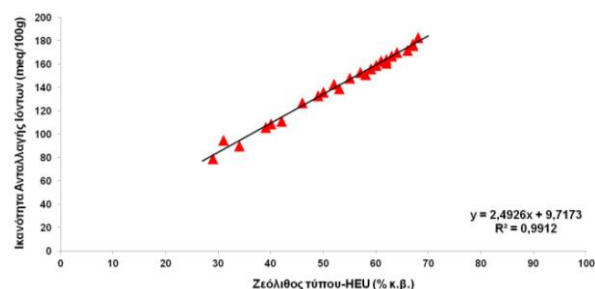
ορυκτά, γ) CaO και δ) απώλεια πύρωσης. Οι συντελεστές συσχέτισης βρέθηκαν να είναι από 0,99 για την πρώτη περίπτωση μέχρι 0,93 για την τέταρτη περίπτωση (Σχ. 6-9). Αντίθετα, δεν βρέθηκε συσχέτιση με την περιεκτικότητα σε μαρμαρυγία και αργιλικά ορυκτά, πιθανόν εξαιτίας της μικρής % κ.β. συμμετοχής τους περιεκτικότητας στα εξεταζόμενα δείγματα.



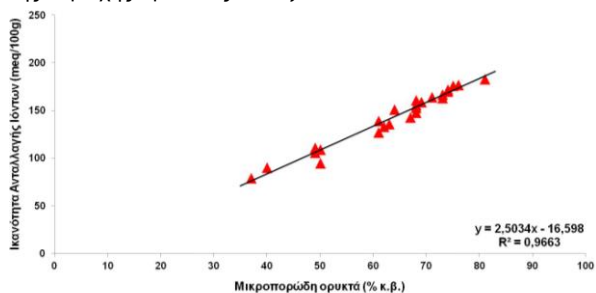
Σχήμα 4. Φωτογραφία πολωτικού μικροσκοπίου (με πολωτή και αναλυτή). Q=Χαλαζίας, M=Μαρμαρυγίας, F=Αστριοι.



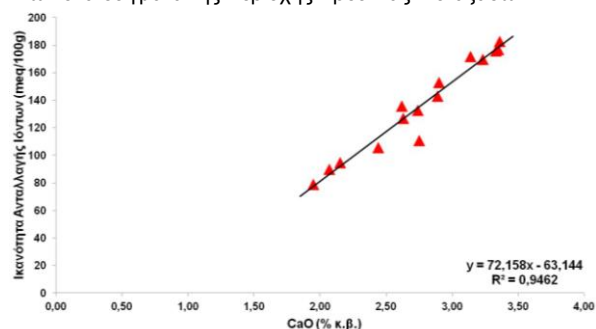
Σχήμα 5. Φωτογραφία πολωτικού μικροσκοπίου (με πολωτή και αναλυτή). Q=Χαλαζίας, F=Αστριοι.



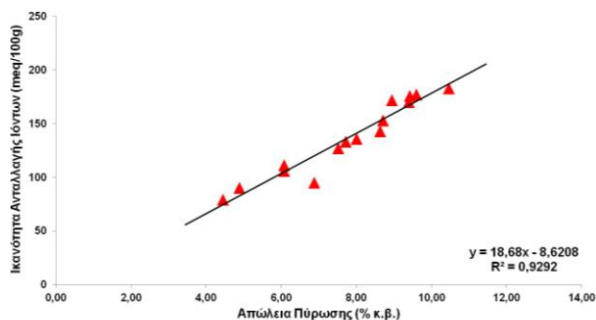
Σχήμα 6. Συσχέτιση της ικανότητας ανταλλαγής ιόντων με το ποσοστό συμμετοχής του ζεόλιθου τύπου-HEU στα δείγματα της περιοχής Αβδέλλας-Μεταξάδων.



Σχήμα 7. Συσχέτιση της ικανότητας ανταλλαγής ιόντων με το ποσοστό συμμετοχής του συνόλου των μικροπορωδών ορυκτών στα δείγματα της περιοχής Αβδέλλας-Μεταξάδων.



Σχήμα 8. Συσχέτιση της ικανότητας ανταλλαγής ιόντων με το ποσοστό του CaO (% κ.β.) στα δείγματα της περιοχής Αβδέλλας-Μεταξάδων.



Σχήμα 9. Συσχέτιση της ικανότητας ανταλλαγής ιόντων με το ποσοστό της απώλειας πύρωσης (% κ.β.) στα δείγματα της περιοχής Αβδέλλας-Μεταξάδων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Αποστολίδης Ν.Α. 2010. Ορυκτολογία και δεσμευτική ικανότητα των ζεολιθοφόρων σχηματισμών Βορείου Γουρουνόρεματος (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Διατριβή Ειδικεύσεως, Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, 29p.
- Βούτα Σ. 2009. Ορυκτολογία και δεσμευτική ικανότητα ζεόλιθου Βορείου Ξεροβουνίου (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Διατριβή Ειδικεύσεως, Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη 29 σελ.
- Καλαμπάλικη Σ. 2009. Ορυκτολογία και δεσμευτική ικανότητα ζεόλιθου Κεντρικού Ξεροβουνίου (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Διατριβή Ειδικεύσεως, Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη 35 σελ.
- Τζάμος Ε. 2009. Ορυκτολογία και δεσμευτική ικανότητα ζεόλιθου Νοτίου Ξεροβουνίου (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Διατριβή Ειδικεύσεως, Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη 42 σελ.
- Τζάμος Ε., Αποστολίδης Ν., Παραγιάς Ι., Καντηράνης Ν., Παπαστέργιος Γ., Φιλίππιδης Α., Σικαλίδης Κ. και Τσιραμπίδης Α. 2011. Ικανότητα ανταλλαγής ιόντων ζεολιθικών τόφων Γουρουνόρεματος (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Πρακτικά 4^{ου} Περιβαλλοντικού Συνεδρίου Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, 8σ.
- Τσιραμπίδης Α.Ε. 1991. Μελέτη των ζεολιθοφόρων ηφαιστειακών ιζημάτων των Μεταξάδων Έβρου. Ορυκτός Πλούτος, 72, 41-48.
- Φιλίππιδης Α. 2007. Ζεόλιθοι Δήμου Τριγώνου του Νομού Έβρου στη βιομηχανική, αγροτική, κτηνοτροφική και περιβαλλοντική τεχνολογία. Πρακτικά Ημερίδας: Δυνατότητες Ανάπτυξης στο Βόρειο Έβρο, Πετρωτά, 89-107.
- Φιλίππιδης Α. και Καντηράνης Ν. 2005. Βιομηχανικές, αγροτικές, κτηνοτροφικές και περιβαλλοντικές χρήσεις των φυσικών ζεόλιθων της Θράκης. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 37, 90-101.
- Baerlocher, Ch., Meier, W.M. and Olson, D.H.. Atlas of Zeolite Framework Types. Elsevier, Amsterdam.
- Bish D.L. and Ming D.W. 2001. Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications, (ed. Mineralogical Society of America), Washington DC, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 4
- Charistos D., Godelitsas A., Tshipis C., Sofoniou M., Dwyer J., Manos G., Filippidis A. and Triantafyllidis C. 1997. Interaction of natrolite and thomsonite intergrowths with aqueous solutions of different initial pH values at 25° C in the presence of KCl: Reaction mechanisms. Applied Geochemistry, 12, 693-703.
- Colella C. and Mumpston F.A. 2000. Natural Zeolites for the Third Millennium. De Frede Editore, Napoli.
- Filippidis A. 1993. New find of moissanite in the Metaxades zeolite-bearing volcanoclastic rocks, Thrace County, Greece. Neues Jahrbuch fur Mineralogie Monatshefte, 11, 521-527.
- Filippidis A. 2008. Treatment and recycling of municipal and industrial waste waters using Hellenic Natural Zeolite. AQUA 2008, Proc. 3rd Intern. Conf. Water Science and Technology, Athens, 5p.
- Filippidis A. 2010. Environmental, industrial and agricultural applications of Hellenic Natural Zeolite. Hellenic Journal of Geosciences, 45, 91-100.
- Filippidis A. and Kantiranis N. 2007. Experimental neutralization of lake and stream waters from N. Greece using domestic HEU-type rich natural zeolitic material. Desalination, 213, 47-55.
- Filippidis A., Godelitsas A., Charistos D., Misaelides P. and Kassoli-Fournaraki A. 1996. The chemical behavior of natural zeolites in aqueous environments: Interactions between low-silica zeolites and 1M NaCl solutions of different initial pH-values. Applied Clay Science, 11, 199-209.
- Filippidis A., Kantiranis N., Stamatakis M., Drakoulis A. and Tzamos E. 2007. The cation exchange capacity of the Greek zeolitic rocks. Bull. Geol. Soc. Greece, 40(2), 723-735.
- Filippidis A., Apostolidis N., Paragios I. and Filippidis S. 2008. Zeolites clean up. Industrial Minerals, April, 68-71.
- Godelitsas A., Charistos D., Dwyer J., Tshipis C., Filippidis A., Hatzidimitriou A. and Pavlidou E. 1999. Copper (II)-loaded HEU-type zeolite crystals: characterization and evidence of surface complexation with N,N-diethyldithiocarbamate anions. Microporous and Mesoporous Materials, 33, 77-87.
- Godelitsas A., Charistos D., Tshipis A., Tshipis C., Filippidis A., Triantafyllidis C., Manos G. and Siapakas D. 2001. Characterisation of zeolitic materials with a HEU-type structure modified by transition metal elements: Definition of acid sites in Nickel-loaded crystals in the light of experimental and quantum-chemical results. Chemistry European Journal, 7(17), 3705-3721.
- Godelitsas A., Charistos D., Tshipis C., Misaelides P., Filippidis A. and Schindler M. 2003. Heterostructures patterned on aluminosilicate microporous substrates: Crystallisation of cobalt (III) tris(N,N-diethyldithiocarbamate) on the surface of HEU-type zeolite. Microporous and Mesoporous Materials, 61, 69-77.
- Haidouti C. 1997. Inactivation of mercury in contaminated soils using natural zeolites. The Science of the Total Environment, 208, 105-109.
- Kantiranis N., Stamatakis M., Filippidis A. and Squires C. 2004. The uptake ability of the clinoptilolitic tuffs of Samos Island, Greece. Bull. Geol. Soc. Greece, 36(1), 89-96.
- Kantiranis N., Chrissafis C., Filippidis A. and Paraskevopoulos K. 2006. Thermal distinction of HEU-type mineral phases contained in Greek zeolite-rich volcanoclastic tuffs. European Journal of Mineralogy, 18(4), 509-516.
- Koutles Th., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A. and Tsirambides A. 1995. Geology and geochemistry of the Eocene zeolitic-bearing volcanoclastic sediments of Metaxades, Thrace, Greece. Estudios Geologicos, 51, 19-27.
- Misaelides P., Godelitsas A., Filippidis A., Charistos D. and Anousis I. 1995. Thorium and uranium uptake by natural zeolitic materials. The Science of the Total Environment, 173/174, 237-246.
- 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 Geflugelkunde, 61(6), 291-296.

- Tsirambides A., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A. and Soldatos K. 1989. Preliminary results on clinoptilolite-containing volcanoclastic sediments from Metaxades, NE Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 23(2), 451-460.
- Tsirambides A., Filippidis A. and Kassoli-Fournaraki A. 1993. Zeolitic alteration of Eocene volcanoclastic sediments at Metaxades, Thrace, Greece. *Applied Clay Science*, 7, 509-526.
- Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N. and Filizova L.D. 1992. *Natural Zeolites*. Ellis Horwood Ltd, Chichester, West Sussex, U.K.
- Tsolis-Katagas P. and Katagas C. 1990. Zeolitic diagenesis of Oligocene pyroclastic rocks of the Metaxades area, Thrace, Greece. *Mineralogical Magazine*, 54, 95-103.
- Tzamos E., Filippidis A., Kantiranis N., Sikalidis C., Tsirambides A., Papastergios G. and Vogiatzis D. 2010. Uptake ability of zeolitic rock from South Xerovouni, Avdella, Evros, Hellas. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 43(5), 2762-2772.
- Tzamos E., Kantiranis N., Papastergios G., Vogiatzis D., Filippidis A. and Sikalidis C. 2011. Ammonium exchange capacity of the Xerovouni zeolitic tuffs, Avdella area, Evros Prefecture, Greece. *Clay Minerals*, 46, 179-187.

Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Τιμητική έκδοση στη μνήμη του ομότιμου καθηγητή Κ. Σολδάτου	Ειδικός τόμος 101	125-133	Θεσσαλονίκη 2012
--	----------------------	---------	---------------------

ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ, ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ, ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ, ΑΓΡΟΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΥΔΑΤΙΚΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΖΕΟΛΙΘΟΥ: ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Φιλιππίδης Α. και Τσιραμπίδης Α.

Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, 541 24 Θεσσαλονίκη, anestis@geo.auth.gr, anantias@geo.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σύμφωνα με τον τύπο του ζεόλιθου και την περιεκτικότητά του στο πέτρωμα που τον περιέχει, το οικονομικό ενδιαφέρον επικεντρώνεται κυρίως στις θέσεις Ρέμα Ντρίστα και Μαύρη Πέτρα στα Πετρωτά Έβρου, Κύριες Τούμπες και Τύμπανο στον Πεντάλοφο Έβρου και πιθανώς στη Λεκάνη Καρλοβασίου-Μαραθόκαμπου στη Νήσο Σάμο. Ο Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος (ΕΛΦΥΖΕ) στο Ρέμα Ντρίστα είναι πολύ υψηλής ποιότητας και περιέχει 89% κ.β. ζεόλιθο τύπου-HEU. Η κατεργασία αστικών λυμάτων με τον ΕΛΦΥΖΕ έδωσε διαυγές νερό με βελτιωμένες τις ποιοτικές παραμέτρους κατά 90-950%. Επίσης, η κατεργασία έδωσε ως ίζημα άοσμη και συνεκτική ζεολυματολάσπη. Η ζεολυματολάσπη που παράγεται, είτε με την ανάμειξη της λυματολάσπης με τον ΕΛΦΥΖΕ, είτε ως ίζημα με την κατεργασία των αστικών λυμάτων με ΕΛΦΥΖΕ, είναι κατάλληλη για χρήση ως εδαφοβελτιωτικό στις γεωργικές καλλιέργειες. Η κατεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων (βαφείου και βυρσοδεψείου), έδωσε διαυγές νερό με βελτιωμένες τις ποιοτικές παραμέτρους κατά 93-99%. Επίσης, οι κατεργασίες έδωσαν ως ίζημα άοσμη και συνεκτική ζεολάσπη, η οποία είναι κατάλληλη για ασφαλή απόθεση, επειδή τα επιβλαβή συστατικά δεν εκπλύνονται με αποιονισμένο νερό. Ο ΕΛΦΥΖΕ απομακρύνει από ύδατα κυανοβακτήρια κατά 51-92%. Η προσθήκη του ΕΛΦΥΖΕ στα αγροτικά εδάφη, αυξάνει τις σοδείες κατά 17-66%, βελτιώνει την ποιότητα των προϊόντων κατά 4-46%, μειώνει τη χρήση λιπασμάτων κατά 56-100%, μειώνει την κατανάλωση του νερού άρδευσης κατά 33-67%, αποτρέπει την έκπλυση επιβλαβών ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον, προστατεύοντας έτσι την ποιότητα των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων. Η χρήση του ΕΛΦΥΖΕ ως υλικό δαπέδου κτηνοτροφικών μονάδων και ως πρόσθετο ζωοτροφών, αυξάνει την παραγωγή (17% στο γάλα αγελάδων, 7% στο βάρος κρεο-παραγωγών ορνιθίων), βελτιώνει την ποιότητα των προϊόντων, μειώνει την κατανάλωση τροφής, τις ασθένειες και τη φαρμακευτική αγωγή των ζώων, τη θνησιμότητα των νεογνών, τη δυσσομία και μετατρέπει την κοπριά σε άοσμο λίπασμα.

ABSTRACT

QUALITY CHARACTERISTICS OF THE GREEK ZEOLITES, ENVIRONMENTAL, INDUSTRIAL, AGRICULTURAL AND AQUACULTURAL USES OF HELLENIC NATURAL ZEOLITE: A REVIEW

Filippidis A. and Tsirambides A.

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

According to zeolite type and content in the rock, the economical interest is centered in the locations of Ntrista Stream and Mavri Petra of Petrotota (Evros), in Kyries Toumpes and Tympano of Pentalofos (Evros) and possibly in Karlovasi-Marathokampos basin of Samos island. The Hellenic Natural Zeolite (HENZA) of Ntrista stream is of very high quality and contains 89 wt.% HEU-type zeolite. The treatment of urban wastewaters with the HENZA resulted to production of clear water with quality parameters improved by 90-950%. A precipitate of odorless and cohesive zeosewage sludge was also produced. The zeosewage sludge produced, either by the commixture of sewage sludge with the HENZA or as precipitate from HENZA-treatment of urban waste waters, it is suitable for the reclamation of agricultural soils. The treatment of industrial wastewaters (textile- and tanning-work) with the HENZA resulted to production of clear water with quality parameters improved by 93-99%. Precipitate of odorless and cohesive zeosludge was also produced, which is suitable for safe deposition, since their dangerous constituents are not leached with deionised water. The HENZA removes from waters cyanobacteria by 51-92%. The addition of HENZA in the agricultural soils, increases the crops yield by 17-66%, improves the quality of products by 4-46%, reduces the use of fertilizers by 56-100%, reduces the usage of irrigation water by 33-67%, prevents the seepage of dangerous constituents into the water environment, protecting thus the quality of surface and groundwater. The usage of HENZA as floor material in animal raising units and as animal nutrition additive, increases the production (17% of cow milk, 7% of broilers body weight), improves the quality of their products, reduces the feed cost, the animal diseases, the animal medication, the new-born animal's death-rate, the malodor and converts the manure to odorless fertilizer.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι φυσικοί ζεόλιθοι απαντούν σε περισσότερα από 80 είδη. Το είδος και η καθαρότητα των Ελληνικών ζεόλιθων παρουσιάζονται στους Πίνακες 1-7.

Για τις διάφορες χρήσεις αποφεύγονται οι ινώδης ζεόλιθοι (π.χ., εριονίτης, μορδενίτης, σκολεσίτης, μεσόλιθος, νατρόλιθος) και προτείνονται αυτοί που η περιεκτικότητά τους στο πέτρωμα είναι $\geq 70\%$ κ.β., ενώ χαμηλότερης ποιότητας προτείνονται για χρήσεις ως δομικά υλικά.

Ο ζεόλιθος με τις περισσότερες και πολύμορφες περιβαλλοντικές, βιομηχανικές, αγροτικές και υδατικές εφαρμογές είναι ο HEU-type (κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης) ζεόλιθος (e.g., Colella & Mumpston 2000, Colella et al. 2001, Kallo 2001, Ming & Allen 2001, Tchernev 2001, Harben 2002, Filippidis 2010b). Ο ζεόλιθος τύπου-HEU, περιέχει μικρο-πόρους σε πλέγμα 10-μελών και 8-μελών δακτυλίων, διαστάσεων 7,5x3,1 Å, 4,6x3,6 Å και 4,7x2,8 Å (Baerlocher et al. 2001). Σύμφωνα με τις μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, τον τύπο του ζεόλιθου και την περιεκτικότητά του στο πέτρωμα (Πίν. 1-7), το επενδυτικό ενδιαφέρον επικεντρώνεται κυρίως στις θέσεις Ρέμα Ντρίστα και Μαύρη Πέτρα στα Πετρωτά Έβρου (Πίν. 1), Κύριες Τούμπες και Τύμπανο στον Πεντάλοφο Έβρου (Πίν. 2) και πιθανώς κάποιες θέσεις στη Λεκάνη Καρλοβασιού-Μαραθόκαμπου στη Νήσο Σάμο (Πίν. 7). Στη θέση Ρέμα Ντρίστα Πετρωτών Έβρου (δέσμευση της GEO-

VET N. Αλεξανδρίδης & Σια Ο.Ε.), το ζεολιθοφόρο κοίτασμα περιέχει κατά μέσο όρο 89% κ.β. ζεόλιθο τύπου-HEU (διακύμανση 84-95% κ.β.) και αποκαλείται ΕΛΦΥΖΕ (Ελληνικός ΦΥσικός Ζεόλιθος). Αυτός ο ΕΛΦΥΖΕ είναι κατάλληλος για χρήση σε πολυάριθμες περιβαλλοντικές, βιομηχανικές, αγροτικές και υδατικές εφαρμογές.

2 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΕΛΦΥΖΕ

Ο Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος (ΕΛΦΥΖΕ) κατά μέσο όρο περιέχει 89% κ.β. ζεόλιθο τύπου-HEU (διακύμανση 84-95% κ.β.), 3% κ.β. (μαρμαρυγία + αργιλικά ορυκτά), 5% κ.β. αστρίου και 3% κ.β. (χαλαζία + χριστοβαλίτη). Οι πινακοειδείς κρύσταλλοι αυτού του ζεόλιθου έχουν μέγεθος 5-25 μm . Χαρακτηριστικά είναι τα shards, τα οποία στο εσωτερικό τους περιέχουν κρυστάλλους ζεόλιθου τύπου-HEU που περιβάλλονται από πολύ λεπτή ζώνη αργιλικών ορυκτών. Ο χημικός τύπος του ζεόλιθου τύπου-HEU είναι $\text{Ca}_{1,5}\text{K}_{1,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Na}_{0,5}\text{Al}_{6,2}\text{Si}_{29,8}\text{O}_{72}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Χημικά ο ΕΛΦΥΖΕ αποτελείται κυρίως από 68,6% κ.β. SiO_2 , 11,8% κ.β. Al_2O_3 , 2,9% κ.β. K_2O , 2,1% κ.β. CaO , 1,1% κ.β. Na_2O και 0,8% κ.β. MgO . Ο ΕΛΦΥΖΕ έχει την ικανότητα δέσμευσης βακτηρίων, αερίων, ανόργανων,

Πίνακας 1. Περιεκτικότητα σε ζεόλιθο των τοφικών σχηματισμών από διάφορες θέσεις των Πετρωτών Έβρου [HEU: Ζεόλιθος τύπου-HEU (Κλινοπτιλόλιθος-Εουλανδίτης)].

Θέση	Μέση τιμή Ζεόλιθου (% κ.β.)	Ελάχιστο-Μέγιστο (% κ.β.)	Βιβλιογραφία
Αλώνι-Κόκκαλο	43 HEU	29-72	Μάραντος κ.ά. 2008
	75 HEU	65-86	Filippidis et al. 2007
	69 HEU	57-82	Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Kantiranis et al. 2006
	65 HEU	40-90	Stamatakis et al. 1998
	50 HEU	40-69	Μάραντος κ.ά. 2008
Γκαζόμυλος	41 HEU	18-59	Kirov et al. 1990
	43 HEU	-	Filippidis et al. 2007
	35 HEU	-	Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002
Λιβαδάκια	83 HEU	80-89	Filippidis et al. 2007
	79 HEU	-	Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002
	79 HEU	74-86	Kantiranis et al. 2006, Τσιραμπίδης & Φιλιππίδης 2011
	76 HEU	70-81	Kirov et al. 1990
	65 HEU	40-90	Stamatakis et al. 1998
Μαύρη Πέτρα	65 HEU	40-90	Stamatakis et al. 1998
	63 HEU	-	Filippidis et al. 2007
	54 HEU	-	Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Kantiranis et al. 2006
	45 HEU	22-57	Μάραντος & Περγικατσίης 1994
	89 HEU	84-95	Φιλιππίδης 2008, 2011, Τσιραμπίδης & Φιλιππίδης 2011
Ρέμα Ντρίστα ΕΛΦΥΖΕ: Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος	89 HEU	87-93	Φιλιππίδης & Καντηράνης 2002
	89 HEU	87-93	Φιλιππίδης 2005α, 2007, Φιλιππίδης κ.ά. 2008β,γ
	89 HEU	-	Φιλιππίδης 2005β, 2009, 2010, Filippidis 2008, 2010a,b
	89 HEU	-	Φιλιππίδης κ.ά. 2006, 2007α-γ, 2008α, 2009, 2011
	89 HEU	-	Filippidis & Kantiranis 2007, Βογιατζής κ.ά. 2008
	89 HEU	-	Filippidis et al. 2008a-d, 2009, 2010a-c, Βογιατζής 2009
	88 HEU	-	Deligiannis et al. 2005
	53 HEU	40-67	Μάραντος κ.ά. 2008
	45 Μορδενίτης	-	Kirov et al. 1990

οργανικών και οργανομεταλλικών ενώσεων, καθώς επίσης ρυθμίζει προς το ουδέτερο το pH των όξινων και αλκαλικών υδάτων (Φιλιππίδης & Καντηράνης 2002, Φιλιππίδης 2005α, 2007, Filippidis & Kantiranis 2007, Filippidis 2010b).

φιλική προς τα φυτά, το περιβάλλον και τον άνθρωπο, κατάλληλη για χρήση ως εδαφοβελτιωτικό στις γεωργικές καλλιέργειες, καθώς και για ασφαλή απόθεση, εξαιτίας της καθήλωσης των επιβλαβών συστατικών στους μικρο- μέσο- και μακρο-πόρους του ΕΛΦΥΖΕ.

Πίνακας 2. Περιεκτικότητα σε ζεόλιθο των τοφικών σχηματισμών από διάφορες θέσεις του Πενταλόφου Έβρου [HEU: Ζεόλιθος τύπου-HEU (Κλινοπιλόλιθος-Ευλανδίτης)].

Θέση	Μέση τιμή Ζεόλιθου (% κ.β.)	Ελάχιστο-Μέγιστο (% κ.β.)	Βιβλιογραφία
Κύριες Τούμπες	77 HEU	-	Vlessidis et al. 2001, Katranas et al. 2003
	77 HEU	-	Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005
	76 HEU	74-77	Τσιραμπίδης & Φιλιππίδης 2011
	74 HEU	-	Filippidis et al. 2007
	65 HEU	40-90	Stamatakis et al. 1998
Παλαίστρα	65 HEU	40-90	Stamatakis et al. 1998
	43 HEU	17-58	Μάραντος & Περγικατάκης 1994
Τύμπανο	≥85 HEU	-	Papaioannou et al. 2002a,b, Krestou et al. 2003, Fokas et al. 2004
	85 HEU	-	Moirou et al. 2001
	83 HEU	70-93	Τσιραμπίδης & Φιλιππίδης 2011
	78 HEU	70-85	Tsadilas et al. 1997
	77 HEU	55-95	Yannakopoulos et al. 2000, Kyriakis et al. 2002
	73 HEU	-	Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005
	70 HEU	49-93	Kassoli-Fournaraki et al. 2000
	69 HEU	68-70	Filippidis et al. 2007
	65 HEU	40-90	Stamatakis et al. 1998
	63 HEU	-	Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρνάρη 2002, Kantiranis et al. 2006
	59 HEU	37-81	Hall et al. 2000

3 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΟΣΜΗΣ-ΣΥΝΕΚΤΙΚΗΣ ΖΕΟΛΥΜΑΤΟΛΑΣΠΗΣ

Η κατεργασία αστικών λυμάτων (αρχικού pH 8,4) με τον ΕΛΦΥΖΕ (κοκκομετρίας <1,5 mm) έδωσε διαυγές νερό (τελικού pH 7,6), απαλλαγμένο από οσμές και βελτιωμένο στις ποιοτικές παραμέτρους του χρώματος, των αιωρούμενων στερεών, του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), του διαλυμένου οξυγόνου, του P₂O₅, του NH₄, του NO₃, του Cr, του Mn και του Ni κατά 90-950% (Πίν. 8). Οι τελικές αυτές τιμές του pH και των ποιοτικών παραμέτρων στο διαυγές νερό, είναι μικρότερες από το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο των πρότυπων νερών, για διάθεση σε φυσικό αποδέκτη, για άρδευση, κολύμβηση και διαβίωση ψαριών. Η ζεολυματολάσπη, είτε παράγεται κατά την κατεργασία αστικών λυμάτων ως ίζημα, είτε με την ανάμειξη ΕΛΦΥΖΕ και λυματολάσπης, είναι άοσμη και συνεκτική,

Αυτά τα συστατικά δεν εκπλύνονται με το νερό της βροχής, προστατεύοντας έτσι την ποιότητα των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.

4 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΒΑΦΕΙΟΥ

Η κατεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων βαφείου (αρχικού pH 8,6) με τον ΕΛΦΥΖΕ (κοκκομετρίας <1,5 mm) έδωσε διαυγές νερό (τελικού pH 8,0), απαλλαγμένο από οσμές και βελτιωμένο στις ποιοτικές παραμέτρους του χρώματος, των αιωρούμενων στερεών, του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), του P₂O₅ και του NH₄ κατά 93-98% (Πίν. 9). Οι τελικές αυτές τιμές του pH και των ποιοτικών παραμέτρων στο διαυγές νερό, είναι μικρότερες από το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο των πρότυπων νερών, για διάθεση σε φυσικό αποδέκτη, για άρδευση, κολύμβηση και διαβί-

Πίνακας 3. Περιεκτικότητα σε ζεόλιθο των τοφικών σχηματισμών από τις θέσεις Γουρουνόρεμα-Ξεροβούνι των Μεταξάδων-Αβδέλλας Έβρου [HEU: Ζεόλιθος τύπου-HEU (Κλινοπιλόλιθος-Ευλανδίτης)].

Μέση τιμή Ζεόλιθου (% κ.β.)	Ελάχιστο-Μέγιστο (% κ.β.)	Βιβλιογραφία
75 HEU	-	Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005
70 HEU	-	Papadopoulos et al. 2004
69 HEU	66-72	Tsirambides et al. 1989, Τσιραμπίδης 1991
61 HEU	-	Filippidis 1993, Haidouti 1997
60 HEU	-	Misaelides et al. 1995b, Yannakopoulos et al. 1995, 1998, 2002, Vlessidis et al. 2001
60 HEU	-	Tserveni-Gousi et al. 1995, 1997, Symeopoulos et al. 1996, Katranas et al. 2003
59 HEU	27-69	Tsirambides et al. 1993, Sikalidis 1998
58 HEU	-	Μισσηλίδης κ.ά. 1994, Misaelides et al. 1994, 1995a
57 HEU	42-67	Kantiranis et al. 2006, Τζάμος 2009, Tzamos et al. 2010
56 HEU	47-64	Filippidis et al. 2007
55 HEU	40-60	Κοσιάρης κ.ά. 1987
54 HEU	34-64	Βούτα 2009
52 HEU	29-68	Καλαμπαλίκη 2009, Αποστολίδης 2010, Τζάμος κ.ά. 2011
51 HEU	34-75	Koutles et al. 1995
37 HEU	29-45	Μάραντος κ.ά. 1989
35 HEU	22-46	Μάραντος κ.ά. 1988

ωση ψαριών. Η ζεολάσπη είναι άοσμη, συνεκτική και κατάλληλη για ασφαλή απόθεση, εξαιτίας της καθήλωσης των επιβλαβών συστατικών στους μικρο- μέσο- και μακρο-πόρους του ΕΛΦΥΖΕ. Αυτά τα συστατικά

δεν εκπλύνονται με το νερό της βροχής, προστατεύοντας έτσι την ποιότητα των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.

Πίνακας 4. Περιεκτικότητα σε ζεόλιθο των τοφικών σχηματισμών από διάφορες θέσεις της Δαδιάς-Λευκίμης-Φερών Έβρου [HEU: Ζεόλιθος τύπου-HEU (Κλινοπτιλόλιθος-Ευλανδίτης)].

Θέση	Μέση τιμή Ζεόλιθου (% κ.β.)	Ελάχιστο-Μέγιστο (% κ.β.)	Βιβλιογραφία
Κανάλια Δαδιάς	43 (HEU+Στιλβίτης)	-	Κοσιάρης κ.ά. 1987
Ξέφωτο Δαδιάς-Λευκίμης	51 HEU	-	Φιλίππιδης & Καντηράνης 2005
Σύνορο Δαδιάς-Λευκίμης	53 HEU	-	Φιλίππιδης & Καντηράνης 2005
Βρύση Λευκίμης	46 HEU	-	Κοσιάρης κ.ά. 1987
Βυρίνη Λευκίμης	53 Μορδενίτης	-	Κοσιάρης κ.ά. 1987
	8 (Λομοντίτης+Στιλβίτης)	-	Κοσιάρης κ.ά. 1987
Λευκίμμη	70 HEU	-	Κοσιάρης κ.ά. 1987
Άγιος Κων/νος Φερών	17 (HEU+ Μορδενίτης)	10-23	Marantos et al. 2007
	14 (HEU+Μορδενίτης)	2-35	Μάραντος 2004
Άσπρα Χώματα Φερών	31 Μορδενίτης	13-50	Marantos et al. 2008
	25 Μορδενίτης	13-36	Μάραντος 2004
	5 Μορδενίτης	-	Filippidis et al. 2007
	31 (Μορδενίτης+Στιλβίτης)	-	Marantos et al. 2007
Βρύση Φερών	41 HEU	-	Marantos et al. 2007
	41 Μορδενίτης	28-50	Μάραντος 2004
Καβησός Φερών	70 (HEU+Μορδενίτης)	-	Φιλίππιδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002
	60 (HEU+ Μορδενίτης)	45-74	Filippidis et al. 2007
	54 (HEU+Μορδενίτης)	-	Φιλίππιδης & Καντηράνης 2005
Καψάλα Φερών	37 (HEU+Μορδενίτης)	26-40	Μάραντος 2004, Marantos et al. 2007
Λάκα Φερών	88 (HEU+Μορδενίτης)	-	Marantos et al. 2008
	69 (HEU+ Μορδενίτης)	-	Marantos et al. 2007
	64 (HEU+Μορδενίτης)	29-88	Μάραντος 2004
Μακρύλοφος Φερών	42 (HEU+ Μορδενίτης)	-	Marantos et al. 2007
	41 (HEU+ Μορδενίτης)	16-53	Marantos et al. 2008
	39 (HEU+ Μορδενίτης)	16-53	Μάραντος 2004
Νίμα Φερών	11 HEU	-	Marantos et al. 2008
	41 Μορδενίτης	-	Marantos et al. 2008
	79 (HEU+Μορδενίτης)	-	Marantos et al. 2008

Πίνακας 5. Περιεκτικότητα σε ζεόλιθο των τοφικών σχηματισμών από διάφορες θέσεις του Νομού Ροδόπης [HEU: Ζεόλιθος τύπου-HEU (Κλινοπτιλόλιθος-Ευλανδίτης)].

Θέση	Μέση τιμή Ζεόλιθου (% κ.β.)	Ελάχιστο-Μέγιστο (% κ.β.)	Βιβλιογραφία
	60 (HEU+ Μορδενίτης)	-	Φιλίππιδης & Καντηράνης 2005
	56 (HEU+ Μορδενίτης)	51-60	Filippidis et al. 2007
Σκάλωμα (ΒΑ)	44 (HEU+ Μορδενίτης)	-	Φιλίππιδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002
	40 (HEU+ Μορδενίτης)	20-60	Μάραντος κ.ά. 2000α
	18 (HEU+ Μορδενίτης)	16-19	Μάραντος κ.ά. 2000β
Σκάλωμα (ΒΔ)	40 (HEU+ Μορδενίτης)	20-60	Μάραντος κ.ά. 2000α
Σκάλωμα, Βουκέφαλο	18 Ανάλκιμο	-	Φιλίππιδης & Καντηράνης 2005
Δαρμένης	16 Ανάλκιμο	-	Filippidis et al. 2007
Σκάλωμα, Κηροστάτης	40 (HEU+ Μορδενίτης)	20-60	Μάραντος κ.ά. 2000α

Πίνακας 6. Περιεκτικότητα σε ζεόλιθο των τοφικών σχηματισμών από διάφορες θέσεις του Νομού Κυκλάδων [HEU: Ζεόλιθος τύπου-HEU (Κλινοπτιλόλιθος-Ευλανδίτης)].

Θέση, Νήσος	Μέση τιμή Ζεόλιθου (% κ.β.)	Ελάχιστο-Μέγιστο (% κ.β.)	Βιβλιογραφία
Παναγιά-Κήπτοι,	45 Μορδενίτης	-	Filippidis et al. 2007
Νήσος Μήλος	28 Μορδενίτης	-	Φιλίππιδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002
Όρμος Συκιά-Αγ. Ανδρέας,	55 HEU	40-70	Fragoulis et al. 1997
Νήσος Κίμωλος	73 Μορδενίτης	70-75	Fragoulis et al. 1997
	30 Μορδενίτης	-	Filippidis et al. 2007
	23 Μορδενίτης	-	Φιλίππιδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002
Πολύαιγος-Μυρσίνη,	61 Μορδενίτης	-	Filippidis et al. 2007
Νήσος Πολύαιγος	40 Μορδενίτης	20-65	Κανάρης 1989
	66 (HEU+ Μορδενίτης)	-	Filippidis et al. 2007
	58 (HEU+ Μορδενίτης)	-	Φιλίππιδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002
Ακρωτήρι,	49 HEU	-	Kitsopoulos et al. 1998
Νήσος Θήρα	33 HEU	-	Filippidis et al. 2007
	72 (HEU+ Μορδενίτης)	-	Filippidis et al. 2007
	53 (HEU+ Μορδενίτης)	-	Φιλίππιδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002
Όρμος Μπάλος, Νήσος Θήρα	56 Μορδενίτης	-	Filippidis et al. 2007

Πίνακας 7. Περιεκτικότητα σε ζεόλιθο των τοφικών σχηματισμών από διάφορες θέσεις της Λεκάνης Καρλοβασιού-Μαραθόκαμπτου της Νήσου Σάμου [HEU: Ζεόλιθος τύπου-HEU (Κλινοπυλλόλιθος-Ευλανθίτης)].

Μέση τιμή Ζεόλιθου (% κ.β.)	Ελάχιστο-Μέγιστο (%κ.β.)	Βιβλιογραφία
91 HEU	-	Kantiranis et al. 2011
89 HEU	-	Kantiranis et al. 2006
62 HEU	34-91	Filippidis et al. 2007
57 HEU	47-74	Kantiranis et al. 2004
64 Μορδενίτης	-	Filippidis et al. 2007
72 Ανάλκιμο	-	Filippidis et al. 2005
71 Ανάλκιμο	-	Kantiranis et al. 2010
44 Ανάλκιμο	27-71	Filippidis et al. 2007
66 Χαβαζίτης	-	Filippidis et al. 2007
81 (HEU+Μορδενίτης)	-	Filippidis et al. 2007
78 (HEU+Μορδενίτης)	-	Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002
55 (HEU+Ανάλκιμο)	-	Filippidis et al. 2007
47 (HEU+Φιλλιψίτης)	-	Filippidis et al. 2007

Πίνακας 8. Μέσος όρος τιμών ποιότητας σε Αρχικό Αστικό Λύμα (ΑΑΛ) και στο Διαυγές Νερό (ΔΝ), μετά την κατεργασία με ΕΛΦΥΖΕ (Φιλιππίδης κ.ά. 2007α, 2008α,γ, 2009, Filippidis et al. 2008α-d, 2009, 2010α).

Παράμετροι (όριο ανίχνευσης)	ΑΑΛ	ΔΝ	± %
pH (0,1)	8,4	7,6	- 10
Χρώμα, mg/L (5)	1311	96	- 93
Αιωρούμενα στερεά, mg/L (5)	266	15	- 94
COD: Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο, mg/L (15)	522	24	- 95
Διαλυμένο οξυγόνο, mg/L (0.1)	0,6	6,3	+ 950
P ₂ O ₅ , mg/L (0,02)	13,06	0,36	- 97
NH ₄ , mg/L (0,02)	48,50	0,35	- 99
NO ₃ , mg/L (2)	47	4	- 91
Cr, mg/L (0,02)	0,20	0,02	- 90
Mn, mg/L (0,02)	0,31	0,02	- 94
Ni, mg/L (0,02)	0,28	0,02	-93

Πίνακας 9. Μέσος όρος τιμών ποιότητας σε Αρχικό Υγρό Απόβλητο Βαφείου (ΑΥΑΒΑ) και στο Διαυγές Νερό (ΔΝ), μετά την κατεργασία με ΕΛΦΥΖΕ (Φιλιππίδης κ.ά. 2008α,β, Filippidis et al. 2008b).

Παράμετροι (όριο ανίχνευσης)	ΑΥΑΒΑ	ΔΝ	± %
pH (0,1)	8,6	8,0	- 7
Χρώμα, mg/L (5)	1264	40	- 97
Αιωρούμενα στερεά, mg/L (5)	127	9	- 93
COD: Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο, mg/L (15)	432	23	- 95
P ₂ O ₅ , mg/L (0,02)	8,56	0,18	- 98
NH ₄ , mg/L (0,02)	20,05	0,42	- 98

5 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΒΥΡΣΟΔΕΨΕΙΟΥ

Η κατεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων βυρσοδεψείου (αρχικού pH 8,8) με τον ΕΛΦΥΖΕ (κοκκομετρία <1,5 mm) έδωσε διαυγές νερό (τελικού pH 7,2), απαλλαγμένο από οσμές και βελτιωμένο στις ποιοτικές παραμέτρους του χρώματος, των αιωρούμενων στερεών και του P₂O₅ κατά 98-99% (Πίν. 10). Οι τελικές αυτές τιμές του pH και των ποιοτικών παραμέτρων στο διαυγές νερό, είναι μικρότερες από το ανώ-

τατο επιτρεπόμενο όριο των πρότυπων νερών, για διάθεση σε φυσικό αποδέκτη, για άρδευση, κολύμβηση και διαβίωση ψαριών. Η ζεολόσση είναι άοσμη, συνεκτική και κατάλληλη για ασφαλή απόθεση, εξαιτίας της καθήλωσης των επιβλαβών συστατικών στους μικρο- μέσο- και μακρο-πόρους του ΕΛΦΥΖΕ. Αυτά τα συστατικά δεν εκπλύνονται με το νερό της βροχής, προστατεύοντας έτσι την ποιότητα των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.

Πίνακας 10. Ποιοτικά χαρακτηριστικά σε Αρχικό Υγρό Απόβλητο Βυρσοδεψείου (ΑΥΑΒΥ) και στο Διαυγές Νερό (ΔΝ), μετά την κατεργασία με ΕΛΦΥΖΕ (Filippidis et al. 2008α).

Παράμετροι (όριο ανίχνευσης)	ΑΥΑΒΥ	ΔΝ	± %
pH (0,1)	8,8	7,2	- 18
Χρώμα, mg/L (5)	11200	194	- 98
Αιωρούμενα Στερεά, mg/L (5)	1955	24	- 99
P ₂ O ₅ , mg/L (0,02)	61,97	0,68	- 99

6 ΥΔΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΕΛΦΥΖΕ

Η προσθήκη του ΕΛΦΥΖΕ στα ύδατα, έχει ως αποτέλεσμα τη δέσμευση ανόργανων, οργανικών, οργανομεταλλικών, αερίων, βακτηριδίων, μετάλλων και ραδιονουκλιδίων σε ποσοστό που κυμαίνεται από 20% έως 100% (e.g., Misaelides et al. 1994, 1995a,b, Φιλιππίδης κ.α. 2007β, Filippidis 2010b). Ο ΕΛΦΥΖΕ εμπλουτίζει το νερό σε οξυγόνο (οξυγονούχα ρεύματα) και ρυθμίζει το pH των υδάτων προς το ουδέτερο, αυξάνοντας ή μειώνοντας αυτό, ανάλογα με την οξύτητα ή αλκαλικότητα των υδάτων (e.g., Colella & Mumpton 2000, Kallo et al. 2001, Filippidis & Kantiranis 2007). Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού έκπλυσης που προήλθε από την έκπλυση με απονισμένο νερό της ζεολυματολάσσης (Πίν. 11), αποδεικνύουν την καθήλωση των επιβλαβών ουσιών στον ΕΛΦΥΖΕ (Godelitsas et al. 2001, 2003).

Η χρήση του ΕΛΦΥΖΕ σε υδατικά συστήματα και στις γεωργικές καλλιέργειες, απομακρύνει κυανοβακτήρια κατά 51-92% (Πίν. 12), αυξάνει την παραγωγή των γεωργικών προϊόντων κατά 17-66% (Πίν. 13), βελτιώνει την ποιότητα των αγροτικών προϊόντων κατά 4-46% (Πίν. 14), μειώνει τη χρήση λιπασμάτων

κατά 56-100%, μειώνει τη χρήση του ύδατος άρδευσης κατά 33-67%, εμποδίζει την έκπλυση και μετακίνηση των επιβλαβών ουσιών από το χερσαίο στο υδάτινο περιβάλλον, προστατεύοντας έτσι την ποιότητα των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.

Πίνακας 11. Αρχικό Αστικό Λύμα (ΑΑΛ), Διαυγές Νερό (ΔΝ) μετά την κατεργασία με ΕΛΦΥΖΕ και Νερό Έκπλυσης της Ζεολυματολάσσης (NEZ) (Filippidis et al. 2008c).

Παράμετροι (Όριο ανίχνευσης)	ΑΑΛ	ΔΝ	± %	NEZ	± %
pH (0,1)	8,9	7,4	- 17	5,6	- 37
Χρώμα, mg/L (5)	1470	49	- 97	41	- 97
Αιωρούμενα στερεά, mg/L (5)	325	<5	- 100	<5	- 100
Διαλυμένο οξυγόνο, mg/L (0,1)	0,6	6,3	+ 950	6,3	+ 950
SO ₄ , mg/L (0,02)	0,74	<0,02	- 100	<0,02	- 100
NO ₃ , mg/L (0,02)	46,50	3,90	- 92	3,80	- 92
NO ₂ , mg/L (0,02)	0,11	<0,02	- 100	<0,02	- 100
Cr, mg/L (0,02)	0,20	<0,02	- 100	<0,02	- 100
Mn, mg/L (0,02)	0,31	0,02	- 94	<0,02	- 100
Ni, mg/L (0,02)	0,28	<0,02	- 100	<0,02	- 100
Cu, mg/L (0,02)	0,05	<0,02	- 100	<0,02	- 100

Η χρήση του ΕΛΦΥΖΕ ως πρόσθετο ζωοτροφών και υλικό δαπέδου κτηνοτροφικών μονάδων αυξάνει την παραγωγή και βελτιώνει την ποιότητα των σχετικών προϊόντων, μειώνει την κατανάλωση τροφής, τις ασθένειες και τη φαρμακευτική αγωγή των ζώων, τη θνησιμότητα των νεογνών, τη δυσσομία και μετατρέπει την κοπριά σε άοσμο λίπασμα (Πίν. 15).

Πίνακας 12. Ικανότητα απομάκρυνσης κυανοβακτηρίων με τη χρήση του ΕΛΦΥΖΕ (Filippidis et al. 2010b,c, Φιλιππίδης κ.ά. 2011).

	Συγκέντρωση		
	Αρχική	Μετά την κατεργασία με ΕΛΦΥΖΕ	± %
<i>Colonial Microcystis</i> , Νερό λίμνης Δοϊράνης (colonies/mL)	320	157	- 51
<i>Filamentous</i> , Νερό λίμνης Δοϊράνης (filaments/mL)	8254	2069	- 75
<i>Chroococcus</i> , Καλλιέργεια (cells/mL)	1433751	124373	- 91
	478066	36508	- 92

7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος (ΕΛΦΥΖΕ) είναι πολύ υψηλής ποιότητας. Κατά μέσο όρο περιέχει 89% κ.β. ζεόλιθο τύπου-HEU, 3% κ.β. (μαρμαρυγία + αργιλικά ορυκτά), 5% κ.β. αστίους και 3% κ.β. (χαλαζία + χριστοβαλίτη).

Η ορυκτολογική σύσταση και οι φυσικο-χημικές ιδιότητες, καθιστούν τον ΕΛΦΥΖΕ κατάλληλο υλικό για πολυάριθμες περιβαλλοντικές, βιομηχανικές, αγροτικές και υδατικές εφαρμογές, όπως καθαρισμό αστικών λυμάτων και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων, παραγωγή άοσμης και συνεκτικής ζεολυματολάσσης, κατεργασία λυματολάσσης και βιομηχανικής λάσπης για

ασφαλή απόθεση, εξυγίανση και οξυγόνωση υδάτινων οικοσυστημάτων, δέσμευση και απομάκρυνση κυανοβακτηρίων, εξασθενούς χρωμίου και ραδιονουκλιδίων, βελτίωση τεχνητών υδροβιότοπων και λοιπών μονάδων διαχείρισης υδάτων, βελτίωση ποιότητας πόσιμου νερού, ιχθυοκαλλιέργειες, αποσμητικό υλικό, μετατροπή κοπριάς σε άοσμο λίπασμα, καθαρισμό και ξήρανση αερίων, ζωοτροφές, εδαφοβελτιωτικό γεωργικών καλλιεργειών, βελτιωτικό όξινων και αλκαλικών εδαφών, διαχείριση αποβλήτων μεταλλείων και επιστροφή εδαφών σε γεωργική χρήση, υπόστρωμα θερμοκηπίων και ανθοκομικής, υγιεινή και ασφάλεια τροφίμων, βελτίωση γεύσης και ποιότητας τροφίμων, ανθεκτικότερο και υγιέστερο γρασίδι, συμπλήρωμα διατροφής, κ.α.

Πίνακας 13. Αύξηση παραγωγής και βελτίωση ποιότητας των αγροτικών προϊόντων με προσθήκη ΕΛΦΥΖΕ σε αγροτικά εδάφη (Φιλιππίδης 2007, 2010, Φιλιππίδης κ.ά. 2007γ, Filippidis 2010b).

	Λίπασμα (kg/στρέμμα)		Αρδεύσεις Αριθμός ± %		Παραγωγή (kg/στρέμμα) Χωρίς ΕΛΦΥΖΕ με ΕΛΦΥΖΕ ± %	
Σιτάρι	20				170	+ 29
	0				220	
	10				70	+ 57
Ρύζι	0				110	
	90				880	+ 34
	40				1180	
Καλαμπόκι	120	3			800	+ 50
	0	2	- 33		1200	
	0	1	- 67		800	± 0
Αύξηση παραγωγής						
Τομάτα	48-52%	Ακτινίδια		45%	Γαρίφαλο	
Σταφύλι	48-66%	Βαμβάκι		17%	Αύξηση ανθοφορίας:	25%

Πίνακας 14. Ποιοτικά χαρακτηριστικά τομάτας με προσθήκη ΕΛΦΥΖΕ σε αγροτικά εδάφη (Φιλιππίδης 2007, 2010, Φιλιππίδης κ.ά. 2007γ, Filippidis 2010b).

	Παραγωγής		
	χωρίς ΕΛΦΥΖΕ	με ΕΛΦΥΖΕ	± %
Διαλυτά στερεά συστατικά (%)	4,20	4,35	+ 4
Βιταμίνη C, (mg/100g)	6,81	8,61	+ 26
Συνεκτικότητα σάρκας, (kg)	0,619	0,906	+ 46

Πίνακας 15. ΕΛΦΥΖΕ ως πρόσθετο ζωοτροφών και υλικό δαπέδου κτηνοτροφικών μονάδων (Φιλιππίδης 2007, 2010, Φιλιππίδης κ.ά. 2007γ, Filippidis 2010b).

Αγελάδες: 17% αύξηση γαλακτοπαραγωγής	Μείωση φαρμακευτικής αγωγής
Κοτόπουλα: 7% αύξηση βάρους	Μείωση ασθενειών ζώων
Μείωση θνησιμότητας νεογνών	Μείωση δυσσομίας
Μετατροπή κοπριάς σε άοσμο λίπασμα	Μείωση κατανάλωσης τροφής
Βελτίωση γεύσης και ποιότητας των προϊόντων (κρέας, γάλα, αυγά, κλπ.)	

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστίες εκφράζονται στην GEO-VET Ν. Αλεξανδρίδης & Σια Ο.Ε. για την προμήθεια και επεξεργασία του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου (ΕΛΦΥΖΕ).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Αποστολίδης Ν.Α. 2010. Ορυκτολογία και δεσμευτική ικανότητα των ζεολιθοφόρων σχηματισμών Βορείου Γουρουνόρεματος (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Διατριβή Ειδικεύσεως, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 29σ.
- Βογιατζής Δ. 2009. Χρήση ιπτάμενης τέφρας και φυσικού ζεόλιθου στην παρασκευή ελαφροβαρών κονιαμάτων. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 172σ.
- Βογιατζής Δ., Χρηστάρας Β., Φιλippiίδης Α., Κασώλη-Φουρνάρη Α., Καντηράνης Ν., Μοροπούλου Α. & Μπακόλας Α. 2008. Αξιολόγηση της Συμπαγοποίησης Κονιαμάτων Τσιμέντου-Άμμου-Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου με Τεχνικές Υπερήχων. 1^ο Πανελ. Συν. Δομικών Υλικών, Αθήνα, Β, 1099-1110.
- Βούτα Σ. 2009. Ορυκτολογία και δεσμευτική ικανότητα ζεόλιθου Βορείου Ξεροβουνίου (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Διατριβή Ειδικεύσεως, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 29σ.
- Καλαμπαλίκη Σ. 2009. Ορυκτολογία και δεσμευτική ικανότητα ζεόλιθου Βορείου Ξεροβουνίου (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Διατριβή Ειδικεύσεως, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 35σ.
- Κανάρης Ι. 1989. Οι ζεόλιθοι της Ν. Πολυαίγου. Εσвт. Έκθεση ΙΓΜΕ, Αθήνα, 21σ.
- Κοσιάρης Γ., Καραντάσης Σ. & Γρηγοριάδης Γ. 1987. Εμφάνσεις ζεόλιθων στη Δ. Θράκη. ΙΓΜΕ, Αθήνα, 37σ.
- Μάραντος Ι. 2004. Μελέτη εξαλλοιώσεων Τριτογενών ηφαιστειών λεκάνης Φερών Ν. Έβρου, με έμφαση στη γένεση των ζεόλιθων και των πιθανών εφαρμογών τους. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 264σ.
- Μάραντος Ι. & Περδικάκης Β. 1994. Μελέτη ορυκτολογικής σύστασης, αφυδάτωσης / προσρόφησης νερού και ιοντοανταλλακτικής ικανότητας ζεολιθικών τόφων, από την περιοχή Πετρωτών-Πενταλόφου (Λεκάνη Ορεσιτιάδας), Ν. Έβρου. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 30, 311-321.
- Μάραντος Ι., Κοσιάρης Γ., Καραντάσης Σ. & Γρηγοριάδης Γ. 1988. Μελέτη των Τριτογενών ζεολιθικών πυροκλαστικών της περιοχής των Μεταξάδων του Νομού Έβρου. ΙΓΜΕ, Αθήνα, 13σ.
- Μάραντος Ι., Κοσιάρης Γ., Καραντάσης Σ. & Γρηγοριάδης Γ. 1989. Μελέτη των Τριτογενών ζεολιθικών πυροκλαστικών σχηματισμών της περιοχής Μεταξάδων του Νομού Έβρου. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 23, 443-450.
- Μάραντος Ι., Κοσιάρης Γ., Περδικάκης Β. & Καραντάσης Σ. 2000α. Κοιτασματολογική μελέτη ζεολιθικών τόφων περιοχής Σκαλώματος, Ν. Ροδόπης. ΙΓΜΕ, Αθήνα, 56σ.
- Μάραντος Ι., Κοσιάρης Γ., Περδικάκης Β., Καραντάσης Σ. & Κακλαμάνης Ν. 2000β. Δειγματοληψία μεγάλου δείγματος – προετοιμασία κοκκομετρικών κλασμάτων για εφαρμογές – Ορυκτολογική μελέτη και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά κλασμάτων. ΙΓΜΕ, Αθήνα, 8σ.
- Μάραντος Ι., Μιχαήλ Κ. & Κοσιάρης Γ. 2008. Κοιτασματολογικά στοιχεία ζεολιθικών τόφων Πετρωτών. ΙΓΜΕ, Αθήνα, 80σ.
- Μισαηλίδης Π., Γκοντελίτσας Α. & Φιλippiίδης Α. 1994. Δέσμευση Καισίου από ζεολιθοφόρο πέτρωμα της περιοχής Μεταξάδων (Ν. Έβρου, Θράκη). 15^ο Πανελ. Συν. Χημείας, Θεσσαλονίκη, Α, 218-221.
- Τζάμος Ε. 2009. Ορυκτολογία και δεσμευτική ικανότητα ζεόλιθου Νοτίου Ξεροβουνίου (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Διατριβή Ειδικεύσεως, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 42σ.
- Τζάμος Ε., Αποστολίδης Ν., Παραγιός Ι., Καντηράνης Ν., Παπαστέργιος Γ., Φιλippiίδης Α., Σικαλίδης Κ. & Τσιραμπίδης Α. 2011. Ικανότητα ανταλλαγής ιόντων ζεολιθικών τόφων Γουρουνόρεματος (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. 4^ο Περιβαλ. Συν. Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, 8σ.
- Τσιραμπίδης Α.Ε. 1991. Μελέτη των ζεολιθοφόρων ηφαιστειοκλαστικών ιζημάτων των Μεταξάδων Έβρου. Ορυκτός Πλούτος, 72, 41-48.
- Τσιραμπίδης Α. & Φιλippiίδης Α. 2011. Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα (ΒΟΠ) Μακεδονίας-Θράκης και Επιχειρήσεις Εκμετάλλευσης των ΒΟΠ Μακεδονίας-Θράκης. Θεσσαλονίκη, 28σ.
- Φιλippiίδης Α. 2005α. Μελέτη: Ορυκτολογία και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά πέντε δειγμάτων φυσικού ζεόλιθου για λογαριασμό της Ν. Αλεξανδρίδης & Σια ΟΕ, Θεσσαλονίκη, 10σ.
- Φιλippiίδης Α. 2005β. Εξυγίανση και προστασία των υδάτων της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο. 13^ο Σεμ. Προστασία του Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, 73-84.
- Φιλippiίδης Α. 2007. Ζεόλιθοι Δήμου Τριγώνου του Νομού Έβρου στη βιομηχανική, αγροτική, κτηνοτροφική και περιβαλλοντική τεχνολογία. Ημερίδα: Δυνατότητες Ανάπτυξης στο Βόρειο Έβρο, Πετρωτά, 89-107.
- Φιλippiίδης Α. 2008. Εξυγίανση και προστασία της λίμνης της Καστοριάς, αύξηση παραγωγής και βελτίωση ποιότητας αγροτικών προϊόντων με τη χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου. Ημερίδα: Η λίμνη της Καστοριάς και φιλοπεριβαλλοντικές μέθοδοι γεωργίας, Μαυροχώρι Καστοριάς, 1σ.
- Φιλippiίδης Α. 2009. Διαχείριση αστικών λυμάτων και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων με Ελληνικό φυσικό ζεόλιθο. Άρθρο ανασκόπησης. Συν. Ολοκληρωμένη διαχείριση υδατικών πόρων, Βόλος, 2, 829-836.
- Φιλippiίδης Α. 2010. Περιβαλλοντικές, γεωργικές, κτηνοτροφικές και βιομηχανικές εφαρμογές του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου. Ηιών, 7, 14-16.
- Φιλippiίδης Α. 2011. Φυσικοί ζεόλιθοι – εφαρμογή στις καλλιέργειες. Ημερίδα: Πολυδύναμες καλλιέργειες, η περίπτωση του ιπποφαούς, Αιανή Κοζάνης, 1σ.
- Φιλippiίδης Α. & Καντηράνης Ν. 2002. Μελέτη: Μορφολογία, ορυκτολογία, χημεία, ορυκτοχημεία και ιοντοανταλλακτική ικανότητα πέντε δειγμάτων φυσικού ζεόλιθου για λογαριασμό της Ν. Αλεξανδρίδης & Σια ΟΕ, Θεσσαλονίκη, 5σ.
- Φιλippiίδης Α. & Καντηράνης Ν. 2005. Βιομηχανικές, αγροτικές, κτηνοτροφικές και περιβαλλοντικές χρήσεις των φυσικών ζεόλιθων της Θράκης. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 37, 90-101.
- Φιλippiίδης Α. & Κασώλη-Φουρνάρη Α. 2002. Διαχείριση υδατινών οικοσυστημάτων με τη χρήση Ελληνικών φυσικών ζεολιθών. 12^ο Σεμ. Προστασία του Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, 75-82.
- Φιλippiίδης Α., Καντηράνης Ν., Δρακούλης Α. & Βογιατζής Δ. 2006. Εξυγίανση και προστασία της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο. 2^ο Συν. Συμβουλίου Περιβάλλοντος του ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, 273-279.
- Φιλippiίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλippiίδης Σ. & Παραγιός Ι. 2007α. Καθαρισμός αστικών λυμάτων και παραγωγή άοσμης λυματολάσπης με τη χρήση πορώδους Ελληνικού φυσικού ζεόλιθου των Πετρωτών Έβρου. 3^ο Πανελ. Συμπ. Πορώδων Υλικών, Θεσσαλονίκη, 23-25.
- Φιλippiίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλippiίδης Σ. & Παραγιός Ι. 2007β. Εξυγίανση και προστασία της λίμνης Κορώνειας με Ελληνικό φυσικό ζεόλιθο των Πετρωτών Έβρου. 3^ο Πανελ. Συμπ. Πορώδων Υλικών, Θεσσαλονίκη, 110-112.
- Φιλippiίδης Α., Σιώμος Α., Μπαρμπαγιάννης Ν. & Φιλippiίδης Σ. 2007γ. Αγροτικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές με τη Χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου των Πετρωτών Έβρου. Συν. J. Monnet, Βέροια, 10σ.
- Φιλippiίδης Α., Αποστολίδης Ν., Παραγιός Ι. & Φιλippiίδης Σ. 2008α. Παραγωγή άοσμης λυματολάσπης, καθαρισμός υγρών αποβλήτων βαφείου και αστικών λυμάτων, με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 3^ο Περιβαλ. Συν. Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, 8σ.
- Φιλippiίδης Α., Αποστολίδης Ν., Παραγιός Ι. & Φιλippiίδης Σ. 2008β. Καθαρισμός βιομηχανικών υγρών αποβλήτων βαφείου και παραγωγή συνεκτικής ζεο-λάσπης με Ελλη-

- νικό Φυσικό Ζεόλιθο. 8^ο Υδρογεωλογικό Συν. Ελλάδας, Αθήνα, 2, 783-788.
- Φιλίππιδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλίππιδης Σ. & Παραγιός Ι. 2008γ. Καθαρισμός αστικών λυμάτων, παραγωγή άοσμης και συνεκτικής ζεο-λυματολάσσης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 8^ο Υδρογεωλογικό Συν. Ελλάδας, Αθήνα, 2, 789-798.
- Φιλίππιδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλίππιδης Σ. & Παραγιός Ι. 2009. Καθαρισμός αστικών λυμάτων και παραγωγή άοσμης-συνεκτικής λυματολάσσης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. Τιμητικός Τόμος στον Καθ. ΑΓΘ Χρ. Τζιμόπουλο, ΥΔΡΟΓΑΙΑ, 425-434.
- Φιλίππιδης Α., Μουστάκα-Γούνη Μ., Κατσιάπη Μ. & Φιλίππιδης Σ. 2011. Απομάκρυνση κυανοβακτηρίων με τη χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου. 4^ο Περιβαλ. Συν. Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, 9ο.
- Baerlocher Ch., Meier W.M. & Olson D.H. 2001. Atlas of Zeolite Framework Types. Elsevier, Amsterdam, 301p.
- Colella C. & Mumpton F.A. 2000. Natural Zeolites for the Third Millenium. De Frede Editore, Napoli, 483p.
- Colella C., De Gennaro M. & Aiello R. 2001. Use of zeolitic tuff in the building industry. In: Natural Zeolites, Bish D.L. & Ming D.W., eds, Rev. Miner. & Geochem., 45, Miner. Soc. America, Washington DC, 551-587.
- Deligiannis K., Lainas Th., Arsenos G., Papadopoulos E., Fortomaris P., Kufidis D., Stamataris C. & Zygoiannis D. 2005. The effect of feeding clinoptilolite on food intake and performance of growing lambs infected or not with gastrointestinal nematodes. Livestock Production Sci., 96, 195-203.
- Filippidis A. 1993. New find of moissanite in the Metaxades zeolite-bearing volcanoclastic rocks, Thrace County, Greece. N. Jb. Min. Msh., 11, 521-527.
- Filippidis A. 2008. Treatment and recycling of municipal and industrial waste waters using Hellenic Natural Zeolite. AQUA 2008, 3rd Intern. Conf. Water Sci. & Techn., Athens, 5p.
- Filippidis A. 2010a. Purification of municipal wastewaters and production of odorless and cohesive zeo-sewage sludge, using Hellenic Natural Zeolite. Sci. Annals, Geology, Aristotle Univ., Spec. Publ., 100, 55-62.
- Filippidis A. 2010b. Environmental, industrial and agricultural applications of Hellenic Natural Zeolite. Hellenic J. Geosci., 45, 91-100.
- Filippidis A. & Kantiranis N. 2007. Experimental neutralization of lake and stream waters from N. Greece using domestic HEU-type rich natural zeolitic material. Desalination, 213, 47-55.
- Filippidis A., Kantiranis N., Drakoulis A. & Vogiatzis D. 2005. Quality, pollution, treatment and management of drinking, waste, underground and surface waters, using analcime-rich zeolitic tuff from Samos island, Hellas. 7th Hellenic Hydrogeol. Conf., Athens, 2, 219-224.
- Filippidis A., Kantiranis N., Stamatakis M., Drakoulis A. & Tzamos E. 2007. The cation exchange capacity of the Greek zeolitic rocks. Bull. Geol. Soc. Greece, 40, 723-735.
- Filippidis A., Apostolidis N., Filippidis S. & Paragios I. 2008a. Purification of industrial and urban wastewaters, production of odorless and cohesive zeo-sewage sludge using Hellenic Natural Zeolite. Second Intern. Conf. Small & Decentralized Water & Wastewater Treatment Plants, Skiathos, 403-408.
- Filippidis A., Apostolidis N., Paragios I. & Filippidis S. 2008b. Purification of dye-work and urban wastewaters, production of odorless and cohesive zeo-sewage sludge, using Hellenic Natural Zeolite. 1st Intern. Conf. Hazardous Waste Management, Chania, 8p.
- Filippidis A., Apostolidis N., Paragios I. & Filippidis S. 2008c. Safe management of sewage sludge, produced by treatment of municipal sewage with Hellenic Natural Zeolite. AQUA 2008, 3rd Intern. Conf. Water Sci. & Techn., Athens, 5p.
- Filippidis A., Apostolidis N., Paragios I. & Filippidis S. 2008d. Zeolites clean up. Industrial Minerals, April, 68-71.
- Filippidis A., Papastergios G., Apostolidis N., Paragios I., Filippidis S. & Sikalidis C. 2009. Oderless and cohesive zeo-sewage sludge produced by Hellenic Natural Zeolite treatment. 3rd AMIREG Intern. Conf. Assessing Footprint Res. Utilization & Hazardous Waste Management, Athens, 96-100.
- Filippidis A., Papastergios G., Apostolidis N., Filippidis S., Paragios I. & Sikalidis C. 2010a. Purification of urban wastewaters by Hellenic Natural Zeolite. Bull. Geol. Soc. Greece, 43, 2597-2605.
- Filippidis A., Moustaka-Gouni M., Papastergios G., Katsiapi M., Kantiranis N., Karamitsou V., Vogiatzis D. & Filippidis S. 2010b. Cyanobacteria removal by Hellenic Natural Zeolite. Third Intern. Conf. Small and Decentralized Water & Wastewater Treatment Plants, Skiathos, 383-387.
- Filippidis A., Moustaka-Gouni M., Kantiranis N., Katsiapi M., Papastergios G., Karamitsou V., Vogiatzis D. & Filippidis S. 2010c. Chroococcus (Cyanobacteria) removal by Hellenic Natural Zeolite. 8th Intern. Conf. Natural Zeolites, Sofia, 91-92.
- Fokas P., Zervas G., Fegeros K. & Zoipoulos P. 2004. Assessment of Pb retention coefficient and nutrient utilization in growing pigs fed diets with added clinoptilolite. Animal Feed Sci. & Techn., 117, 121-129.
- Fragoulis D., Chaniotakis E. & Stamatakis M.G. 1997. Zeolitic tuffs of Kimolos island, Aegean sea, Greece and their industrial potential. Cement & Concrete Res., 27, 889-905.
- Godelitsas A., Charistos D., Tshipis A., Tshipis C., Filippidis A., Triantafyllidis C., Manos G. & Siapkias D. 2001. Characterisation of zeolitic materials with a HEU-type structure modified by transition metal elements: Definition of acid sites in Nickel-loaded crystals in the light of experimental and quantum-chemical results. Chemistry Eur. J., 7, 3705-3721.
- Godelitsas A., Charistos D., Tshipis C., Misaelides P., Filippidis A. & Schindler M. 2003. Heterostructures patterned on aluminosilicate microporous substrates: Crystallisation of cobalt (III) tris(N,N-diethyl-dithiocarbamate) on the surface of HEU-type zeolite. Microporous & Mesoporous Materials, 61, 69-77.
- Haidouti C. 1997. Inactivation of mercury in contaminated soils using natural zeolites. The Science of the Total Environment, 208, 105-109.
- Hall A., Stamatakis M.G. & Walsh J.N. 2000. The Pentalofos zeolitic tuff formation: A giant ion-exchange column. Annales Geologiques des Pays Helleniques, 38, 175-192.
- Harben P.W. 2002. The Industrial Minerals HandyBook: A Guide to Markets, Specifications & Pricess. Pensord, Blackwood, UK, 374-379.
- Kallo D. 2001. Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment. In: Natural Zeolites, Bish D.L. & Ming D.W., eds, Rev. Miner. & Geochem., 45, Miner. Soc. America, Washington DC, 519-550.
- Kantiranis N., Stamatakis M., Filippidis A. & Squires C. 2004. The uptake ability of the clinoptilolite tuffs of Samos Island, Greece. Bull. Geol. Soc. Greece, 36, 89-96.
- Kantiranis N., Chrissafis C., Filippidis A. & Paraskevopoulos K. 2006. Thermal distinction of HEU-type mineral phases contained in Greek zeolite-rich volcanoclastic tuffs. European J. Mineralogy, 18, 509-516.
- Kantiranis N., Sikalidis C., Papastergios G., Squires C. & Filippidis A. 2010. Continuous extra-framework Na⁺ release from Greek Analcime-rich volcanoclastic rocks on exchange with NH₄⁺. Sci. Annals, Geology, Aristotle Univ., Spec. Publ., 100, 81-87.
- Kantiranis N., Sikalidis K., Godelitsas A., Squires C., Papastergios G. & Filippidis A. 2011. Extra-framework cation release from heulandite-type rich tuffs on exchange with NH₄⁺. J. Envir. Management, 92, 1569-1576.
- Kassoli-Fournaraki A., Stamatakis M., Hall A., Filippidis A., Michailidis K., Tsirambides A. & Koutles Th. 2000. The Ca-rich clinoptilolite deposit of Pentalofos, Thrace, Greece. In: Natural Zeolites for the Third Millennium Colella C. & Mumpton F.A. eds, De Frede, Napoli, 193-202.

- Katranas T.K., Vlessidis A.G., Tsiatouras V.A., Triantafyllidis K.S. & Evmiridis N.P. 2003. Dehydrogenation of propane over natural clinoptilolite zeolites. *Microporous & Mesoporous Materials*, 61, 189-198.
- Kirov G.N., Filippidis A., Tsiambides A., Tzvetanov R.G. & Kassoli-Fournaraki A. 1990. Zeolite-bearing rocks in Petrotia area (Eastern Rhodope Massif, Greece). *Geologica Rhodopica*, 2, 500-511.
- Kitsopoulos K.P., Scott P.W. & Dunham A.C. 1998. Beneficiation of zeolite-rich volcanoclastic materials. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 32, 265-272.
- Koutles Th., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A. & Tsiambides A. 1995. Geology and geochemistry of the Eocene zeolitic-bearing volcanoclastic sediments of Metaxades, Thrace, Greece. *Estudios Geol.*, 51, 19-27.
- Krestou A., Xenidis A. & Papias D. 2003. Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by natural zeolitic tuff. *Minerals Engineering*, 16, 1363-1370.
- Kyriakis S.C., Papaioannou D.S., Alexopoulos C., Polizopoulou Z., Tzika E.D. & Kyriakis C.S. 2002. Experimental studies on safety and efficacy of the dietary use of a clinoptilolite-rich tuff in sows: a review of recent research in Greece. *Microporous & Mesoporous Materials*, 51, 65-74.
- Marantos I., Markopoulos T. & Christidis G.E. 2007. Zeolitic alteration in the Tertiary Feres volcano-sedimentary basin, Thrace, NE Greece. *Mineralogical Magazine*, 71, 327-346.
- Marantos I., Markopoulos T., Christidis G.E. & Perdikatsis V. 2008. Geochemical characteristics of the alteration of volcanic and volcanoclastic rocks in the Feres Basin, Thrace, NE Greece. *Clay Minerals*, 43, 575-595.
- Ming D.W. & Allen E.R. 2001. Use of natural zeolites in agronomy, horticulture and environmental soil remediation. In: *Natural Zeolites*, Bish D.L. & Ming D.W., eds, Rev. Miner. & Geochem., 45, Miner. Soc. America, Washington DC, 619-654.
- Misaelides P., Godelitsas A., Charistos V., Ioannou D. & Charistos D. 1994. Heavy metal uptake by zeoliferous rocks from Metaxades, Thrace, Greece: An exploratory study. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, 183, 159-166.
- Misaelides P., Godelitsas A. & Filippidis A. 1995a. The use of zeoliferous rocks from Metaxades-Thrace, Greece, for the removal of caesium from aqueous solutions. *Fresenius Envir. Bull.*, 4, 227-231.
- Misaelides P., Godelitsas A., Filippidis A., Charistos D. & Anousis I. 1995b. Thorium and uranium uptake by natural zeolitic materials. *The Science of the Total Environment*, 173/174, 237-246.
- Moirou A., Xenidis A. & Paspaliaris I. 2001. Stabilization Pb, Zn, and Cd- contaminated soil by means of natural zeolites. *Soil & Sediment Contamination*, 10, 251-267.
- Papadopoulos A., Fatta D., Parperis K., Mentzis A., Haralambous K.J. & Loizidou M. 2004. Nickel uptake from a wastewater stream produced in a metal finishing industry by combination of ion-exchange and precipitation methods. *Separation & Purification Techn.*, 39, 181-188.
- Papaioannou D.S., Kyriakis S.C., Papasteriadis A., Roubies N., Yannakopoulos A. & Alexopoulos C. 2002a. A field study on the effect of in-feed inclusion of a natural zeolite (clinoptilolite) on health status and performance of sows/gilts and their litters. *Res. Veterinary Sci.*, 72, 51-59.
- Papaioannou D.S., Kyriakis S.C., Papasteriadis A., Roubies N., Yannakopoulos A. & Alexopoulos C. 2002b. Effect of in-feed inclusion of a natural zeolite (clinoptilolite) on certain vitamin, macro and trace element concentrations in the blood, liver and kidney tissues of sows. *Res. Veterinary Sci.*, 72, 61-68.
- Sikalidis C.A. 1998. Heavy metals and toxic elements removal from contaminated waters by clay minerals and zeolite bearing rocks. *Fourth Int. Conf. Envir. Pollution, Thessaloniki*, 102-110.
- Stamatakis M.G., Hall A., Lutat U. & Walsh J.N. 1998. Mineralogy, origin and commercial value of the zeolite-rich tuffs in the Petrotia-Pentalofos area, Evros County, Greece. *Estudios Geol.*, 54, 3-15.
- Symeopoulos B., Soupioni M., Misaelides P., Godelitsas A. & Barbayiannis N. 1996. Neodymium sorption by clay minerals and zeoliferous rocks. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Let.*, 212, 421-429.
- Tchernev D.I. 2001. Natural zeolites in solar energy heating, cooling and energy storage. In: *Natural Zeolites*, Bish D.L. & Ming D.W., eds, Rev. Miner. & Geochem., 45, Miner. Soc. America, Washington DC, 589-617.
- Tsadilas C.D., Voulgarakis N. & Theophilou N. 1997. Zeolite influence on nitrogen uptake by wheat. *5th Intern. Conf. Natural Zeolites, Ischia*, 301-303.
- Tserveni-Gousi A.S., Yannakopoulos A.L., Katsaounis N.K., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A. & Fortomaris P. 1995. The influence of Greek clinoptilolite-bearing rocks on the egg shell quality, in the early stage of laying. *Intern. Meet. Natural Zeolites, Sofia*, 118.
- Tserveni-Gousi A.S., Yannakopoulos A.L., Katsaounis N.K., Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. 1997. Some interior egg characteristics as influenced by addition of Greek clinoptilolite rock material in the hen diet. *Archiv fur Geflugelkunde*, 61, 291-296.
- Tsiambides A., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A. & Soldatos K. 1989. Preliminary results on clinoptilolite-containing volcanoclastic sediments from Metaxades, NE Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 23, 451-460.
- Tsiambides A., Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. 1993. Zeolitic alteration of Eocene volcanoclastic sediments at Metaxades, Thrace, Greece. *Applied Clay Sci.*, 7, 509-526.
- Tzamos E., Filippidis A., Kantiranis N., Sikalis C., Tsiambides A., Papastergios G. & Vogiatzis D. 2010. Uptake ability of zeolitic rock from South Xerovouni, Avdella, Evros, Hellas. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 43, 2762-2772.
- Vlessidis A.G., Triantafyllidis C.S. & Evmiridis N.P. 2001. Removal and recovery of p-phenylenediamines developing compounds from photofinishing lab wastewater using clinoptilolite tuffs from Greece. *Water Res.*, 35, 1603-1608.
- Yannakopoulos A.L., Tserveni-Gousi A.S., Katsaounis N.K., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A. & Tsolakidou A. 1995. The influence of Greek clinoptilolite-bearing rocks on the performance of laying hens, in the early stage of laying. *Intern. Meet. Natural Zeolites, Sofia*, 120.
- Yannakopoulos A.L., Tserveni-Gousi A.S. & Christaki E. 1998. Effect of natural zeolite on yolk:albumen ratio in hen eggs. *British Poultry Sci.*, 39, 506-510.
- Yannakopoulos A., Tserveni-Gousi A., Kassoli-Fournaraki A., Tsiambides A., Michailidis K., Filippidis A. & Lutat U. 2000. Effects of dietary clinoptilolite-rich tuff on the performance of growing-finishing pigs. In: *Natural Zeolites for the Third Millennium* Colella C. & Mumpton F.A. eds, De Frede, Napoli, 471-481.
- Yannakopoulos A., Tserveni-Gousi A., Fortomaris P., Arsenos G., Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. 2002. Effects of dietary inclusion of natural Greek zeolite on the reproductive characteristics of sows. *6th Intern. Conf. Natural Zeolites, Thessaloniki*, 393-394.

Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Τιμητική έκδοση στη μνήμη του ομότιμου καθηγητή Κ. Σολδάτου	Ειδικός τόμος 101	135-144	Θεσσαλονίκη 2012
--	----------------------	---------	---------------------

ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΜΑΓΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑΜΟΡΦΙΚΩΝ ΕΠΙΔΟΤΩΝ ΑΠΟ ΤΗ ΒΟΡΕΙΑ ΕΛΛΑΔΑ: ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΚΥΡΙΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΚΑΙ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Φραντζανά Α., Σολδάτος Τ., Χριστοφίδης Γ., και Κορωναίος Α.

Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη, athinais82@hotmail.com, soldatos@geo.auth.gr, christof@geo.auth.gr, koroneos@geo.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Εξετάζονται μαγματικά επίδοτα από τους πλουτωνίτες της Ελατίας (ELA) και Σιθωνίας (STH), καθώς και μεταμορφικά από τη ζώνη θερμομεταμόρφωσης επαφής του πλουτωνίτη της Ξάνθης (KIM, Kimmeria) και από σχιστόλιθο (KIL, Kilikis). Τα ορυκτά αναλύθηκαν για κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή, με Laser Ablation (ICP-MS-LA) και με φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS). Σύμφωνα με την προτεινόμενη από την IMA ονοματολογία τα ορυκτά ταξινομούνται ως επίδοτα. Τα μαγματικά επίδοτα ELA και STH εμφανίζουν παρόμοια γεωχημική συμπεριφορά για τα περισσότερα ιχνοστοιχεία. Οι σπάνιες γαίες εμφανίζουν ευθείες κατανομές με εμπλουτισμό σε LREE σε σχέση με τις MREE και τις HREE και θετική ανωμαλία Eu. Αντίθετα, τα μεταμορφικά επίδοτα KIM και KIL εμφανίζουν διαφορετικές κατανομές REE, κυρτή με εμπλουτισμό σε MREE για το πρώτο, και επίπεδη, αντίστοιχα, για το δεύτερο, καθώς και διαφορετικές περιεκτικότητες σε ιχνοστοιχεία. Οι συντελεστές κατανομής D μεταξύ μαγματικών επιδότων και αντίστοιχων ξενιστών πετρωμάτων δείχνουν σαφή προτίμηση των REE, των LILE (Na, K, Rb, Cs, Sr, Pb), των ακτινιδών (U, Th), των μεταβατικών στοιχείων (Sc, V, Cr, Mn, Ni, Cu) και των HFSE (Zr, Hf, Sn) προς το επίδοτο.

ABSTRACT

GEOCHEMICAL STUDY OF MAGMATIC AND METAMORPHIC EPIDOTES FROM NORTH GREECE: DISTRIBUTION OF MAJOR AND TRACE ELEMENTS

Frantzana A., Soldatos T., Christofides G., and Koroneos A.

Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 546 21, Thessaloniki, athinais82@hotmail.com, soldatos@geo.auth.gr, christof@geo.auth.gr, koroneos@geo.auth.gr

Magmatic epidotes from the plutonites of Elatia (ELA, Rhodope) and Sithonia (STH, Chalkidiki) are studied, as well as metamorphic ones from the contact aureole of the Xanthi plutonite (KIM, Kimmeria) and from a schist (KIL, Kilikis). Major and trace element analyses were carried out by electron microprobe, Laser Ablation (ICP-MS-LA) and Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP-MS). According to the IMA recommended nomenclature the studied minerals are classified as epidotes. Both magmatic epidotes ELA and STH show similar geochemical behaviour for most trace elements. REE patterns are straight with LREE enrichment relative to MREE and HREE, and positive Eu anomaly. In contrast, the metamorphic epidotes KIM and KIL display different REE patterns, concave upwards with MREE enrichment, and flat one respectively, as well as different trace element contents. Distribution coefficients D between magmatic epidotes and host rocks show distinct compatibility of REE, LILE (Na, K, Rb, Cs, Sr, Pb), actinides (U, Th), transition elements (Sc, V, Cr, Mn, Ni, Cu) and HFSE (Zr, Hf, Sn).

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ορυκτά της ομάδας του επιδότου είναι πετρογενετικά ορυκτά που παρουσιάζουν ποικίλη χημεία και εμφανίζονται σε μεγάλο εύρος παραγενέσεων, ιδίως σε μεταμορφωμένα πετρώματα, όπως περιοχικής μεταμόρφωσης, μετασωματικά, υδροθερμικά και μεταμόρφωσης επαφής. Ιδιαίτερης σημασίας, όμως, είναι η παρουσία τους και σε όξινα πυριγενή πετρώματα. Η ικανότητά τους να ενσωματώνουν σημαντικά ποσά ιχνοστοιχείων, όπως Pb, Sr, U, Th, Y και σπάνιες γαίες (REE) υπογραμμίζουν τη σημασία τους για τη χημική εξέλιξη των πετρωμάτων. Ύψιστης σημασίας για την ποσοτική περιγραφή του ρόλου των ορυκτών της ομάδας του επιδότου στη διαφοροποίηση των REE και άλλων ιχνοστοιχείων, είναι η κατανόηση της κατανομής των στοιχείων αυτών μεταξύ ορυκτού και τήγμα-

τος. Δυστυχώς, οι διαθέσιμοι συντελεστές κατανομής περιορίζονται στον αλλανίτη και προέρχονται είτε πειραματικά είτε από αναλύσεις φαινοκρυστάλλων και κύριας μάζας πλούσιων σε πυρίτιο πετρωμάτων. Τα δεδομένα κατανομής ορυκτού-τήγματος για ζοϊσίτη, κλινόζοϊσίτη και επίδοτο είναι πολύ περιορισμένα.

Σκοπός της εργασίας αυτής, η οποία απετέλεσε διατριβή ειδίκευσης της πρώτης συγγραφέως (Φραντζανά 2009), είναι να παρουσιάσει νέα δεδομένα που αφορούν στην κατανομή των σπανίων γαιών και άλλων ιχνοστοιχείων σε μαγματικά επίδοτα που προέρχονται από τα πλουτωνικά πετρώματα της Ελατίας (Δράμα) και της Σιθωνίας (Χαλκιδική), καθώς και αντίστοιχων μεταμορφικών.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Οι πλουτωνίτες της Ελατιάς (Σολδάτος 1985) και της Σιθωνίας (Christofides et al. 2002), εκ των οποίων ο πρώτος διεισδύει στην ενότητα Σιδηρόνευρου της μάζας της Ροδόπης και ο δεύτερος στη Σερβομακεδονική μάζα και την Περιροδοτική ζώνη, παρουσιάζουν ίδια πετρογραφικά, ορυκτολογικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά και ίδιες συνθήκες πίεσης κρυστάλλωσης. Σε πολύ μεγάλο μέρος αποτελούνται από γρανοδιοριτικά, κατά μέσον όρο, πετρώματα με κύρια φεμικά ορυκτά τον βιοτίτη και την κερροσίλβη (Christofides et al. 2002 και αναφορές) και αφθονότερο επουσιώδεις ορυκτό το επίδοτο (έως 3,5% κ.ό.), το οποίο με βάση τα ιστολογικά του κυρίως χαρακτηριστικά ερμηνεύεται ως μαγματικό (Σολδάτος 1985, Χριστοφίδης & Ελευθεριάδης 1992, Κεραμιδάς et al. 2005).

3 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Στην εργασία παρουσιάζονται αναλυτικά δεδομένα από δείγματα μαγματικού επιδότου από την Ελατιά (ELA) και τη Σιθωνία (STH), ενώ για σύγκριση παρατίθενται επίσης δεδομένα από μεταμορφικά επίδοτα από δείγμα skarn της ζώνης θερμομεταμόρφωσης επαφής του πλουτωνίου της Ξάνθης (Κιμμέρια, KIM) και από ένα σχιστόλιθο (Κιλκίς, KIL) (Πίν. 1, 2 & 3). Ο πίνακας 1 περιέχει σημειακές αναλύσεις επιδότου που πραγματοποιήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή, εκ των οποίων υπολογίζεται ο τύπος δομής. Ο πίνακας 2 περιέχει σημειακές αναλύσεις επιδότου που πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο Laser Ablation (ICP-MS-LA), ενώ ο πίνακας 3 περιέχει αναλύσεις σε διαχωρισθέντα κλάσματα επιδότου και των αντίστοιχων πετρωμάτων που πραγματοποιήθηκαν με φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry, ICP-MS), και οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της συμπεριφοράς και κατανομής των σπανίων γαιών και άλλων ιχνοστοιχείων. Οι μικροαναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στα τμήματα Γεωλογίας των Πανεπιστημίων Manchester και Bristol, ενώ οι αναλύσεις με LA και ICP-MS στο τμήμα Γεωλογίας του Bristol (UK).

4 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΕΠΙΔΟΤΟΥ

4.1 Δομή και ονοματολογία

Τα ορυκτά της ομάδας του επιδότου έχουν μονοκλινή συμμετρία ($P2_1/m$) και γενικό τύπο $A_2M_3[T_2O_7][TO_4](O,F)(OH,O)$. Οι T θέσεις καταλαμβάνονται κυρίως από Si. Οι οκταεδρικές M θέσεις καταλαμβάνονται κυρίως από τρισθενή κατιόντα, όπως Al, Fe^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , με το Al να προτιμά κυρίως τη M2 και ακολούθως τη M1, ενώ δισθενή κατιόντα, όπως Mg, Fe^{2+} , Mn^{2+} , τη M3. Οι A1 θέσεις καταλαμβάνονται συνήθως από Ca ή Mn^{2+} και οι A2 από Ca, Sr, Pb, and REE (Franz & Liebscher 2004, Armbruster et al. 2006).

Τα ορυκτά της ομάδας του επιδότου χωρίζονται σε τρεις υποομάδες (Armbruster et al. 2006):

Πίνακας 1. Σημειακές αναλύσεις επιδότου με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή (σε % κ.β.) με τη μορφή μέσου όρου και αντίστοιχο τύπο δομής

Δείγμα	ELA-5 (4)*	ELA-8 (1)	STH-450 (3)	STH-6 (6)	KIM (7)	KIL (3)
SiO ₂	35,32	36,66	37,37	37,10	37,12	36,61
TiO ₂	0,19	0,26	0,07	0,10	0,13	0,02
Al ₂ O ₃	21,34	22,95	22,60	21,95	21,82	21,99
Cr ₂ O ₃					0,01	0,00
Fe ₂ O ₃ **	12,73	13,39	11,99	12,81	14,98	14,31
MgO	0,00		0,01	0,01	0,07	0,09
MnO	0,00	0,22	0,23	0,37	0,79	0,12
ZnO					0,03	0,02
ZrO ₂				0,01		
Ta ₂ O ₅				0,01		
CaO	21,87	23,25	23,59	23,35	22,93	22,96
PbO				0,10		
SrO			0,13	0,16	0,00	
BaO				0,01	0,00	0,03
Na ₂ O		0,07	0,00	0,01	0,01	
K ₂ O		0,01				
La ₂ O ₃			0,03	0,03	0,02	0,23
Ce ₂ O ₃			0,05	0,01	0,01	0,02
Pr ₂ O ₃				0,03		
Nd ₂ O ₃			0,04	0,02	0,01	
Sm ₂ O ₃				0,03		
Y ₂ O ₃				0,01	0,01	0,00
ThO ₂			0,00	0,01	0,00	
Σύνολο	91,45	96,81	96,12	96,15	97,95	96,39

Κατανομή κατιόντων στις θέσεις T, M1, M2, M3, A1 και A2 με βάση τα 8 κατιόντα

Si	3,018	2,955	3,029	3,021	2,981	2,980
Al		0,045			0,019	0,020
<i>T</i>	<i>3,018</i>	<i>3,000</i>	<i>3,029</i>	<i>3,021</i>	<i>3,000</i>	<i>3,000</i>
Al	0,979	0,980	0,911	0,924	1,000	0,988
<i>M1</i>	<i>0,979</i>	<i>0,980</i>	<i>0,911</i>	<i>0,924</i>	<i>1,000</i>	<i>0,988</i>
Al	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
<i>M2</i>	<i>1,000</i>	<i>1,000</i>	<i>1,000</i>	<i>1,000</i>	<i>1,000</i>	<i>1,000</i>
Mn²⁺						
Fe²⁺						
Zn					0,002	0,001
Mg			0,001	0,001	0,009	0,011
Mn³⁺		0,015	0,016	0,025	0,029	0,008
Fe³⁺	0,818	0,813	0,731	0,785	0,905	0,877
Cr					0,001	
Ti	0,012	0,016	0,004	0,006	0,008	0,001
Al	0,170	0,156	0,248	0,183	0,046	0,102
<i>M3</i>	<i>1,000</i>	<i>1,000</i>	<i>1,000</i>	<i>1,000</i>	<i>1,000</i>	<i>1,000</i>
<i>M</i>	<i>2,979</i>	<i>2,980</i>	<i>2,911</i>	<i>2,924</i>	<i>3,000</i>	<i>2,988</i>
Mn²⁺					0,025	
Fe²⁺						
Na		0,011	0,001	0,001	0,001	
Ca	1,000	0,989	0,999	0,999	0,974	1,000
<i>A1</i>	<i>1,000</i>	<i>1,000</i>	<i>1,000</i>	<i>1,000</i>	<i>1,000</i>	<i>1,000</i>
Ca	1,003	1,019	1,050	1,038	0,999	1,003
REE			0,004	0,004		0,008
Y				0,001	0,001	
Pb				0,002		
Sr			0,006	0,008		
Ba						0,001
K		0,001				
<i>A2</i>	<i>1,003</i>	<i>1,020</i>	<i>1,060</i>	<i>1,053</i>	<i>1,000</i>	<i>1,012</i>
<i>A</i>	<i>2,003</i>	<i>2,020</i>	<i>2,060</i>	<i>2,053</i>	<i>2,000</i>	<i>2,012</i>
Σ Κ.Φ.	25,027	24,939	24,975	24,975	24,978	24,965
Δ.Φ.	-0,027	0,061	0,025	0,025	0,022	0,035
Ps%	27,6	27,2	25,3	27,1	30,5	29,4

ELA: Γρανοδιορίτης (Ελατιά), STH: Γρανοδιορίτης (Σιθωνία)

KIM: Skarn (Κιμμέρια), KIL: Σχιστόλιθος (Κιλκίς)

* (v): Μέσος όρος ν αναλύσεων, ** Ολικός Fe ως τρισθενής

Σ Κ.Φ.: Άθροισμα κατιονικών φορτίων

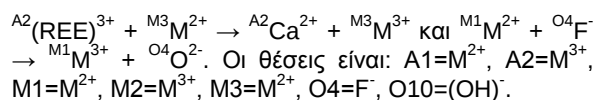
Δ.Φ.: Διαφορά φορτίων (25-Σ Κ.Φ)

Ps% = Περιεκτικότητα σε "πιστατισή" = $100 \times Fe^{3+} / (Fe^{3+} + Al)$

α) Τα μέλη της υποομάδας του κλινοζοϊσίτη, που προκύπτουν από το ορυκτό «κλινοζοϊσίτης» $\text{Ca}_2\text{Al}_3[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$ μόνο με ομοσθενείς υποκαταστάσεις. Οι κατιοντικές και ανιοντικές θέσεις είναι: $\text{A1}=\text{M}^{2+}$, $\text{A2}=\text{M}^{2+}$, $\text{M1}=\text{M}^{3+}$, $\text{M2}=\text{M}^{3+}$, $\text{M3}=\text{M}^{3+}$, $\text{O4}=\text{O}^{2-}$, $\text{O10}=(\text{OH})^-$.

β) Τα μέλη της υποομάδας του αλλανίτη είναι ορυκτά πλούσια σε σπάνιες γαίες (REE), με τυπικότερο ορυκτό τον «αλλανίτη». Αυτή η υποομάδα προκύπτει από τον κλινοζοϊσίτη με ομοσθενείς υποκαταστάσεις και μια διπλή ετεροσθενή υποκατάσταση του τύπου $\text{A2}(\text{REE})^{3+} + \text{M3}\text{M}^{2+} \rightarrow \text{A2}\text{Ca}^{2+} + \text{M3}\text{M}^{3+}$. Οι θέσεις είναι: $\text{A1}=\text{M}^{2+}$, $\text{A2}=\text{M}^{3+}$, $\text{M1}=\text{M}^{3+}$, $\text{M2}=\text{M}^{3+}$, $\text{M3}=\text{M}^{2+}$, $\text{O4}=\text{O}^{2-}$, $\text{O10}=(\text{OH})^-$.

γ) Τα μέλη της υποομάδας του δολλασεϊτη είναι ορυκτά πλούσια σε REE με τυπικότερο ορυκτό το «δολλασεϊτη». Αυτή η υποομάδα προκύπτει από τον κλινοζοϊσίτη με ομοσθενείς υποκαταστάσεις και δύο διπτές ετεροσθενείς υποκαταστάσεις του τύπου:



Η τοποθέτηση στην κατάλληλη υποομάδα γίνεται με βάση τις παρακάτω σχέσεις:

$$[\text{M}^{2+}]_{\text{A2}} > 0,50 \text{ και } [\text{M}^{3+}]_{\text{M3}} > 0,50 \rightarrow \text{υποομάδα κλινοζοϊσίτη} \quad (1)$$

$$[\text{M}^{3+} + \text{M}^{4+}]_{\text{A2}} > 0,50 \text{ και } [\text{M}^{2+}]_{\text{M3}} > 0,50 \rightarrow \text{υποομάδα αλλανίτη} \quad (2)$$

$$\{[\text{M}^{2+}]_{\text{M3+M1}} - [\text{M}^{3+} + \text{M}^{4+}]_{\text{A2}}\} > 0,50 \text{ και } [\text{X}]_{\text{O4}} > 0,5 \rightarrow \text{υποομάδα δολλασεϊτη} \quad (3)$$

Ο υπολογισμός του δομικού τύπου γίνεται, έτσι ώστε το άθροισμα κατιόντων στις θέσεις A, M και T να είναι 8, $\Sigma(\text{A}+\text{M}+\text{T})=8$. Με βάση το γενικό τύπο του επιδότου $\text{A}_2\text{M}_3[\text{T}_2\text{O}_7][\text{TO}_4](\text{O},\text{F})(\text{OH},\text{O})$, ο αριθμός των κατιοντικών και ανιοντικών φορτίων πρέπει να είναι 25. Εάν κατά τον υπολογισμό του δομικού τύπου οι αριθμοί αυτοί διαφέρουν, η εξισορρόπηση γίνεται υπολογιστικά με ρύθμιση των λόγων $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ και $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ (Armbruster et al. 2006).

Πίνακας 2. Σημειακές αναλύσεις επιδότου με ICP-MS-LA (σε ppm) σε επιλεγμένους κρυστάλλους και με τη μορφή μέσου όρου.

Δείγμα	ELA-5 Κρύσταλλος 1			ELA-5 (7)*			STH-450 Κρύσταλλος 4			STH-450 (8)	STH-6 (4)	KIM Κρύσταλλος 3			KIM (7)	KIL (14)
Σημείο	πυρήν.	μέσο	περιφ.	πυρήν.	μέσο	περιφ.	πυρήν.	μέσο	περιφ.			πυρήν.	μέσο	περιφ.		
Κύρια στοιχεία																
Ti	815,7	355,1	414,9	550,3	616,0	607,8	646,7	536,9	562,1	730,5	815,3	679,4	481,0	529,0		
Mn	1423	1388	1024	1287	1912	2089	2097	1980	1739	2752	1908	2125	3165	546,2		
Mg	172,5	151,3	151,7	154,0	290,5	307,8	218,4	257,3	142,4	439,3	355,0	438,4	457,1	5465		
Αλκαλικές γαίες																
Sr	1522	1505	1234	1415	1617	1516	2469	1821	1750	179,3	126,6	104,4	390,4	735,7		
Ba	4,51	3,96	1,79	3,39	4,79	5,03	9,12	9,88	3,83	δ/α	δ/α	δ/α	3,72	13,14		
Pb	78,44	82,62	52,31	71,58	115,9	113,8	122,4	115,8	129,0	25,38	18,89	19,32	43,99	5,83		
Ακτινίδες																
Th	0,33	δ/α	0,65	0,90	1,47	2,81	2,99	2,59	1,91	δ/α	δ/α	δ/α	0,84	0,80		
U	0,76	0,71	2,12	1,53	17,98	56,51	12,98	13,58	4,57	1,18	0,66	1,08	1,19	0,33		
Μεταβατικά στοιχεία																
Sc	67,50	62,12	20,58	149,2	147,9	141,1	149,6	136,1	94,49	δ/α	δ/α	δ/α	δ/α	12,48		
V	432,1	410,6	368,1	405,5	337,9	364,7	367,9	328,0	336,7	127,2	131,7	113,3	97,97	654,2		
Στοιχεία υψηλού σθένους																
Zr	9,99	6,49	7,19	8,51	24,36	21,31	56,17	23,09	13,88	11,56	7,29	3,89	8,50	20,81		
Hf	ίχνη	δ/α	δ/α	0,92	2,11	1,29	3,16	1,91	1,14	δ/α	δ/α	δ/α	δ/α	1,06		
Nb	δ/α	δ/α	δ/α	δ/α	δ/α	δ/α	δ/α	δ/α	0,64	14,27	12,71	0,89	4,97	0,75		
Ta	δ/α	δ/α	δ/α	δ/α	δ/α	δ/α	δ/α	0,30	0,35	0,55	0,36	δ/α	0,45	0,17		
Σπάνιες γαίες																
Y	7,47	8,52	5,85	13,60	29,12	40,08	34,26	28,67	13,25	14,11	12,44	11,64	11,29	3,05		
La	6,18	6,39	9,89	22,36	8,27	27,70	13,01	12,52	13,04	δ/α	δ/α	δ/α	0,55	2,06		
Ce	12,01	11,25	19,98	48,34	17,42	56,05	31,91	27,84	38,22	0,99	0,57	0,67	1,97	2,95		
Pr	1,33	1,24	2,14	6,02	2,78	8,30	5,94	4,52	5,71	0,66	0,44	0,34	1,09	0,48		
Nd	5,49	4,91	9,30	25,98	13,84	41,18	32,35	24,27	26,82	8,66	6,04	6,36	15,41	2,06		
Sm	1,21	1,40	2,03	6,00	4,57	10,38	7,25	7,42	7,49	6,54	4,39	4,82	8,63	1,12		
Eu	0,82	1,05	1,08	1,89	6,58	9,71	3,60	3,91	1,69	2,45	1,72	1,91	2,80	0,30		
Gd	ίχνη	1,28	1,26	4,93	3,98	8,13	7,09	7,20	15,54	5,45	4,19	4,61	5,44	1,24		
Tb	0,17	0,18	0,24	0,60	0,72	1,17	1,01	1,02	0,56	0,59	0,40	0,41	0,54	0,17		
Dy	1,03	0,97	1,25	2,88	3,32	5,32	6,21	5,05	3,81	4,21	2,75	2,82	2,89	0,79		
Ho	0,18	0,30	0,16	0,49	0,98	1,21	1,12	1,05	0,84	0,41	0,52	0,49	0,44	0,23		
Er	0,52	0,63	0,62	1,23	2,48	3,34	3,29	2,60	1,27	1,68	1,43	0,97	1,12	0,68		
Tm	ίχνη	0,09	0,11	0,17	0,30	0,52	0,33	0,41	0,36	0,27	0,27	0,26	0,27	0,21		
Yb	0,74	0,85	0,64	0,98	2,21	3,63	3,30	2,61	2,31	ίχνη	δ/α	1,21	1,21	1,17		
Lu	ίχνη	0,16	ίχνη	0,18	0,63	0,69	0,37	0,45	0,67	δ/α	δ/α	δ/α	0,32	0,28		
ΣΥΝΟΛΟ																
ΣREE	29,68	30,53	48,69	121,14	67,44	176,63	116,42	98,93	101,64	31,90	22,71	24,85	40,69	13,22		
(La/Sm) _N	3,21	2,87	3,06	2,69	1,14	1,68	1,13	1,08	0,91				0,03	1,21		
(Ce/Sm) _N	2,40	1,94	2,37	2,08	0,92	1,30	1,06	0,89	1,09	0,04	0,03	0,03	0,05	0,67		
(La/Yb) _N	5,64	5,06	10,42	15,21	2,52	5,15	2,65	3,39	4,66					1,25		
(Ce/Yb) _N	4,20	3,42	8,08	12,14	2,04	4,00	2,50	2,87	5,26			0,14	0,14	0,70		
(Tb/Yb) _N	1,00	0,91	1,63	2,47	1,43	1,43	1,35	1,67	1,53			1,48	1,48	0,66		
(Gd/Yb) _N		1,21	1,59	3,68	1,45	1,81	1,73	2,09	3,37			3,09	3,09	0,87		
(Eu/Eu*) _N		2,34	1,92	1,40	4,61	3,12	1,52	2,00	0,77	1,22	1,21	1,22	1,16	0,80		

* (v): Μέσος όρος ν αναλύσεων, δ/α: Δεν ανιχνεύθηκε

Η ποικιλία στη χημική σύσταση της σειράς κλινοζο-
ϊσίτη-επιδότου, εκτός από έναν μικρό αριθμό που πα-
ρουσιάζει χαρακτηριστικά μετάβασης προς αλλανίτη,
περιορίζεται σημαντικά στο εύρος μεταξύ
 $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ και $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$. Υπάρχει
μόνο μια ελάχιστη αντικατάσταση του Si από Al, και
στις αναλύσεις η περιεκτικότητα του πυριτίου, η οποία

ποικίλει μεταξύ 2,87 έως 3,15, δεν απέχει σημαντικά
από τον ιδανικό αριθμό των τριών ατόμων ανά μονάδα
του τύπου. Επίσης, στις αναλύσεις φαίνεται ότι η αντι-
κατάσταση του Ca, κυρίως από Fe^{2+} , Mg και Mn είναι
συγκριτικά μικρή. Γενικά, η παρουσία άλλων κατιό-
νων είναι ασήμαντη (Deer et al. 1986).

Πίνακας 3. Αναλύσεις επιδότου και των αντίστοιχων ξενιστών πετρωμάτων με ICP-MS (κύρια στοιχεία σε % κ.β.,
ιχνοστοιχεία σε ppm).

Δείγμα	ELA-5 Επίδοτο	ELA-5 Πέτρωμα	ELA-8 Επίδοτο	ELA-8 Πέτρωμα	STH-450 Επίδοτο	STH-450 Πέτρωμα	STH-6 Επίδοτο	STH-6 Πέτρωμα	STH-6E Επίδοτο	STH-6E* Πέτρωμα	KIM Επίδοτο
Κύρια στοιχεία											
TiO ₂	0,28	0,68	0,35	0,63	0,27	0,40	0,35	0,38	0,21	0,86	0,08
Al ₂ O ₃	23,00	17,57	20,84	16,87	20,93	17,85	22,94	17,35	20,40	18,55	21,01
Fe ₂ O ₃	11,62	4,68	14,27	3,84	14,95	2,62	12,68	2,66	14,18	5,41	16,72
MnO	0,19	0,09	0,25	0,09	0,26	0,06	0,25	0,06	0,23	0,13	0,70
MgO	0,16	1,99	0,42	1,66	0,07	1,46	0,22	1,39	0,13	2,96	0,04
CaO	21,65	5,17	26,76	4,35	26,93	3,48	20,77	3,32	26,05	4,82	25,83
Na ₂ O	0,42	4,20	1,11	4,15	0,16	5,18	0,42	4,58	0,21	5,15	0,02
K ₂ O	0,11	2,23	0,15	2,81	0,04	2,94	0,15	2,86	0,03	3,77	0,01
P ₂ O ₅	0,33	0,41	0,62	0,36	0,43	0,22	0,48	0,24	0,66	0,73	0,11
Αλκάλια											
Rb	3,43	100,00	11,84	193,75	4,65	102,13	7,23	95,50	3,83	138,41	2,91
Cs	0,53		0,97	8,58	1,12	2,80	0,83	3,83	0,70	7,60	0,91
Αλκαλικές γαίες											
Sr	1858,13	835,00	1345,52	716,76	1682,34	759,48	1943,93	706,92	1510,33	729,20	413,33
Ba	201,52	659,00	74,08	819,27	20,51	1111,47	30,86	890,56	24,91	802,11	8,77
Pb	184,65	9,00	20,18	13,68	1455,35	28,29	109,00	29,35	85,08	29,24	72,29
Ακτινίδες											
Th	3,08	18,00	16,92	5,65	34,32	13,52	12,24	9,44	12,33	15,02	0,21
U	5,28	1,00	5,21	0,61	25,18	2,55	8,35	4,37	3,31	5,85	0,94
Μεταβατικά στοιχεία											
Sc	114,97	11,00	148,98	22,29	117,33	29,12	85,57	10,75	67,95	21,98	1,34
V	353,77	84,00	278,98	656,44	356,19	42,19	305,80	39,48	270,18	88,99	84,44
Cr	56,43	36,00	68,98	69,31	68,75	15,51	51,92	10,81	41,52	11,94	32,11
Mn	1484,84	697,01	1961,97	697,01	2030,83	433,70	1961,33	464,67	1787,90	983,56	5402,62
Ni	698,97	18,00	716,21	647,71	776,80	149,46	680,88	138,20	729,63	311,28	827,85
Cu	30,48	2,00	189,05	25,46	393,56	45,64	16,36	18,30	182,87	39,91	167,20
Zn	15,42	65,00	156,16	159,38	220,37	49,32	13,15	50,02	94,37	91,28	96,06
Στοιχεία υψηλού σθένους											
Zr	28,61	296,00	30,35	6,93	39,04	7,20	47,45	7,82	29,59	28,07	6,92
Hf	1,17	5,60	0,90	0,19	1,50	0,30	1,58	0,34	1,18	1,04	0,15
Nb	3,50	11,00	7,28	13,73	8,89	13,55	7,47	13,56	6,45	31,82	3,84
Ta	0,84	0,60	0,61	0,67	2,01	1,25	3,65	0,99	0,41	2,12	0,37
Sn	14,28		18,79	2,27	12,63	1,06	8,60	0,95	9,83	2,05	15,04
Σπάνιες γαίες											
Y	39,94	11,00	35,55	7,98	30,34	8,62	24,17	7,86	30,03	20,97	10,01
La	38,21	72,91	76,45	44,01	107,06	40,18	63,24	26,44	43,15	62,67	0,12
Ce	89,50	128,13	184,91	85,05	186,53	72,70	114,85	53,69	101,39	130,49	1,25
Pr	17,14	17,59	33,47	11,62	26,63	10,34	16,28	7,44	18,42	18,71	0,84
Nd	51,57	39,06	90,17	28,10	61,35	23,75	41,57	18,74	51,36	47,08	9,83
Sm	15,03	5,94	19,64	5,31	10,50	3,89	7,77	3,10	9,10	8,79	6,20
Eu	3,58	1,19	5,40	0,86	3,50	0,83	2,68	0,84	2,85	1,69	1,80
Gd	15,23	10,94	16,77	7,96	13,28	8,21	9,84	6,36	9,43	12,71	3,91
Tb	1,59	0,44	1,55	0,33	0,85	0,18	0,68	0,11	0,68	0,71	0,25
Dy	9,69	3,21	8,11	2,87	5,84	1,78	4,65	1,47	4,91	4,84	2,23
Ho	1,57	0,43	0,99	0,31	0,80	0,11	0,64	0,07	0,69	0,58	0,16
Er	4,83	1,50	2,92	1,08	2,65	0,58	2,03	0,55	2,36	1,87	0,59
Tm	0,52	δ/α	0,19	δ/α	0,22	δ/α	0,13	δ/α	0,15	0,08	δ/α
Yb	3,43	1,10	2,22	0,96	2,18	0,52	1,70	0,52	2,22	1,66	0,41
Lu	0,31	δ/α	0,16	δ/α	0,25	δ/α	0,14	δ/α	0,27	0,05	δ/α
ΣREE											
(La/Sm) _N	1,60	7,72	2,45	5,22	6,42	6,50	5,12	5,37	2,98	4,48	0,01
(Ce/Sm) _N	1,44	5,20	2,27	3,87	4,29	4,51	3,57	4,18	2,69	3,58	0,05
(La/Yb) _N	7,52	44,62	23,21	31,03	33,09	51,95	25,15	34,02	13,11	25,42	0,19
(Ce/Yb) _N	6,76	30,09	21,54	23,01	22,12	36,06	17,52	26,51	11,82	20,31	0,78
(Tb/Yb) _N	2,05	1,76	3,07	1,53	1,72	1,51	1,76	0,96	1,36	1,89	2,64
(Gd/Yb) _N	3,59	8,01	6,09	6,72	4,91	12,70	4,68	9,79	3,43	6,17	7,62
(Eu/Eu*) _N	0,72	0,44	0,89	0,40	0,91	0,44	0,94	0,56	0,93	0,49	1,04

* STH-6E: Έγκλεισμα στο STH-6, δ/α: Δεν ανιχνεύθηκε

4.2 Ιχνοστοιχεία και σπάνιες γαίες

Ένα από τα χαρακτηριστικά των ορυκτών της ομάδας του επιδότου είναι η ικανότητά τους να ενσωματώνουν σημαντικά ποσά διαφόρων ιχνοστοιχείων, όπως λιθόφιλα μεγάλης ιοντικής ακτίνας (LILE), ιδίως Sr και Pb, μεταβατικά στοιχεία, ακτινίδες και σπάνιες γαίες (REE) (Frei et al. 2004). Αναφορικά με τις T θέσεις, στα ορυκτά της ομάδας του επιδότου δεν συμβαίνει σημαντική υποκατάσταση του Si από άλλα ιχνοστοιχεία: σε λίγες μελέτες αναφέρεται αντικατάσταση του Si από Al, Be²⁺, P⁵⁺ ή Ge⁴⁺, ιδίως για πλούσιες σε REE ποικιλίες (Nozyk et al. 1978, Kvik et al. 1988, Ferraris et al. 1989, Bonazzi & Menchetti 1995, Gieré & Sorensen 2004).

ντικατάστασης τετρασθενών κατιόντων στις M θέσεις, προτιμάει δε τις μικρότερες και πιο κοινές M1 και M2 θέσεις. Τα μεταβατικά στοιχεία (Sc³⁺, V³⁺, Cr³⁺, Mn³⁺, Co³⁺, Ni³⁺, Cu³⁺ και Ga³⁺) εισέρχονται στις M θέσεις και κατά προτίμηση στην M3 θέση. Τα στοιχεία υψηλού σθένους (HFSE) (Mo⁴⁺, Sn⁴⁺, W⁶⁺ και U⁶⁺) αντικαθιστούν τα Al³⁺ και Fe³⁺ είτε με ταυτόχρονη αντικατάσταση δισθενών κατιόντων στις M θέσεις, είτε με διπλές αντικαταστάσεις κατιόντων των A και M θέσεων. Τα πεντασθενή Nb⁵⁺ και Ta⁵⁺ αντικαθιστούν τα Al³⁺ και Fe³⁺ μέσω διπλής αντικατάστασης που περιλαμβάνει την ενσωμάτωση Li⁺ στις M θέσεις. Λόγω του υψηλού φορτίου, τα κατιόντα HFSE αναμένεται να προτιμούν ισχυρά τη M3 θέση (Frei et al. 2004).

Πίνακας 4. Συντελεστές κατανομής D σπάνιων γαιών και άλλων ιχνοστοιχείων μεταξύ επιδότου και αντίστοιχων ξενιστών πετρωμάτων.

Δείγμα	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Na	K	Rb	Cs
ELA-5	0,5	0,7	1,0	1,3	2,5	3,0	1,4	3,6	3,0	3,7	3,2		3,1	3,6		0,1	0,05	0,03	
ELA-8	1,7	2,2	2,9	3,2	3,7	6,3	2,1	4,6	2,8	3,2	2,7		2,3	4,5		0,3	0,1	0,1	0,1
STH-450	2,7	2,6	2,6	2,6	2,7	4,2	1,6	4,8	3,3	7,2	4,5		4,2	3,5		0,03	0,01	0,05	0,4
STH-6	2,4	2,1	2,2	2,2	2,5	3,2	1,5	5,9	3,2	8,7	3,7		3,2	3,1		0,1	0,1	0,1	0,2
STH-6E	0,7	0,8	1,0	1,1	1,0	1,7	0,7	1,0	1,0	1,2	1,3	1,8	1,3	5,1	1,4	0,04	0,01	0,03	0,1

Δείγμα	Ba	Sr	Pb	Th	U	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Zr	Hf	Nb	Ta	Sn	Mg	P
ELA-5	0,3	2,2	20,5	0,2	5,3	10,5	0,4	4,2	1,6	2,1	38,8	15,2	0,2	0,1	0,2	0,3	1,4		0,1	0,8
ELA-8	0,1	1,9	1,5	3,0	8,5	6,7	0,6	0,4	1,0	2,8	1,1	7,4	1,0	4,4	4,8	0,5	0,9	8,3	0,3	1,7
STH-450	0,02	2,2	51,4	2,5	9,9	4,0	0,7	8,4	4,4	4,7	5,2	8,6	4,5	5,4	5,1	0,7	1,6	12,0	0,05	1,9
STH-6	0,03	2,7	3,7	1,3	1,9	8,0	0,9	7,7	4,8	4,2	4,9	0,9	0,3	6,1	4,7	0,6	3,7	9,0	0,2	2,0
STH-6E	0,03	2,1	2,9	0,8	0,6	3,1	0,2	3,0	3,5	1,8	2,3	4,6	1,0	1,1	1,1	0,2	0,2	4,8	0,04	0,9

Προκειμένου για τις A θέσεις, σε αυτές φιλοξενούνται τα αλκάλια, οι αλκαλικές γαίες και άλλα δισθενή κατιόντα, οι σπάνιες γαίες και οι ακτινίδες αντικαθιστώντας το δισθενές Ca²⁺. Τα αλκάλια (Na⁺, K⁺, Rb⁺ και Cs⁺) εισέρχονται στις A θέσεις πιθανόν μέσω διπλών αντικαταστάσεων μεταξύ κατιόντων στις M και A θέσεις για την διατήρηση της ισορροπίας. Λόγω της μεγαλύτερης ιοντικής τους ακτίνας σε σχέση με το Ca²⁺ προτιμούν τις θέσεις A2 (εκτός από το Li) (Frei et al. 2004). Οι αλκαλικές γαίες και άλλα δισθενή κατιόντα (Sr²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, V²⁺, Mn²⁺ και Fe²⁺) φιλοξενούνται στις A θέσεις με ομοσθενή αντικατάσταση του Ca²⁺. Τα κατιόντα Sr²⁺, Ba²⁺ και Pb²⁺, λόγω μεγαλύτερης ιοντικής ακτίνας, προτιμούν την A2 θέση, ενώ V²⁺, Mn²⁺ και Fe²⁺, λόγω μικρότερης ακτίνας, τη μικρότερη A1 θέση (Tsang & Ghose 1971, Bonazzi et al. 1992, Frei et al. 2004). Οι σπάνιες γαίες (REE), συμπεριλαμβανομένου του Y, εισέρχονται στις A θέσεις με επικρατέστερο μηχανισμό την αντικατάσταση δισθενών από τρισθενή κατιόντα σε M θέσεις, δείχνοντας ισχυρή προτίμηση για την A2 θέση στις μονοκλινείς Al-Fe σειρές (Dollase 1971, Bonazzi & Menchetti 1995). Οι ακτινίδες (Th⁴⁺ και U⁴⁺) αντικαθιστούν το Ca²⁺ στις A θέσεις με επακόλουθη αντικατάσταση δισθενών, κυρίως, κατιόντων των M θέσεων. Μολονότι δεν δείχνουν προτίμηση για κάποια από τις A θέσεις, στις μονοκλινείς Al-Fe σειρές φαίνεται να προτιμούν την A2 θέση (Pan & Fleet 1996, Gieré et al. 1999, Frei et al. 2004).

Στις οκταεδρικές M θέσεις εισέρχονται το βηρύλλιο, τα μεταβατικά στοιχεία και τα στοιχεία υψηλού σθένους (HFSE) αντικαθιστώντας τα τρισθενή Al³⁺ και Fe³⁺. Το Be²⁺ αντικαθιστά είτε το Al³⁺ μέσω αντικατάστασης REE στις A θέσεις, είτε Al³⁺ και Fe³⁺ μέσω α-

4.3 Συντελεστές κατανομής

Για την ποσοτική περιγραφή του ρόλου των ορυκτών του επιδότου σε πετρογενετικές διαδικασίες, μια εκ βαθέων κατανόηση της κατανομής των ιχνοστοιχείων μεταξύ των ορυκτών του επιδότου και των τηγμάτων είναι σημαντική. Ο συντελεστής κατανομής Nernst (Nernst partition coefficient) ενός ιχνοστοιχείου (i) μεταξύ ενός ορυκτού του επιδότου (α) και μίας άλλης φάσης (β), όπου β είναι τήγμα ή ρευστή φάση ή άλλο ορυκτό, ορίζεται ως

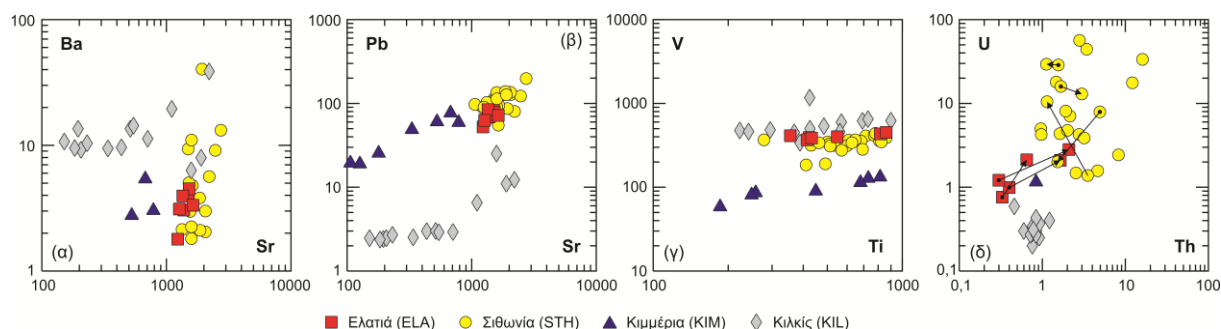
$$D_i^{\alpha/\beta} = \frac{\text{περιεκτικότητα}_i^{\alpha}}{\text{περιεκτικότητα}_i^{\beta}}$$

Τα υπάρχοντα δεδομένα συντελεστών κατανομής ορυκτού/τήγματος αναφέρονται κυρίως για REE, μεταβατικά στοιχεία (Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Cu και Zn), LILE (Sr, Ba και Rb), ακτινίδες (Th και U) και HFSE (Zr, Hf, Nd και Ta) μεταξύ αλλανίτη-τήγματος σε συνυπάρχοντα ζεύγη φαινοκρυστάλλων και κύριας μάζας πυριγενών πετρωμάτων πλούσιων σε Si (Brooks et al. 1981, Mahood & Hildreth 1983, Sawka 1988, Ewert & Griffin 1994).

Στον αλλανίτη Rb και Ba είναι ασυμβίβαστα (προτιμούν το τήγμα) με D_{Rb} < D_{Ba} κατά μια τάξη μεγέθους περίπου. Το U είναι μετρίως, ενώ το Th έντονα συμβιβαστό (προτιμούν το ορυκτό). Για τα HFSE οι τιμές D κυμαίνονται από μέτρια συμβιβαστές ως μέτρια ασυμβίβαστες. Όλες οι REE είναι υψηλά συμβιβαστές στον αλλανίτη και μερικώς συμβιβαστές στο ζοϊσίτη, με τον τελευταίο να κλασματοποιεί έντονα τις LREE και τις MREE σε σχέση με τις HREE και ελαφρώς τις MREE σε σχέση με τις LREE (Frei et al. 2004).

Παρ' όλο που δεν υπάρχουν δεδομένα κατανομής REE ορυκτού/τήγματος για τη σειρά κλινοζοϊσίτη-επιδότου, κάποια πληροφορία μπορεί να ληφθεί από τα δεδομένα αλλανίτη/τήγματος και ζοϊσίτη/τήγματος. Η κατανομή REE επιδότων από πυριγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα είναι γενικά ευθείες, πλούσιες σε LREE με λόγους $(La/Sm)_N > 1$ και ενδεικτικές για τις ομοιότητες μεταξύ δομών επιδότου και αλλανίτη (Frei et al. 2003). Για τον κλινοζοϊσίτη αναφέρονται πολύ λίγα δεδομένα REE, και τα μοντέλα κυμαίνονται από εμπλουτισμό σε LREE $[(La/Yb)_N > 1]$ έως εμπλουτισμό σε HREE $[(La/Yb)_N = 0,09]$ (Frei et al. 2004).

Τικά επίδοτα ELA και STH εμφανίζουν παρόμοιες περιεκτικότητες και συμπεριφορά για όλα σχεδόν τα αναλυθέντα ιχνοστοιχεία. Συγκεκριμένα οι αναλύσεις Sr, Ba και Pb προβάλλονται στην ίδια περιοχή (Σχ. 1α & 1β). Η προτίμηση σε Sr είναι εμφανής, εμφανίζοντας περιεκτικότητα (~1650 ppm), μεγαλύτερη κατά μία τάξη μεγέθους από αυτήν του Pb (~100 ppm) και κατά δύο τάξεις από αυτήν του Ba (~6 ppm). Τα ιχνοστοιχεία V (~350 ppm), Ti (~585 ppm) (Σχ. 1γ) και Mn (~1685 ppm) εμφανίζουν και αυτά παρόμοιες περιεκτικότητες σε ELA και STH. Κάποια διαφορά εμφανίζεται μεταξύ U (~1,5 και ~13 ppm) και Th (~1 και 3,5 ppm)



Σχήμα 1. Διαγράμματα μεταβολής επιλεγμένων ιχνοστοιχείων (σε ppm) των αναλυθέντων επιδότων. α) Ba-Sr, β) Pb-Sr, γ) V-Ti και δ) U-Th. Τα βέλη στο διάγραμμα (δ) απεικονίζουν τη χημική ζώνωση μεταξύ πυρήνα και περιφέρειας των κρυστάλλων. Τα δεδομένα αντιστοιχούν σε αναλύσεις επιδότου με ICP-MS-LA (Πίν. 2 και Φραντζανά 2009).

5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Δομή και ονοματολογία

Η επεξεργασία των αναλύσεων του πίνακα 1, για τον υπολογισμό του τύπου δομής και την ονοματολογία των επιδότων, έγινε με βάση τη διαδικασία που προτείνεται από την International Mineralogical Association (IMA) (Armbruster et al. 2006). Για τον υπολογισμό του τύπου δομής, τα δεδομένα του πίνακα 1 εισήχθησαν στο MS Excel, όπου με τη βοήθεια των συναρτήσεων του προγράμματος κατασκευάστηκε ένα ειδικό φύλλο υπολογισμού του τύπου δομής του επιδότου σύμφωνα με την ακολουθία και τους κανόνες των Armbruster et al. (2006).

Σε όλα τα αναλυθέντα δείγματα τόσο το δισθενές κατιόν της A2 θέσης, δηλαδή το Ca, όσο και το τρισθενές κατιόν της M3 θέσης, δηλαδή ο Fe^{3+} , είναι $>0,50$. Επομένως πληρούν την παραπάνω σχέση (1) (βλ. ενότητα 4.1), και κατατάσσονται στην υποομάδα του κλινοζοϊσίτη. Επιπρόσθετα, εφόσον στις θέσεις A1 και A2 κυρίαρχο κατιόν είναι το Ca, στις M1 και M2 το Al και στη M3 ο Fe^{3+} , τα δείγματα χαρακτηρίζονται ως επίδοτο, σύμφωνα με την ονοματολογία των Armbruster et al. (2006). Με βάση την περιεκτικότητα σε «πιστασιίτη», $Ps\% = 100 \cdot Fe^{3+} / (Fe^{3+} + Al)$ παρατηρείται διαφορά ανάμεσα στη σύσταση των μαγματικών επιδότων από την Ελατιά και Σιθωνία ($Ps\% = 25,3-27,6$) και στη σύσταση των μεταμορφικών επιδότων ($Ps\% = 29,4-31,9$).

5.2 Ιχνοστοιχεία

Οι σημειακές αναλύσεις επιδότου με ICP-MS-LA (Πίν. 2 και Φραντζανά 2009) προβλήθηκαν σε δυαδικά διαγράμματα (Σχ. 1) για τη μελέτη της συμπεριφοράς των ιχνοστοιχείων και των σπανίων γαιών. Τα μαγμα-

(Σχ. 1δ), με την ELA να έχει μικρότερες περιεκτικότητες από τις αντίστοιχες της STH, ενώ είναι πρόδηλη μία ελαφρά θετική συσχέτιση μεταξύ των δύο στοιχείων. Zr και Hf κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα μεταξύ ELA και STH, με το Zr (~15 ppm) να είναι κατά μία τάξη μεγέθους αφθονότερο από το Hf (~1,5 ppm) (Πίν. 2) και τα δύο στοιχεία να εμφανίζουν θετική συσχέτιση. Οι συγκεντρώσεις και οι διακυμάνσεις των παραπάνω στοιχείων συμφωνούν με βιβλιογραφικά δεδομένα (Frei et al. 2004). Nb και Ta σε όλα σχεδόν τα αναλυθέντα επίδοτα από ELA και STH είναι κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας (Πίν. 2).

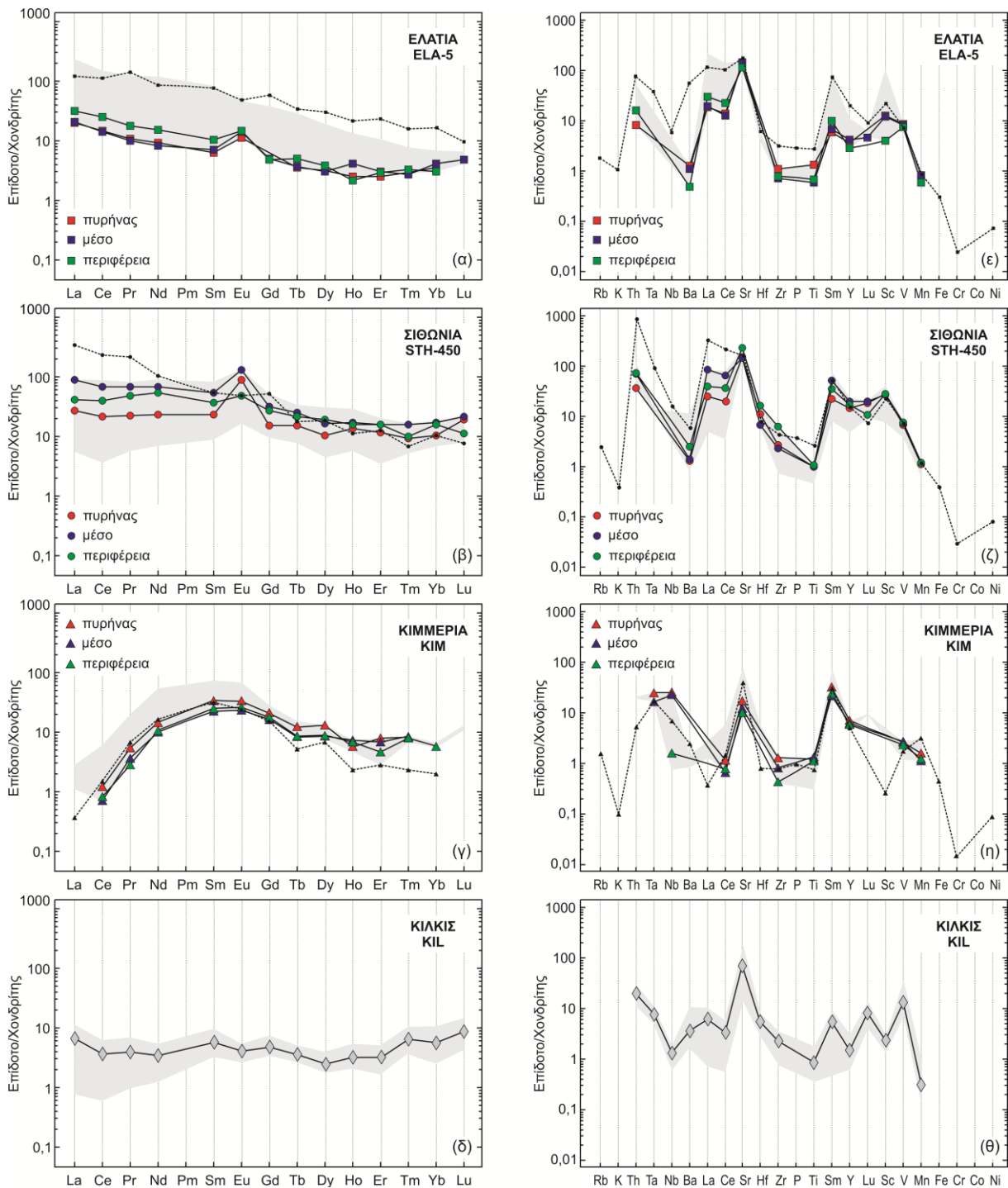
Τα μεταμορφικά επίδοτα KIM (skarn, Κιμμέρια) και KIL (σχιστόλιθος, Κιλκίς) δείχνουν σαφώς διαφορετική συμπεριφορά αναφορικά με τα παραπάνω ιχνοστοιχεία. Σε σχέση με τα μαγματικά ELA και STH, το KIM έχει χαμηλότερες περιεκτικότητες σε Sr (390 ppm), παρόμοιες σε Ba (4 ppm) και ελαφρώς χαμηλότερες σε Pb (44 ppm), ενώ το KIL έχει χαμηλότερες περιεκτικότητες σε Sr (736 ppm) και Pb (6 ppm), και υψηλότερες σε Ba (13 ppm) (Σχ. 1α, 1β & Πίν. 2). Και εδώ παρατηρείται μία ελαφρά συσχέτιση ιδίως μεταξύ Sr-Pb. Ως προς το Ti, KIM και KIL έχουν τις ίδιες περιεκτικότητες (~500 ppm), ενώ ως προς V (~100 και 650 ppm) το KIM έχει χαμηλότερες και ως προς Mn (~3150 και 150 ppm) υψηλότερες περιεκτικότητες αντίστοιχα από το KIL (Σχ. 1γ & Πίν. 2). Ως προς U (~1,2 και 0,3 ppm) και Th (~0,8 ppm), το KIM βρίσκεται στα ίδια επίπεδα με την ELA, ενώ το KIL έχει χαμηλότερα ποσοστά σε U (Σχ. 1δ & Πίν. 2). Τα Zr (8,5 και 21 ppm) και Hf (1,1 ppm μόνο για KIL) κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με αυτά των ELA και STH, ενώ οι τιμές Nb (~5 και 1 ppm) και Ta (~0,5 και 0,2 ppm) είναι υψηλότερες στο KIM σε σχέση με το KIL (Πίν. 2).

5.3 Σπάνιες γαίες

Με τα δεδομένα των σπανίων γαιών με ICP-MS-LA (Πίν. 2) κατασκευάστηκαν διαγράμματα κατανομής των σπανίων γαιών κανονικοποιημένα ως προς χονδρίτη (Boynnton 1984) (Σχ. 2), καθώς και διαγράμματα που δείχνουν τη μεταβολή της κλίσης των κατανομών των σπανίων γαιών (Σχ. 3). Στα μαγματικά επίδοτα ELA-5 και STH-450, παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά ως προς τις σπάνιες γαίες με ευθείες κατανομές, εμφανίζοντας αφενός εμπλουτισμό των ελαφρών

σπανίων γαιών (LREE, La-Pm) σε σχέση με τις μεσαίες (MREE, Sm-Ho) και τις βαριές (HREE, Er-Lu) και αφετέρου θετική ανωμαλία Eu (Σχ. 2α & 2β). Αντίθετα, το επίδοτο KIM εμφανίζει κυρτή κατανομή, έχοντας χαμηλότερες περιεκτικότητες σπανίων γαιών και δείχνοντας εμπλουτισμό των MREE σε σχέση με τις LREE και τις HREE (Σχ. 2γ), ενώ στο KIL οι κατανομές των σπανίων γαιών είναι σχετικά επίπεδες (Σχ. 2δ).

Στα ίδια διαγράμματα προβάλλονται προς σύγκριση τα εύρη των κατανομών (σκιασμένες περιοχές),



Σχήμα 2. α-δ) Διαγράμματα σπανίων γαιών κανονικοποιημένα ως προς χονδρίτη (Boynnton 1984) και ε-θ) πολυστοιχειακά διαγράμματα κανονικοποιημένα ως προς τον πρωταρχικό μανδύα (Wood et al. 1979) των αναλυθέντων επιδότων. Συνεχείς γραμμές: αναλύσεις με ICP-MS-LA (Πίν. 2), σπικτές γραμμές: αναλύσεις με ICP-MS (Πίν. 3), σκιασμένες περιοχές: εύρος αναλύσεων με ICP-MS-LA (Πίν. 2 και Φραντζανά 2009).

καθώς και τα δεδομένα σπανίων γαιών που αναλύθηκαν με ICP-MS (στικτές γραμμές). Για τα μαγματικά επιδότα οι τιμές των REE με ICP-MS σε σχέση με αυτές με LA προβάλλονται στα ανώτερα επίπεδα ή/και είναι μεγαλύτερες. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι με ICP-MS αναλύονται κόκκοι επιδότου, οι οποίοι, όπως φαίνεται και στο μικροσκόπιο, μπορεί να περιέχουν πυρήνες αλλανίτη, που συγκεντρώνει τις REE, ιδίως τις LREE. Αυτό γίνεται σαφέστερο παρατηρώντας το δείγμα KIM, όπου οι κατανομές ICP-MS και LA συμπίπτουν. Παρόμοια παρατήρηση ισχύει και για τα πολυστοιχειακά διαγράμματα (Σχ. 2δ-ζ). Επίσης, στα δείγματα ELA-5 και STH-450 διακρίνεται μία θετική ανωμαλία στο γαδολίνιο (Gd), γεγονός που δεν είναι ξεκάθαρο αν οφείλεται στην ανάλυση. Μολονότι τα βιβλιογραφικά δεδομένα είναι περιορισμένα, τα μαγματικά επιδότα ELA και STH έχουν παρόμοιες κατανομές με τις αναφερόμενες για γρανοδιόριτη (Gromet & Silver 1983), ενώ τα μεταμορφικά KIM και KIL με τις αναφερόμενες για εκλογίτη (Spandler et al. 2003) και συγκεντρώσεις σε μεταβάσιτες (Brunsmann et al. 2001) αντίστοιχα.

Στα διαγράμματα του σχήματος 3 προβάλλονται οι λόγοι $(\text{Ce/Yb})_N$, $(\text{Ce/Sm})_N$ και $(\text{Tb/Yb})_N$, που εκφράζουν ποσοτικά τις κλίσεις των κατανομών, αντίστοιχα για τις REE συνολικά, τις LREE και τις HREE, καθώς και ο λόγος $(\text{Eu/Eu}^*)_N = \text{Eu}_N / ((\text{Sm}_N + \text{Gd}_N) / 2)$ που εκφράζει την ανωμαλία ευρωπίου. Κατ' αρχήν διακρίνεται μία αρκετά καλή θετική συσχέτιση ανάμεσα στις κλίσεις των κατανομών και το συνολικό άθροισμα των σπανίων γαιών ΣREE (Σχ. 3α, 3β & 3γ). Επίσης, φαίνεται η παρόμοια συμπεριφορά των επιδότων ELA και STH, όπως προκύπτει από τις αριθμητικές τιμές των λόγων, που είναι μεγαλύτερες της μονάδας για τα περισσότερα δείγματα, γεγονός που δείχνει τον εμπλουτισμό των LREE σε σχέση με MREE και HREE [$(\text{Ce/Yb})_N \approx 8$, $(\text{Ce/Sm})_N \approx 2$, $(\text{Tb/Yb})_N \approx 2$]. Ο λόγος $(\text{Eu/Eu}^*)_N \approx 2$ δείχνει θετική ανωμαλία Eu (Σχ. 3δ). Για το δείγμα KIM οι λόγοι $(\text{Ce/Sm})_N = 0,05$ και $(\text{Tb/Yb})_N = 1,5$ δείχνουν αντίστοιχα τον εμπλουτισμό των MREE σε σχέση με τις LREE και τις HREE, ενώ ο λόγος $(\text{Eu/Eu}^*)_N \approx 1$ δείχνει απουσία ανωμαλίας Eu. Στα διαγράμματα του σχήματος 3 προβάλλονται και τα δεδομένα του δείγματος KIL, για το οποίο φαίνεται ότι όλοι οι λόγοι είναι στην περιοχή της μονάδας, δηλαδή οι κατανομές των σπανίων γαιών είναι σχετικά επίπεδες. Στο διάγραμμα Y-REE (δεν παρουσιάζεται) φαίνεται μία πολύ καλή θετική συσχέτιση ανάμεσα στις REE

και το Y που είναι ένδειξη αντικατάστασης μεταξύ τους.

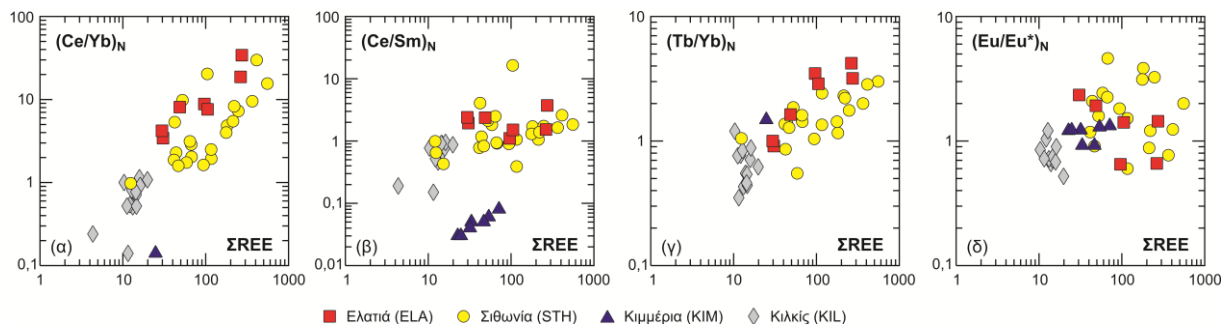
Αναφορικά με τη ζώνωση στους κρυστάλλους επιδότου, όπως φαίνεται στο σχήμα 2 οι αναλυθέντες κρύσταλλοι, εμφανίζουν μία ελαφρά έως έντονη χημική ζώνωση, τόσο για τις σπάνιες γαίες, κυρίως τις LREE (Σχ. 2α-γ), όσο και για τα περισσότερα από τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία (Σχ. 2ε-η). Η ζώνωση αυτή είναι εντονότερη στα μαγματικά επιδότα, δεν έχει όμως συγκεκριμένο χαρακτήρα, δηλαδή σε κάποιους κρυστάλλους εμφανίζεται ως κανονική, με πλουσιότερο πυρήνα, ενώ σε άλλους ως ανάστροφη, με πλουσιότερη περιφέρεια, ή ως κυματοειδής, όπως για παράδειγμα φαίνεται στο διάγραμμα U-Th (Σχ. 1δ).

5.4 Συντελεστές κατανομής

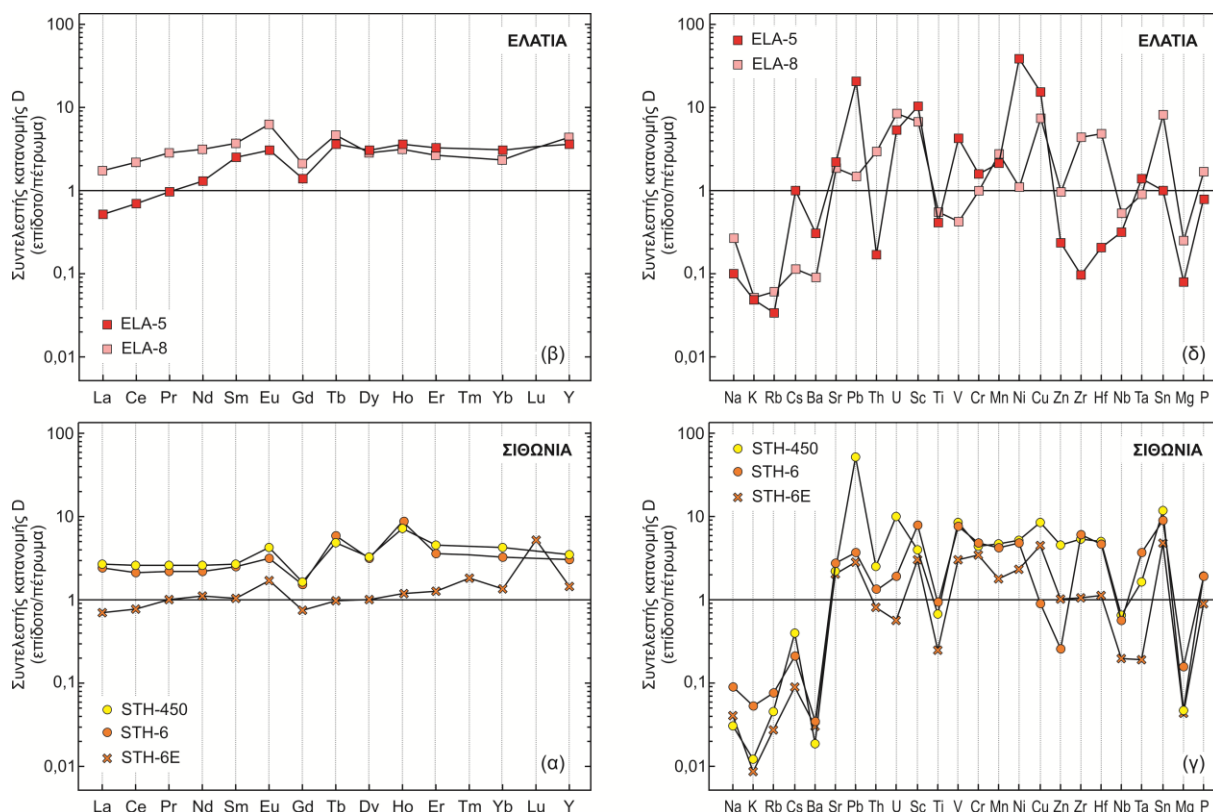
Για τη μελέτη της κατανομής των σπανίων γαιών και των άλλων ιχνοστοιχείων μεταξύ επιδότου και αντίστοιχου πετρώματος υπολογίστηκαν οι συντελεστές κατανομής $D_{\text{επίδοτο/πέτρωμα}}$, χρησιμοποιώντας τα αναλυτικά δεδομένα με ICP-MS (Πίν. 3 & 4). Κατασκευάστηκαν διαγράμματα σπανίων γαιών (συμπεριλαμβανομένου του Y) (Σχ. 4α & 4β) και πολυστοιχειακά διαγράμματα (Σχ. 4γ & 4δ), όπου τα στοιχεία τοποθετούνται με την σειρά Na, K, Rb, Cs (αλκάλια), Ba, Sr, Pb (αλκαλικές γαίες), Th, U (ακτινίδες), Sc, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn (μεταβατικά στοιχεία), Zr, Hf, Nb, Ta, Sn (στοιχεία υψηλού σθένους), Mg, P (λοιπά στοιχεία).

Οι σπάνιες γαίες στα επιδότα των γρανιτικών πετρωμάτων της Ελατιάς (ELA) και Σιθωνίας (STH) έχουν συντελεστές κατανομής μεγαλύτερους της μονάδας, επιβεβαιώνοντας την προτίμηση των REE προς το επίδοτο. Στην Ελατιά οι συντελεστές κατανομής των LREE αυξάνονται με τον ατομικό αριθμό του στοιχείου από $D_{La}=1,1$ έως $D_{Sm}=3,1$, ενώ οι υπόλοιποι δείχνουν σταθερή τιμή (~3,5) με εξαίρεση το Gd (Σχ. 4α & Πίν. 4). Στη Σιθωνία οι LREE έχουν σταθερό συντελεστή κατανομής (~2,5), ενώ στις υπόλοιπες υπάρχει διακύμανση. Αναφορικά με τη σχέση γρανιτικών πετρωμάτων και εγκλεισμάτων στη Σιθωνία, αξιοσημείωτο είναι ότι το επίδοτο του εγκλείσματος (STH-6E) αφενός έχει χαμηλότερους D_{REE} από αυτούς του επιδότου του αντίστοιχου πετρώματος ξενιστή (STH-6) και αφετέρου οι REE κυμαίνονται στα επίπεδα αυτών του εγκλείσματος ($D_{REE} \approx 1$) (Σχ. 4β & Πίν. 4).

Από τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία στα επιδότα των ELA και STH, τα αλκάλια Na, K, Rb και Cs είναι έντονα



Σχήμα 3. Διαγράμματα μεταβολής των λόγων α) $(\text{Ce/Yb})_N$, β) $(\text{Ce/Sm})_N$ και γ) $(\text{Tb/Yb})_N$ που εκφράζουν αντίστοιχα τις κλίσεις των κατανομών των REE συνολικά, των LREE και των HREE, και δ) της ανωμαλίας ευρωπίου $(\text{Eu/Eu}^*)_N$ σε σχέση με το άθροισμα των σπανίων γαιών ΣREE (σε ppm). Οι λόγοι είναι κανονικοποιημένοι ως προς χονδρίτη (Boynton 1984). Τα δεδομένα αντιστοιχούν σε αναλύσεις επιδότου με ICP-MS-LA (Πίν. 2 και Φραντζανά 2009).



Σχήμα 4. α-β) Διαγράμματα σπανίων γαιών (συμπεριλαμβανομένου του Y) και γ-δ) πολυστοιχειακά διαγράμματα των συντελεστών κατανομής των αναλυθέντων επιδότων σε σχέση με τα αντίστοιχα πετρώματα. Τα δεδομένα αντιστοιχούν σε αναλύσεις επιδότου και πετρώματος με ICP-MS (Πίν. 3).

ασυμβίβαστα με $D < 1$ ($\sim 0,1$, $\sim 0,04$, $\sim 0,05$ και $\sim 0,2$ αντίστοιχα), ενώ από τις αλκαλικές γαίες το Ba ($\sim 0,1$) είναι ασυμβίβαστο και το Sr ($\sim 2,3$) και Pb (~ 19) συμβιβαστά. Οι ακτινίδες U ($\sim 2,3$) και Th ($\sim 2,3$) είναι συμβιβαστές με εξαίρεση το δείγμα ELA-5 για το Th. Από τα μεταβατικά στοιχεία τα στοιχεία Sc (~ 7), V (~ 7 , εκτός από το δείγμα ELA-8), Cr (~ 3), Mn ($\sim 3,5$), Ni (~ 12) και Cu (~ 8) είναι συμβιβαστά, ενώ το Ti ($\sim 0,6$) και ο Zn ($\sim 0,6$, εκτός από το δείγμα STH-450) ασυμβίβαστα. Από τα στοιχεία HFSE, Zr ($\sim 3,4$), Hf (~ 4 , εκτός από το δείγμα ELA-5) και Sn (~ 9) είναι συμβιβαστά, ενώ από τα λοιπά στοιχεία το Mg ($\sim 0,1$) είναι ασυμβίβαστο και ο P ($\sim 1,6$) σχετικά συμβιβαστός. Παρόμοια συμπεριφορά αναφέρουν και οι Frei et al. (2004).

Στα εγκλείσματα της Σιθωνίας, όπως και στην περίπτωση των σπανίων γαιών, παρατηρούνται γενικά χαμηλότεροι συντελεστές για τα προαναφερθέντα ιχνοστοιχεία, με εμφανέστερη διαφορά στα στοιχεία Th, U, V, Cr, Mn, Ni, Zr, Hf, Nb, Ta και P. Από αυτά τα Th, U, Zr, Hf και Ta δείχνουν ασυμβίβαστη συμπεριφορά σε σχέση με τα αντίστοιχα πετρώματα.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι τα συμπεράσματα που εξάγονται αφορούν την κατανομή των ιχνοστοιχείων μεταξύ επιδότου-πετρώματος και όχι επιδότου-τήγματος, δεδομένου ότι τα πετρώματα είναι γρανιτικά και ασφαλώς δεν αντιπροσωπεύουν τα αντίστοιχα τήγματα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Κεραμιδάς Κ., Βουτσάς Γ., Χριστοφίδης Γ. και Ελευθεριάδης Γ. 2005. Μαγματικό επίδοτο από τον πλουτωνίτη της Σιθωνίας (Χαλκιδική): Συγκριτική γεωχημεία και κρυσταλλική

κή δομή. 2ο Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας, Θεσσαλονίκη, Οκτώβριος 2005, Πρακτικά Συνεδρίου, 153-161.

Σολδάτος Τ. 1985. Πετρολογία και γεωχημεία του πλουτωνίτη της Ελατίας (Κεντρική Ροδόπη). Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Επιστημονική Επιτηρίδα της Σχολής Θετικών Επιστημών Α.Π.Θ., παράρτημα 37, 23ος τόμος, 320σ.

Φραντζανά Α. 2009. Γεωχημική μελέτη επιδότου από τα πλουτωνικά πετρώματα της Ελατίας και Σιθωνίας. Κατανομή κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων. Διατριβή Ειδίκευσης. Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών στη Γεωλογία και Γεωπεριβάλλον, Ειδίκευση: Πετρολογία-Γεωχημεία. 87σ.

Χριστοφίδης Γ. & Ελευθεριάδης Γ. 1992. Μαγματικό επίδοτο από τους πλουτωνίτες της Σιθωνίας και Ουρανίουπολης (Χαλκιδική). Ann. Geol. Pays. Hell., 35, 389-400.

Armbruster T., Bonazzi P., Akasaka M., Bermanec V., Chopin C., Gieré R., Heuss-Assbichler S., Liebscher A., Menchetti S., Pan Y. & Pasero M. 2006. Recommended nomenclature of epidote-group minerals. Eur. J. Mineral., 18, 551-567.

Bonazzi P. & Menchetti S. 1995. Monoclinic end-members of the epidote group: effects of the $Al \leftrightarrow Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ substitution and of the entry of REE^{3+} . Miner. Petrol., 53, 133-153.

Bonazzi P., Garbarino C., Menchetti S. 1992. Crystal chemistry of piemontites: REE bearing piemontite from Mont Brugiana, Alpi Apuane, Italy. Eur. J. Mineral., 4, 23-33.

Boynnton W.V. 1984. Geochemistry of the rare-earth elements: meteorite studies. In: Henderson, P. ed. Rare Earth Element Geochemistry, Elsevier, Amsterdam, 63-114.

Brooks C.K., Henderson P. & Ronsbo J.G. 1981. Rare earth partition between allanite and glass in the obsidian of Sandy Braes, Northern Ireland. Mineral. Mag. 44, 157-160.

Brunsmann A., Franz G., Erzinger J. 2001. REE mobilization

- during small-scale high-pressure fluid-rock interaction and zoisite/fluid partitioning of La to Eu. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 65, 559-570.
- Christofides G., Koroneos A., Soldatos T., Eleftheriadis G. & Kiliass A. 2002. 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.
- Christofides G., Perugini D., Koroneos A., Soldatos T., Poli G., Eleftheriadis G., Del Moro A. & Neiva A.M. 2007. Interplay between geochemistry and magma dynamics during magma interaction: An example from the Sithonia Plutonic Complex (NE Greece). *Lithos*, 95, 243-266.
- Deer W.A., Howie R. A. & Zussman J. 1986. *Disilicates and Ring Silicates*. Longman, London, 629p.
- Dollase W.A. 1971. Refinement of the crystal structures of epidote, allanite and hancockite. *Am. Mineral.* 56, 447-464.
- Ewart A. & Griffin W.L. 1994. Application of proton-microprobe data to trace-element partitioning in volcanic rocks. *Chem. Geol.*, 117, 251-284.
- Ferraris G., Ivaldi G., Fuess H. & Gregson D. 1989. Manganese/iron distribution in a strontian piemontite by neutron diffraction, *Z. Kristallogr.*, 187, 145-151.
- Franz G. & Liebscher A. 2004. Physical and chemical properties of the epidote minerals - An introduction. *Rev. Mineral. Geochem.*, 56, 1-81.
- Frei D., Liebscher A., Franz G. & Dulski P. 2004. Trace element geochemistry of epidote minerals. *Rev. Mineral. Geochem.*, 56, 553-605.
- Frei D., Liebscher A., Wittenberg A. & Shaw C.S.J. 2003. Crystal chemical controls on rare earth element partitioning between epidote group minerals and melts: an experimental and theoretical study. *Contrib. Mineral. Petr.*, 146, 192-204.
- Gieré R. & Sorensen S.S. 2004. Allanite and other REE-rich epidote-group minerals. *Rev. Mineral. Geochem.*, 56, 431-494.
- Gieré R., Virgo D. & Popp R.K. 1999. Oxidation state of iron and incorporation of REE in allanite. *J. Conf. Abstr.*, 4, 721.
- Gromet L.P. & Silver L.T. 1983. Rare earth element distributions among minerals in a granodiorite and their petrogenetic implications. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 47, 925-939.
- Kvick K.A., Pluth J.J., Richardson Sr J.W. & Smith J.V. 1988. The ferric iron distribution and hydrogen bonding in epidote: a neutron diffraction study at 15K. *Acta Crystallogr. B*, 44, 1753-1766.
- Mahood G. & Hildreth W. 1983. Large partition coefficients for trace elements in high silica rhyolites. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 47, 11-30.
- Nozic Y.K., Kanepit V.N., Fykin L.Y. & Makarov Y.S. 1978. A neutron diffraction study of the structure of epidote. *Geochim. Int.*, 15, 66-69.
- Pan Y. & Fleet M.E. 1996. Intrinsic and external controls on the incorporation of rare-earth elements in calc-silicate minerals. *Can. Mineral.* 34, 147-159.
- Sawka W.N. 1988. REE and trace element variations in accessory minerals and hornblende from the strongly zoned McMurray Meadows Pluton, California. *T. Roy. Soc. Edin-Earth.*, 79, 157-168.
- Spandler C., Hermann J., Arculus R. & Mavrogenes J. 2003. Redistribution of trace elements during prograde metamorphism from lawsonite blueschist to eclogite facies; implications for deep subduction-zone processes. *Contrib. Mineral. Petr.*, 146, 205-222.
- Tsang T. & Ghose S. 1971. Electron paramagnetic resonance of V^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} and optical spectra of V in blue zoisite, $Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$. *J. Chem. Phys.*, 54, 856-862.
- Wood D.A., Tarney J., Varet J., Saunders A.D., Bougault Y., Joron J.L., Treuil M. & Cann J.R., 1979. Geochemistry of basalts drilled in the North Atlantic by IPOD Leg 49: implications for mantle heterogeneity. *Earth Planet. Sc. Lett.*, 42, 77-97.

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΥΓΓΡΑΦΕΩΝ

- Α -

Ασβεστά Α.	1
Αποστολίδης Ν.	119

- Β -

Βαβελίδης Μ.	9
Βούτα Σ.	119

- Γ -

Γεωργιάδης Ι.Κ.	17
-----------------	----

- Δ -

Δημητριάδης Σ.	1
Δήμιζα Μ.Δ.	23

- Θ -

Θεοδόσογλου Ε.	31
----------------	----

- Κ -

Καλαμπαλίκη Σ.	119
Καλίτση Α.	63
Καντηράνης Ν.	17
Κατριβάνος Ε.	37
Κίλιας Α.	37
Κορωναίος Α.	31,95,111,135
Κρασάκοπούλου Ε.	23

- Μ -

Ματζιάρη Α.Γ.	47
Μέλφος Β.	9,55
Μιχαηλίδης Κ.	63,71
Μουντράκης Δ.	37
Μπόσκος Ε.	79

- Π -

Παπαδόπουλος Α.	87,95,119
Παπαδοπούλου Λ.	17,47
Παπαστεφάνου Κ.	95
Παραγιάς Ι.	119
Παρασκευόπουλος Κ.Μ.	31
Πιπερά Κ.	55
Πομώνης Π.	103

- Ρ -

Ρηγόπουλος Ι.	103
Ρωμανίδης Γ.	111

- Σ -

Σολδάτος Τ.	31,71,111,135
Σοφιάνσκα Ε.	71
Σταματιάδης Α.	55
Στούλος Σ.	95

- Τ -

Τζάμος Ε.	17,119
Τριανταφύλλου Μ.Β.	23
Τσικούρας Β.	103
Τσιραμπίδης Α.	17,119,125

- Φ -

Φιλιππίδης Α.	17,119,125
Φραντζανά Α.	135

- Χ -

Χατζηπαναγιώτου Κ.	103
Χριστοφίδης Γ.	47,55,95,111,135
Pecskay Z.	111

