

Η ΕΜΦΑΝΙΣΗ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΑΠΟΘΕΣΕΩΝ ΣΤΗ ΝΕΟΓΕΝΗ ΛΕΚΑΝΗ ΤΟΥ ΚΑΡΤΕΡΟΥ ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ

Μ. Σταματάκης* και Σ. Σκουνάκης*

ΕΥΝΟΩΗ

Στην Νεογενή λεκάνη του Καρτερού Ηρακλείου Κρήτης εντοπίστηκαν για πρώτη φορά αποθέσεις φωσφορικών ορυκτών μέσα σε ψαμμιτομαργαικά στρώματα που εναλλάσσονται με διατομίτες. Η δημιουργία των φωσφορικών υλικών θεωρείται ότι συνετελέσθη με απ' ευθείας καθίζηση φωσφορικών ορυκτών στην Πλειοκαινική λεκάνη απο υπέρκορα διαλύματα, καθώς επίσης και από αντικατάσταση κλαστικού ανθρακικού υλικού σε ένα πρώιμο διαγενετικό στάδιο.

ABSTRACT

Phosphate minerals were determined in the Neogene basin of Karteros, Heraklion Crete. The phosphates form either spherical concretions or angular nodules hosted in marly sandstone that alternate with diatomite. The genesis of the phosphate materials is assumed to be a) a direct precipitation of phosphate minerals from a super-saturated phosphate solution, and b) the replacement of clastic calcareous material by phosphates in an early diagenetic stage.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ - INTRODUCTION

Οι φωσφορίτες είναι πετρώματα που αξιοποιούνται βιομηχανικά σε μεγάλη κλίμακα για την παραγωγή λιπασμάτων, προσθετικών στις βιομηχανίες πλαστικών, πυροπροστασίας, μικροβιοκτόνων, χημικών προϊόντων, κ.ά. (HARBEN & BATES 1990, HARBEN 1991). Τα κυριότερα ορυκτά που εκμεταλλεύονται βιομηχανικά είναι ο υδροξυ-φθοραπατίτης $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$, ο φθοραπατίτης $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3, \text{OH})_3(\text{F}, \text{OH})$ και ο βαβελλίτης $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (HARBEN 1991).

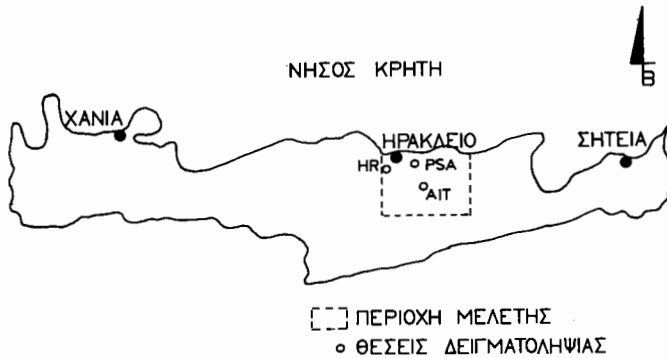
Εμφανίσεις φωσφορικών αλάτων στον Ελλαδικό χώρο είναι γνωστές κυρίως σε Μεσοζωικά ιζήματα (ΠΕΡΤΣΗΣ & ΜΑΡΙΝΟΣ 1959, ΒΡΑΧΑΜΗΣ 1962, ΚΑΛΠΑΚΗΣ 1979, ΣΚΟΥΝΑΚΗΣ 1979, ΡΟΜΟΝΙ-ΠΑΡΑΙΟΑΝΝΟΥ & ΣΟΛΑΚΙΟΥΣ 1991). Η μοναδική έως τώρα γνωστή αξιόλογη εμφάνιση φωσφοριτών σε Νεογενή ιζήματα του ελλαδικού χώρου έχει περιγραφεί στην δυτική Κεφαλονιά, μέσα σε ασβεστο-μαργαικά ιζήματα που ανήκουν στην γεωτεκτονική ζώνη Παξών (ΣΚΟΥΝΑΚΗΣ 1978 & 1979).

Η παρούσα εργασία έχει σαν σκοπό α) την μελέτη των εμφανίσεων φωσφορικών αποθέσεων από την περιοχή Καρτερού Ηρακλείου Κρήτης οι οποίες ανακαλύφθηκαν πρόσφατα σε ιζήματα Πλειοκαινικής ηλικίας, και β) να θέσει τις βάσεις για την μελέτη σχηματισμών που μπορούν να φιλοξενούν ανάλογες συγκεντρώσεις φωσφορικών ορυκτών.

ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ - GEOLOGICAL SETTING

Το προ-Νεογενές υπόβαθρο της νήσου Κρήτης αποτελείται από φυλλίτες Περιο-

* Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστημιούπολις, Άνω Ιλίσσια, 157 84, Αθήνα



Φωτ. 1: Η περιοχή έρευνας και οι θέσεις δειγματοληψίας των υπό μελέτην πετρωμάτων.

Fig. 1: Studied area and sampling sites in Karteros basin, Heraklion, Crete.

τομίτες, γύψοι και λιγνιτικά στρώματα (GEORGIADOU-DIKEOULIA 1979, FRYDAS 1986, STAMATAKIS & VLACHOU-TSIPOURA 1990, STAMATAKIS et al. 1991).

Στην περιοχή της λεκάνης Καρτερού, ανατολικά-νοτιοανατολικά του Ηρακλείου (Φωτ. 1), εντοπίσθηκαν σφαιρώματα και ασύμμετροι κόνδυλοι φωσφοριτών μέσα σε ψαμμιτομάργες, υλικά που εξετάζονται στην συνέχεια.

ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ - ANALYTICAL TECHNIQUES

Για την μελέτη των φωσφορούχων κονδύλων, καθώς και των πετρωμάτων που τα φιλοξενούν, πραγματοποιήθηκαν στο Γεωλογικό Τμήμα του Πανεπιστημίου Αθηνών και το χημείο της τσιμεντοβιομηχανίας TITAN (Καμάρι Βοιωτίας), υδροχημικές

Πίν. 1: XRD Αναλύσεις νεογενών πετρωμάτων της λεκάνης Ηρακλείου Κρήτης

1. ΔΙΑΤΟΜΙΤΙΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ	
PSA10	O-A, CC, QTZ, HUN, ILL, CHL
PSA20	O-A, QTZ, CC, ILL
PSA4	O-A, CC, QTZ, SM, ILL, AB
PSA9	O-A, QTZ, CC, HUN, DOL, ILL
HR10	O-A, CC, QTZ, DOL, ILL, HUN
HR20	O-A, QTZ, CC, DOL, ILL, SM
AIT1	CC, QTZ, O-A, SM, AB, ILL
AIT2	O-A, CC, QTZ, ILL, SM
AIT3	O-A, QTZ, CC, ILL
2. ΨΑΜΜΙΤΟΜΑΡΓΕΣ	
PSA15	QTZ, CC, AB, ILL, CHL
PSA19	QTZ, CC, DOL, CHL, ILL, AB
PSA25	QTZ, CC, DOL, CHL, ILL
3. ΗΦΑΙΣΤΕΙΑΚΗ ΤΕΦΡΑ	
PSA10A	QTZ, VGS, KF, MC
4. ΦΩΣΦΟΡΙΤΕΣ	
PSA19A	QTZ, CA, CC
PSA19B	CA, QTZ, CC
PSA19C	CA, QTZ, CC

ΕΠΕΞΗΓΗΣΕΙΣ: O-A=ΟΠΑΛΙΟΣ, QTZ=ΧΑΛΑΖΙΑΣ, CC=ΑΣΒΕΣΤΙΤΗΣ, DOL=ΔΟΛΟΜΙΤΗΣ, HUN=ΧΟΥ-ΝΤΙΤΗΣ, ILL=ΙΛΛΙΤΗΣ, SM=ΣΜΕΚΤΙΤΗΣ, CHL=ΧΛΩΡΙΤΗΣ, AB=ΑΛΒΙΤΗΣ, KF=Κ-ΑΣΤΡΙΟΣ, VGS=ΗΦΑΙΣΤΕΙΑΚΗ ΥΕΛΟΣ, FE=ΗΥΟΧ=ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΑ ΣΙΔΗΡΟΥ, CA=ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΣ ΑΠΑΤΙΤΗΣ.

Ψηφιακή Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας. Α.Π.Θ.

Πίν. 2: Χημικές αναλύσεις κύριων στοιχείων σε δείγματα της λεκάνης Ηρακλείου Κρήτης

	PSA10	PSA10A	PSA15	PSA19	PSA19A	PSA19B	PSA19C	PSA20	PSA25	HR10	HR20
SiO ₂	60,24	53,54	41,09	43,15	53,31	15,93	14,68	69,09	27,70	62,13	60,42
TiO ₂	0,32	0,34	0,20	0,38	ND	ND	ND	0,20	0,32	0,21	0,29
Al ₂ O ₃	5,62	16,61	3,21	6,16	0,86	2,65	2,62	3,64	5,42	3,64	5,21
Fe ₂ O ₃	2,81	2,34	2,04	3,77	0,55	3,84	3,55	1,71	2,79	1,77	2,74
MgO	2,15	0,69	1,38	2,73	3,22	1,67	1,78	1,03	5,40	1,53	2,70
CaO	12,38	1,85	13,26	19,95	5,23	25,44	23,67	10,92	27,00	11,80	9,11
Na ₂ O	1,33	3,87	1,25	1,40	8,28	0,95	1,16	0,47	0,61	2,43	1,66
K ₂ O	0,86	4,86	0,62	0,93	0,20	0,58	0,68	0,58	0,88	0,56	0,79
P ₂ O ₅	0,14	0,19	0,09	0,12	10,95	27,67	31,00	0,12	0,18	0,15	0,08
SO ₃	0,05	0,11	0,14	0,11	0,21	0,42	0,96	0,06	0,16	0,07	0,13
LOI	14,12	15,26	36,50	21,26	17,10	20,65	19,78	11,90	29,74	15,86	17,48
F	ND	ND	ND	ND	0,33	1,86	1,88	ND	ND	ND	ND
CL	ND	ND	ND	ND	0,20	0,06	0,17	ND	ND	ND	ND
TOTAL	100,02	99,66	99,78	99,96	99,91	99,80	99,88	99,72	100,20	100,15	100,61

ΕΠΕΞΗΓΗΣΕΙΣ:

ΔΙΑΤΟΜΙΤΙΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ: PSA10, PSA20, HR10, HR20

ΨΑΜΜΙΤΟΜΑΡΓΕΣ: PSA15, PSA19, PSA25

ΗΦΑΙΣΤΕΙΑΚΗ ΤΕΦΡΑ: PSA10A

ΦΩΣΦΟΡΙΤΕΣ: PSA19A, PSA19B, PSA19C

ND: ΜΗ ΑΝΙΧΝΕΥΣΙΜΑ

αναλύσεις, και ακόμη αναλύσεις με περιθλασίμετρο ακτίνων Χ, πολωτικό μικροσκόπιο, και ηλεκτρονικό μικροαναλυτή. Τα αποτελέσματα δίδονται στους πίνακες 1 & 2.

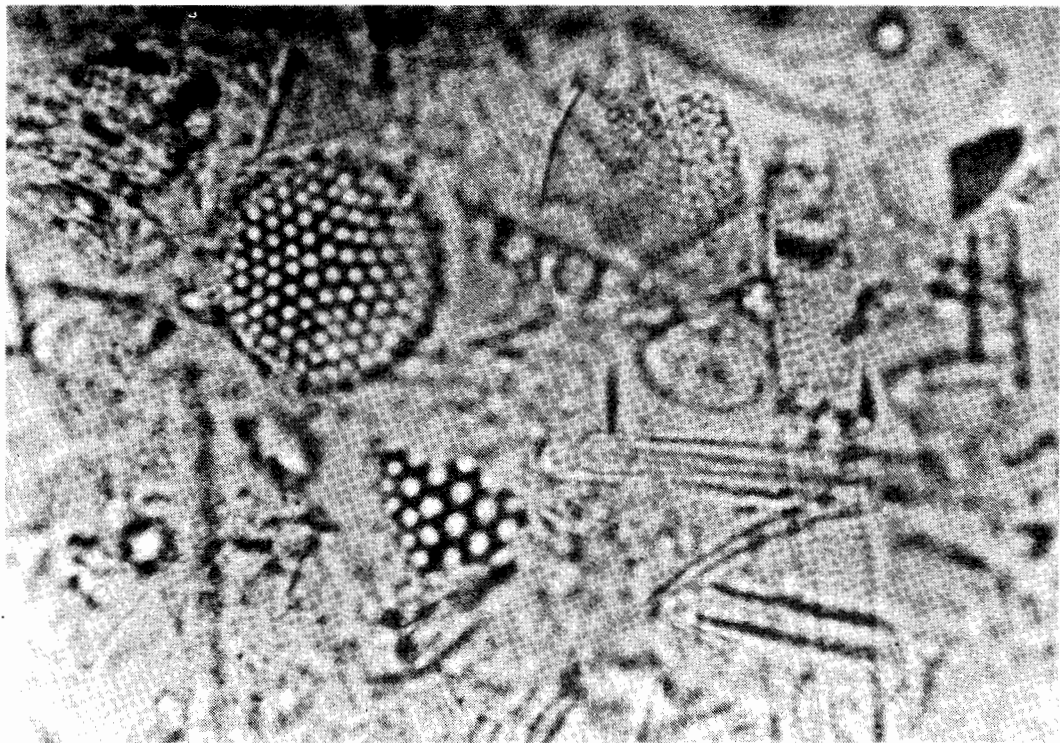
ΤΡΟΠΟΙ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΥΑΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΣΧΕΤΙΖΟΝΤΑΙ

MINERALOGY AND MODE OF OCCURRENCES OF THE PHOSPHATIC MATERIAL AND RELATED ROCKS

Τα φωσφορούχα υλικά της περιοχής Καρτερού Ηρακλείου συναντώνται μέσα σε ψαμμιτομαργαικά στρώματα πάχους περίπου 2 μέτρων, τα οποία συχνά εναλλάσσονται με διατομίτες του ίδιου πάχους. Οι διατομίτες του Ηρακλείου είναι πλούσιοι σε βιογενές πυρίτιο που συναντάται με την μορφή βελονών σπόγγων, κελυφών διατόμων και ραδιολαρίων και σκελετών πυριτιομαστιγιωτών (Φωτ. 2). Ορυκτολογικά το βιογενές πυρίτιο αποτελείται από οπάλιο-Α. Τα ψαμμιτομαργαικά στρώματα που φιλοξενούν τα φωσφορικά συγκρίματα έχουν καφε-καστανό χρώμα και αποτελούνται από χαλαζία, ασβεσίτη, σιδηρούχο δολομίτη, σμεκτίτη και μικρά ποσά ιλλίτη και αστρίων.

Τα φωσφορούχα υλικά φιλοξενούνται κατά κανόνα με την μορφή ακανονίστων μαζών ή συγκριμάτων μέσα στις ψαμμιτομάργες, και εντοπίστηκαν στα δύο πρανή του λόφου Πρασά, 7 χλμ. περίπου ανατολικά από το Ηράκλειο, καθώς και σε παρακείμενες τομές της νέας εθνικής οδού Ηρακλείου-Αγ. Νικολάου (Φωτ. 3 & 4).

Συναντώνται παράλληλα με την γενική στρώση του ψαμμιτικού υλικού, αλλά και σε τυχαία διευθέτηση. Τα υλικά αυτά έχουν σκούρα καφέ έως καστανοκίτρινο χρώμα και σπανίως ανοικτό γκρί. Η ορυκτολογική σύσταση των φωσφορικών υλικών είναι: ανθρακικός απατίτης, υδροξυ-φθοραπατίτης, χαλαζίας και ασβεσίτης, σε κυμαινόμενες αναλογίες (Πίνακας 1). Ιχνη γύψου και αλίτη εντοπίστηκαν σε ορισμένα δείγματα. Πράσινος ή και μαύρος γλαυκονίτης συναντήθηκε σε λεπτά υμένα να περιβάλλει κλαστικά τεμάχια ασβεστολίθου που ευρίσκονται διεσπαρμένα μέσα σε ψαμμιτομάργες, στην τομή της εθνικής οδού, 2 χλμ.



Φωτ. 2: Δισκοειδή και επιμήκη κελύφη διατομών από τους διατομίτες της λεκάνης Καρτερού Ηρακλείου, θέση PSA (Μεγέθυνση X 750).

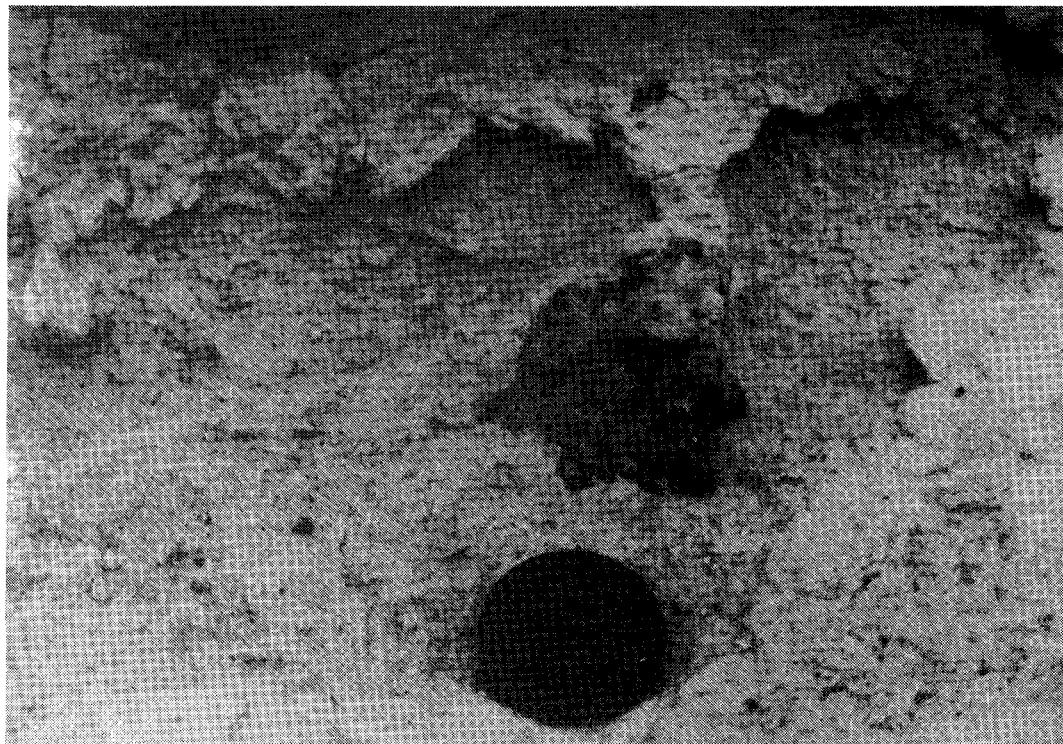
Fig. 2: Disk-shaped and thread-like diatoms from Karteros basin diatomite's, site PSA (Magnification X 750).

ανατολικά από τον λόφο Πρασά. Επίσης, σε μικρο-ρωγματώσεις των φωσφορικών κόνδυλων παρατηρούνται επιχρίσματα οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου και του μαγγανίου.

Τα φωσφορούχα αυτά υλικά μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες: α) μικροί στιφροί, νεφροειδείς κόνδυλοι με λεία εξωτερική επιφάνεια και διάμετρο έως 5 εκατοστά, και β) μεγαλύτεροι, ασύμμετροι πεπλατυσμένοι κόνδυλοι πλάτους έως 20 εκατοστών, των οποίων η εξωτερική επιφάνεια είναι ανώμαλη και διάτρητη. Συνήθως οι μικροί κόνδυλοι αποτελούνται από κύρια μάζα υδροξυφθοροπατίτη και είναι πτωχό σε κλαστικά ορυκτά, τα οποία αντιπροσωπεύονται από χαλαζία. Καθώς οι μικροί κόνδυλοι περιέχουν λιγότερα ή σχεδόν καθόλου κλαστικά υλικά, (δείγματα PSA 19B & PSA 19C) παρουσιάζονται πλουσιότεροι σε περιεκτικότητες φωσφόρου και φθορίου σε σχέση με τους μεγαλύτερους κόνδυλους (δείγμα PSA 19A) (Πιν. 2), γεγονός που έχει παρατηρηθεί και σε παρόμοιες φωσφορικές αποθέσεις στη Νέα Ζηλανδία (CULLEN 1980).

Οι μεγάλοι κόνδυλοι φωσφοριτών από το Ηράκλειο περιέχουν τεμάχια διαφόρων μεγεθών μη διαφοροποιημένου ασβεστολιθικού υλικού στο εσωτερικό τους το οποίο απλώς περιβάλλεται από φωσφορούχο μανδύα πάχους μερικών εκατοστών (Φωτ. 5). Στο ασβεστολιθικό υλικό, το οποίο είναι μικριτικό και σπαρτικό ασβεστόλιθος, παρατηρείται σταδιακή, περιφερειακή αντικατάσταση του ασβεστίτη από φωσφορικό υλικό που είναι βιο-μικριτικό (Φωτ. 6).

Άξιοσημείωτο είναι ότι σχεδόν όλα τα παραπάνω συγκρίματα και κόνδυλοι



Φωτ. 3: Ασύμμετρος κόνδυλος φωσφορίτη φιλοξενείται μέσα σε ψαμμιτομάργα, θέση PSA.
 Fig. 3: Asymmetric phosphate nodule hosted into sandy marlstone, site PSA.

εμφανίζουν οπές (micro-burrowings) λόγω της έντονης βιολογικής δράσης οργανισμών και ιδίως πελεκυπόδων και είναι πλούσιοι σε κοράλλια, γαστερόποδα, τρηματοφόρα, εχινόδερμα και πελοειδή (Φωτ. 7).

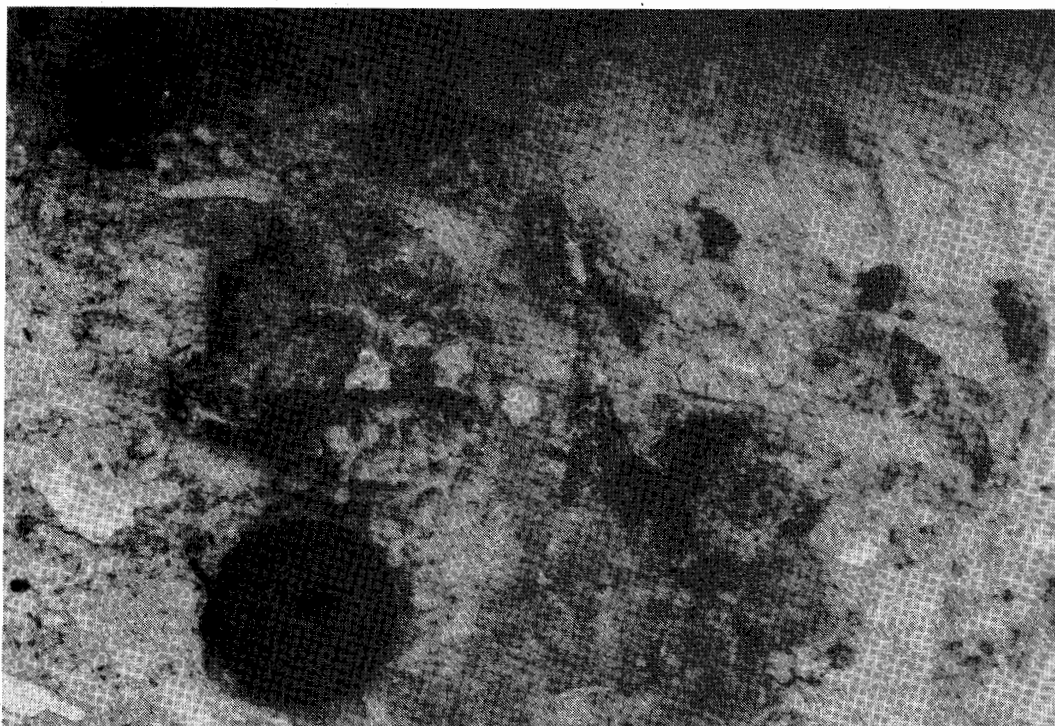
Η μικροσκοπική μελέτη των συγκριμάτων έδειξε ότι το φωσφορικό υλικό έχει αντικαταστήσει το υλικό πελοειδών (κοπρολίθων), κοραλλίων, εχινόδερμων, καθώς και το ανθρακικό κέλυφος μερικών τρηματοφόρων. Φωσφορικό υλικό συναντάται επίσης να γεμίζει το εσωτερικό τρηματοφόρων, ενώ αντίθετα κελύφη ραδιολαρίων, και γαστεροπόδων ή διθύρων σπανιότατα παρουσιάζουν μιά ασθενή αντικατάσταση του πυριτικού και ανθρακικού τους κελύφους αντίστοιχα.

Παρόμοιες δομές έχουν παρατηρηθεί σε φωσφορίτες που έχουν εντοπισθεί υποθαλάσσια ανατολικά από την Νέα Ζηλανδία, την Βόρεια Καρολίνα και την δυτική Αφρική (BIRCH 1980, CULLEN 1980, MANHEIM et al. 1980, VON RAD & KUDRASS 1984).

ΓΕΝΕΣΗ ΤΩΝ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ - GENESIS OF THE PHOSPHATIC MATERIALS

Στην περιοχή της λεκάνης Καρτερού Ηρακλείου αναπτύσσονται βιογενή και κλαστικά ιζήματα του Νεογενούς (GEORGIADOU-DIKEOULIA 1979, STAMATAKIS et al. 1991). Τα βιογενή ιζήματα αντιπροσωπεύονται από διατομιτικά στρώματα και ασβεστόλιθους πλούσιους σε τρηματοφόρα. Τα κλαστικά πετρώματα αντιπροσωπεύονται από κροκαλοπαγή που συναντώνται στην βάση της Νεογενούς σειράς και περιέχουν ασβεστολιθικές κροκάλες, καθώς και από ψαμμιτομάργες που παρεμβάλλονται μέσα στους διατομιτικούς ορίζοντες. Οι ψαμμιτομάργες είναι

Ψηφιακή Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας. Α.Π.Θ.



Φωτ. 4: Ασύμμετροι κόνδυλοι φωσφοριτών καλύπτονται μερικώς από κελύφη του διθύρου OSTREA, θέση PSA.

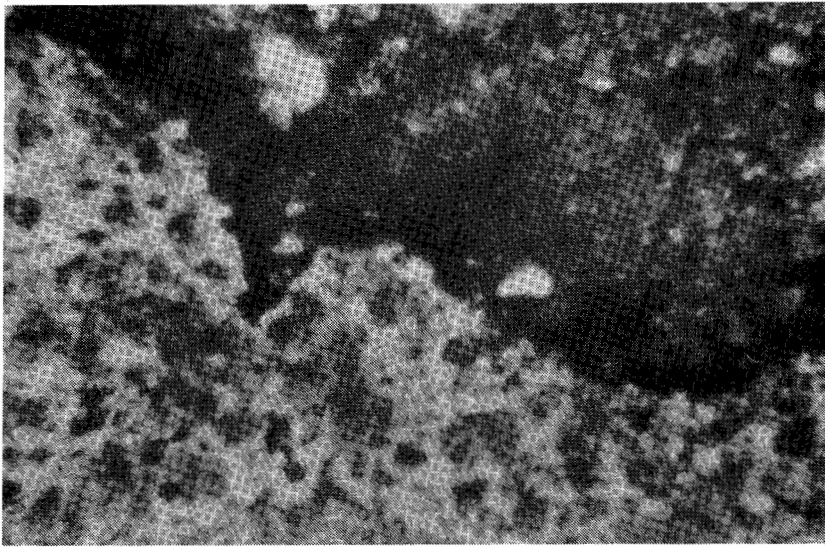
Fig. 4: Asymmetric phosphate nodules are partially covered by shells of the bivalve OSTREA, site PSA.

κατά θέσεις πλούσιες σε μακρο-απολιθώματα (δίθυρα και γαστερόποδα) που προσδιορίζουν περιβάλλον απόθεσης αβαθούς θαλάσσης (GEORGIADOU-DIKEOULIA 1979).

Ενώ στις περισσότερες θέσεις οι ψαμμίτες εμφανίζονται ομογενείς και λεπτοκοκκώδεις, μερικά στρώματά τους περιέχουν γωνιώδεις ή αποστρογγλυλεμένες κροκάλες γαλακτόχρωμου χαλαζίτη, ασβεστόλιθου, η μάργας, καθώς και σφαιροειδής ή ανώμαλους φωσφορικούς κόνδύλους. Μερικές φορές, τα ανθρακικά θραύσματα έχουν σχεδόν πλήρως επικαλυφθεί και εν μέρει αντικατασταθεί από φωσφορικό υλικό με σύσταση ανθρακικού απατίτη και υδροξυ-φθοραπατίτη. Το σύγκριμα που προκύπτει έχει συνήθως ανώμαλη εξωτερική επιφάνεια με εγκολπώσεις, έχει καφεμάυρο ή γκρι-κίτρινο χρώμα και καλύπτεται από κελύφη διθύρων μαλακίων, κυρίως του είδους OSTREA (Φωτ. 4).

Η παρουσία στην άνω επιφάνεια των φωσφορικών κόνδύλων κελυφών ελασματοβραχιών, είναι ένδειξη ότι το ανθρακικό υλικό παρέμεινε και φωσφατοποιήθηκε στον πυθμένα πολύ αβαθούς λεκάνης, με ταυτόχρονη διακοπή της ιζηματογένεσης. Επομένως, η γένεση αυτού του τύπου φωσφορίτη οφείλεται σε διεργασίες αντικατάστασης. Αντίθετα, οι συμπαγείς μικροί κόνδυλοι μπορεί να θεωρηθεί ότι αντιπροσωπεύουν απ' ευθείας απόθεση αυθιγενούς φωσφορίτη.

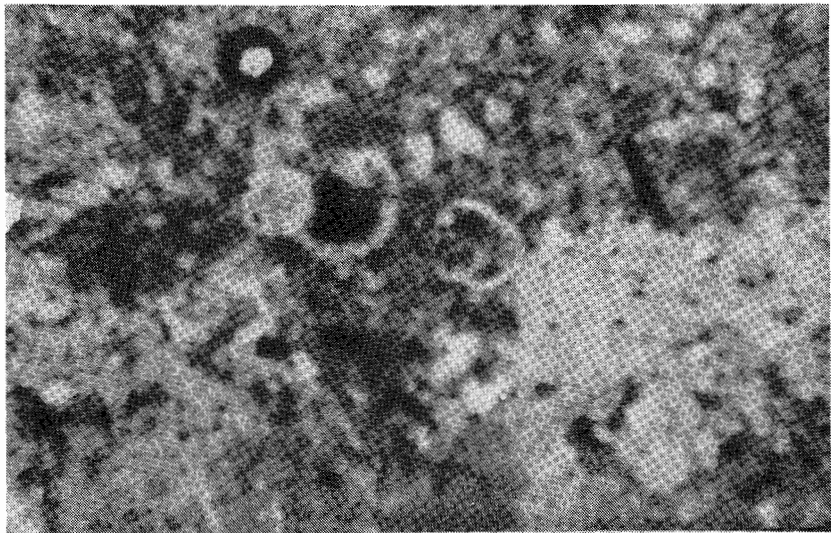
Συνήθως η απόθεση φωσφοριτών λαμβάνει χώρα σε περιβάλλοντα μικρότερου βάθους, από ότι οι διατομίτες (SHELDON 1987). Έχει αναφερθεί (RIGGS 1987, CRONAN 1992) ότι σε μία λεκάνη που προσφέρονται θρεπτικά συστατικά από ανερχόμενα ρεύματα, κατά την διάρκεια περιόδων απόσυρσης της θάλασσας σχηματίζονται φωσφορίτες, ενώ κατά την διάρκεια της επίκλυσης έχουμε διαγενετικές



Φωτ. 5: Λεπτομέρεια απο ένα σκοτεινόχρωμο μανδύα φωσφορικών ορυκτών που καλύπτει ένα ανοικτόχρωμο κλαστικό ανθρακικό πυρήνα απο την θέση PSA. Μεγέθυνση X 150.

Fig. 5: Detail of dark-coloured phosphates that surround a light-coloured detrital calcareous fragment (right down), site PSA. Magnification X 150.

λεκάνη (STAMATAKIS et al. 1991). Με την είσοδο κλαστικών υλικών απο την ξηρά, πιθανόν κατά την διάρκεια καταιγίδων, στην λεκάνη όπου πραγματοποιείτο ιζηματογένεση διατομιτών, το pH, η διάλυση του νερού και το βάθος της λεκάνης



Φωτ. 6: Σκοτεινόχρωμος φωσφορούχος βιο-μικρίτης εγκλείει και αντικαθιστά ανοικτόχρωμο σπαρτικό ασβεστίτη, θέση PSA. Μεγέθυνση X 150.

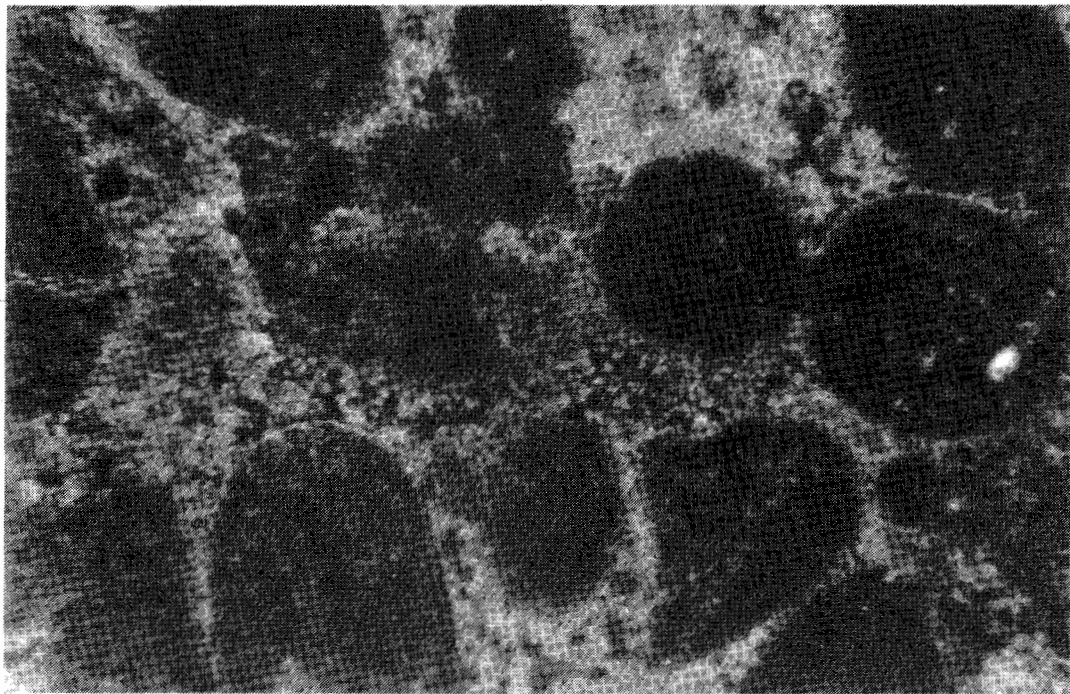
Fig. 6: Dark coloured phosphoric biomicrite surrounded sparitic calcite, site PSA. Magnification X 150.

διεργασίες στις φωσφορικές αποθέσεις και στην συνέχεια απόθεση διατομιτών.

Η αλλεπάλληλη απόθεση διατομιτικών και ψαμμιτικών στρωμάτων στην λεκάνη του Καρτερού Ηρακλείου φανερώνει μια συχνή μεταβολή της στάθμης του νερού της λεκάνης. Οι μεταβολές της στάθμης ήταν απότομες, όπως προκύπτει απο την απότομη μεταβολή του είδους της ιζηματογένεσης στην

μίκρυνε, με αποτέλεσμα την διακοπή ιζηματογένεσης διατομιτών και την απόθεση ψαμμιτών και κροκαλοπαγών. Η διακύμανση της στάθμης της λεκάνης συνεχίσθηκε μέσα στο Πλειόκαινο, όπως μαρτυρούν οι αλλεπάλληλες αποθέσεις διατομιτών-ψαμμιτομαργών.

Τα Νεογενή θαλάσσια πετρώματα απο την περιοχή Καρτερού Ηρακλείου είναι πλούσια σε ασβεστιτικό και



Φωτ. 7: Πελοειδή που έχουν αντικατασταθεί από φωσφορικό υλικό, θέση PSA. Μεγέθυνση X 185.

Fig. 7: Peloids replaced by phosphates, site PSA. Magnification X 185.

πυριτικό βιογενές υλικό, επομένως μπορούμε να υποθέσουμε έντονη προσφορά διαλυμάτων πλούσιων σε $H_3SiO_4^+$, Ca^{2+} , NO_3^- και $H_2PO_4^{2-}$. Τα διαλύματα αυτά ήταν υπεύθυνα για την εμφάνιση αφθόνων πυριτικών και ανθρακικών οργανισμών στην λεκάνη. Μετά το θάνατό τους αυτοί οι οργανισμοί έδωσαν αφ' ενός τους πλούσιους σε άμορφο πυρίτιο διατομιτικούς ορίζοντες, και αφ' ετέρου διαλύματα πλούσια σε συστατικά που προήλθαν από την αποσύνθεση των οργανισμών λόγω βακτηριακής δράσης, μεταξύ των οποίων και φωσφόρο.

Τα φωσφορικά υλικά της περιοχής Ηρακλείου ευρίσκονται μεταξύ διατομιτικών στρωμάτων, γεγονός που πιθανόν φανερώνει γενετική σχέση διατομιτών και φωσφοριτών σχέση που έχει πιστοποιηθεί σε διάφορες φωσφορικές αποθέσεις (CHENNEY et al. 1979, SHELDON 1987). Η παρουσία μερικώς διαφοροποιημένου ανθρακικού υλικού μέσα στα φωσφορικά συγκρίματα είναι ένδειξη σχηματισμού των φωσφορικών σε αντικατάσταση προπάρχοντος ανθρακικού υλικού (KOLODNY 1980, MANHEIM et al. 1980). Όταν το βάθος της λεκάνης ελαττούται, σταματά η απόθεση διατομιτών και εφ' όσον υπάρχουν θρεπτικά συστατικά πλούσια σε φωσφόρο, αυτά συμπαγοποιούνται και σχηματίζουν αυθιγενείς συγκεντρώσεις φωσφοριτών που υπέρκεινται των διατομιτικών στρωμάτων που αποτέθηκαν ενωρίτερα.

Επομένως, τα συμπαγή και ομογενή σφαιροειδή ή νεφροειδή συγκρίματα του Καρτερού, φαίνεται ότι αντιπροσωπεύουν απ' ευθείας απόθεση φωσφορικών κονδύλων από νερά των πόρων, ή και μορφές αντικατάστασης κοπρολίθων (MANHEIM et al. 1980). Τα ιόντα φωσφόρου θα πρέπει να παρέμεναν στο διάλυμα μέχρις ότου το βάθος της λεκάνης ελαττώθηκε σημαντικά, με αποτέλεσμα να αυξηθεί το pH και η συγκέντρωσή των διαλυμένων ιόντων φωσφόρου, οπότε καθίζησαν απ' ευθείας από

υπέρκορα διαλύματα με την μορφή φωσφορικών ορυκτών, ή αντικατέστησαν προυπάρχον κλαστικό υλικό.

Και οι δύο διαδικασίες σχηματισμού φωσφοριτών, α) με απ' ευθείας απόθεση και β) απο αντικατάσταση ανθρακικού υλικού σε ένα πρώιμο διαγενετικό στάδιο έχουν παρατηρηθεί στις περισσότερες αποθέσεις φωσφορικών ορυκτών σε θαλάσσιο περιβάλλον (BIRCH 1980, CULLEN 1980, JARVIS 1980, MANHEIM et al. 1980, KOLODNY 1980). Η απόθεση φωσφοριτών μπορεί να πραγματοποιηθεί και με την μορφή κροκαλοπαγών στον πυθμένα αβαθής, λόγω της δράσης ρευμάτων που συγκεντρώνουν τα συγκρίματα σε ορισμένους ορίζοντες (BJORLYKKE 1989). Η παρουσία των φωσφορικών κονδύλων, μαζί με πολύμεικτες κροκάλες, χωρίς κανένα προσανατολισμό είναι ένδειξη πιθανής παρόμοιας διεργασίας στην περιοχή Καρτερού. Η παρουσία μη αφομοιωμένων ανθρακικών κονδύλων, και η παρουσία λεπτών υμενίων γλαυκονίτη σε ορισμένα μαργακικά θραύσματα, είναι ένδειξη πρώιμης και ατελούς φωσφατοποίησης στην περιοχή. Η πρώιμη και ατελής αυτή φωσφατοποίηση δεν επηρέασε τους κλαστικούς ορίζοντες σε όλη την έκταση της λεκάνης τους Καρτερού, όπως συμπεραίνεται απο παρατηρήσεις υπαίθρου.

Η μικρότερη ηλικία για τον σχηματισμό των φωσφορικών συγκριμάτων είναι το Κατώτερο Πλειόκαινο, αφού φιλοξενούνται σε ιζήματα αυτής της ηλικίας. Ο χρόνος σχηματισμού αυτών των συγκριμάτων ήταν πολύ σύντομος και περιορίσθηκε σε μερικά απλά επεισόδια διάβρωσης και φωσφατοποίησης μέσα στο Πλειόκαινο, όπως συμπεραίνεται απο την όχι άφθονη παρουσία φωσφορικών υλικών, τουλάχιστον σε επιφανειακές τομές των Πλειοκαινικών οριζόντων.

Ο πρόσφατος εντοπισμός φωσφορικών κονδύλων σε θαλάσσια αβαθή Νεογενή ιζήματα της περιοχής Ηρακλείου, σε συνδυασμό με παρόμοιες βιογενείς ανθρακικές και πυριτικές αποθέσεις στην Κεφαλλονιά (Σκουνάκης 1978 & 1979), οδηγεί στο συμπέρασμα ότι απαιτείται συστηματική μελέτη και ακριβής προσδιορισμός του περιβάλλοντος απόθεσης διαφόρων παράκτιων-αβαθών Νεογενών λεκανών σε όλο τον ελλαδικό χώρο, με σκοπό τον εντοπισμό φωσφορικών ορυκτών παρόμοιας γένεσης. Η παρουσία και αλληλεξάρτηση πυριτικού και ανθρακικού βιογενούς υλικού και ο σχηματισμός φωσφορικών ορυκτών είναι και στις δύο περιπτώσεις εμφανής. Εν τούτοις, τα Μειοκαινικά βιογενή πυριτικά ιζήματα της Κεφαλλονιάς που θεωρούνται μητρικά υλικά του σχηματισμού των φωσφοριτών της περιοχής έχουν μετατραπεί διαγενετικά σε οπάλιο-CT, χαλκηδόνιο και ζεολίθους, στο Ηράκλειο τα αντίστοιχα πυριτικά κελύφη, τα οποία όμως είναι νεώτερα (Πλειόκαινο), σπανίως παρουσιάζουν φαινόμενα διάλυσης και αντικατάστασης.

Επομένως η έρευνα για την ύπαρξη φωσφορικών ορυκτών πρέπει να περιλαμβάνει και τα θαλάσσια πυριτικά ιζήματα που έχουν μετατραπεί διαγενετικά σε πορσελανίτες ή και πυριτόλιθους.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ - ACKNOWLEDGMENTS

Για την κριτική ανάγνωση της εργασίας και τις εύστοχες παρατηρήσεις, εκφράζονται θερμές ευχαριστίες στον Καθηγητή κ. Εμμ. Μπαλιταζή.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ - REFERENCES

- BIRCH, G.F. (1980). A model of penecontemporaneous phosphatization by diagenetic and authigenic mechanism from the western margin of south Africa. - SEPM Special Publication, Michigan USA, no 29, 79 - 100,
- BJORLYKKE, K. (1989). Sedimentology and Petroleum Geology. Springer - Verlag, Berlin Heidelberg, 1 - 356.
- ΒΡΑΧΑΜΗΣ, Κ. (1962). Τα κοιτάγματα ουρανοβαναδιούχων φωσφοριτών του Κιθαιρώ-νος. Δημ. Χημ. Εργ. Δρ. Βραχάμη, 1 - 17.
- CHENNEY, T.M., McCHLELLAN, G.H., MONTGOMERY, E.S. (1979). Sechura phosphate deposits, their stratigraphy, origin and composition. - Econ. Geology, 74, 232 - 239.
- CRONAN, D. (1992). Phosphates. - In D. CRONAN (ed.). Marine Minerals in

- exclusive economic zones, Chapman & Hall, London, 67 - 82.
- CULLEN, D.J. (1980). Distribution, composition and age of submarine phosphorites on Chatam Rise, east of New Zealand. - SEPM Special Publication, Michigan, USA, no 29, 139 - 148.
- GEORGIADOU - DICEOULIA, E. (1979). Paleoenvironmental observations based on the microfauna of Pliocene section Prassa Crete. - *Annal. Geol. des Pays Hellen.*, Tome Hors Serie, 1979, Fasc. 1, 439 - 447.
- FRYDAS, D. (1986). Phytoplankton from Neogene depositions of Crete, Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 20/2, 113 - 128.
- ΦΥΤΡΟΛΑΚΗΣ, Ν. (1978). Συμβολή στην Γεωλογική έρευνα της Κρήτης. - *Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρείας*, 13/2 101 - 115.
- HARBEN, P.W. and BATES, R.L. (1990). *Industrial Minerals - Geology an World Deposits*, Metal Bulletin PLC Edition, London.
- HARBEN, P.W. (1991). *The Industrial Minerals Handybook*. Metal Bulletin PLC Edition, London, 63 - 64.
- JARVIS, I. (1980). The initiation of phosphatic chalk sedimentation - The Senonian (Cretaceous) of the Anglo - Paris basin. - SEPM Special Publication, Michigan USA, no 29, 167 - 192.
- ΚΑΛΠΑΚΗΣ, Γ. (1979). Συμβολή εις την γνώσιν της ιζηματολογίας των βιομικροϊκών στρωματολίθων και οριζόντιων Hard Grounds της ζώνης Παρνασσού - Γκιώνας, εις το όριον Άνω Κρητιδικού - Τριτογενούς. - *Διδ. Διατριβή*, Αθήνα, 1 - 129.
- KARAKITSIOS, V. (1989). La deformation Alpine de la serie de Tripolitza (s.1) en Peloponnese et en Crete (Grece) et son interpretation dynamique.- *annal. Geol des Pays Hellen.*, 34/1, 21-30.
- KOLODNY, Y. (1980). The origin of phosphorite deposits in the light of occurrences of recent sea-floor phosphorites.- SEPM Special Publication, Michigan USA, no 29, 249.
- MANHEIM, F.T., PRATT, R.M. and McFARLIN, P.F. (1980). Composition and origin of phosphorite deposits of the Blake Plateau. - SEPM Special Publication, Michigan USA, no 29, 117-137.
- MEULENKAMP, J.E. (1979). Field guide to the Neogene of Crete, Athens Univ. Publication, Symeonidis et al. eds., 22.
- ΠΕΡΠΤΕΣΗΣ, Μ. και ΜΑΡΙΝΟΣ, Γ. (1959). Το κοιτάσμα απαίτιου εις Πάρωνα Πελοποννήσου. - *ΙΓΕΥ*, Γεωλογικά και Γεωφυσικά Μελέται, 5/4, 1-11, Αθήνα.
- RIGGS, S.R. (1987). Model of tertiary phosphorites on the world's continental margin. - In TELEKI P. et al. (eds.) *Marine Minerals*, Dordrecht, 99-118.
- SHELDON, R.P. (1987). Association of phosphatic and siliceous marine sedimentary deposits, In J.R. HEIN (ed.), *Siliceous sedimentary rock - hosted ores and petroleum*, Van Nostrand Reinhold, New York, 58-80.
- ΣΚΟΥΝΑΚΗΣ, Σ. (1978). Συμβολή εις την μελέτην των συνθηκών γενέσεως των κοιτασμάτων φωσφόρου της δυτικής Ελλάδος. Φωσφορούχοι ασβεστόλιθοι της νήσου Κεφαλληνίας. *Πρακτ. Ακαδ. Αθηνών*, 52, 384-395.
- ΣΚΟΥΝΑΚΗΣ, Σ. (1979). Συμβολή εις την μελέτην των θηκών γενέσεως των κοιτασμάτων φωσφόρου της Δυτικής Ελλάδος.- *Διατρ. επί Υψηγεία*, Αθήνα, 143.
- STAMATAKIS, M.G. and VLACHOU-TSIPOURA, M. (1990). Diatomaceous rocks in Greece.- In IMM (ed.) *Minerals, Materials and Industry*, 14th IMM congress, Edinburgh, 185-192.
- STAMATAKIS, M.G., ELIZAGA, E., DERMITZAKIS, M., CALVO, J.P. (1991). Pliocene diatomaceous rocks from north Iraklion province, Crete Island, Greece.- *Vith International Flint Symposium*, Book of abstracts, Madrid, October 1991, 1, 100 - 102.
- VON RAD, U., and KUDRASS, H. (1984). Phosphorite deposits on the Chatham Rise, New Zealand. - *Geol. Jahrb.*, D.65.