

ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΒΑΦΕΙΟΧΩΡΙΟΥ ΚΙΛΚΙΣ

Ηλιάδου Σ., Τσιραμπίδης Α., Κασώλη – Φουρναράκη Α. και Μιχαηλίδης Κ.

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

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Με βάση τη μικροσκοπική εξέταση λεπτών τομών, τα εξεταζόμενα ανθρακικά πετρώματα ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες: α. Στα τυπικά μάρμαρα και β. Στους ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους. Η β κατηγορία διακρίνεται σε δύο υποκατηγορίες: στους μικρίτες (β1) και στους σπαρίτες (β2). Ο ασβεστίτης είναι το κυρίαρχο ορυκτό σε όλα σχεδόν τα δείγματα, ενώ μόνο σε ένα δείγμα ο δολομίτης βρίσκεται σε σημαντική ποσότητα. Από τα επουσιώδη ορυκτά αναγνωρίστηκαν σε ίχνη ο χαλαζίας, τα πλαγιόκλαστα, ο τάλκης, ο μοσχοβίτης και ο χλωρίτης. Εννέα δείγματα από τα 14 που εξετάστηκαν χαρακτηρίζονται ως πολύ καθαροί ασβεστόλιθοι – μάρμαρα με περιεκτικότητα σε ασβεστίτη > 98%. Το σύνολο των προσμίξεων, δηλαδή όλα τα οξείδια εκτός του CaO και της απώλειας πύρωσης, κυμαίνεται από 1,6 έως 8,7%, από τις οποίες οι σημαντικότερες είναι το SiO₂ (0,5–6,7%) κυρίως με τη μορφή χαλαζία και το MgO (0,3–3,6%).

Η αυξημένη συμμετοχή Ni²⁺, Co²⁺, και Rb⁺ σε σχέση με τον παγκόσμιο μέσο όρο μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία ξένων προσμίξεων που υπάρχουν στα εξεταζόμενα ανθρακικά πετρώματα. Το στρόντιο είναι σε φυσιολογικές τιμές για καθαρούς ασβεστόλιθους – ασβεστιτικά μάρμαρα. Το μόνο δείγμα που έχει δολομίτη (B1) έχει και τη χαμηλότερη τιμή στρόντιου, το είναι φυσιολογικό. Η μέση τιμή του αδιάλυτου υπολείμματος είναι 3,1%. Η μέση τιμή του περιεχόμενου οργανικού υλικού είναι 0,3%. Εξετάζοντας το βαθμό λευκότητας προκύπτει ότι ένα μόνο δείγμα είναι σχεδόν απόλυτα λευκό. Δύο δείγματα είναι στο φάσμα του πορτοκαλί χρώματος, ενώ οι αποχρώσεις έξι δειγμάτων είναι στο φάσμα του πορτοκαλο–κίτρινου χρώματος.

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

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

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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

ΘΕΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΥΣ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ

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

Από τους ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους της Ενότητας Βαφειοχωρίου πάρθηκαν 5 αντιπροσωπευτικά δείγματα (B1, B2, B3, B5 και B8). Τα δείγματα B1, B2 και B3 πάρθηκαν σε διαφορετικά επίπεδα σε ανοικτό λατομείο που είναι σε λειτουργία, ώστε να διαπιστωθούν πιθανές μεταβολές του ίδιου σχηματισμού κατά τη διάσταση του πάχους. Οι ασβεστόλιθοι αυτοί είναι μεσόκοκκοι έως αδρόκοκκοι, συμπαγείς και κατά θέσεις στρωματώδεις, σπάνια με παρεμβολές σιπολινών και ενστρώσεις γραφικών σχιστόλιθων και κατά θέσεις δολομιτωμένοι. Το χρώμα τους είναι ανοιχτό τεφρό, υπόλευκο έως λευκό και σπάνια πρασινωπό. Το ορατό πάχος της ασβεστολιθικής αυτής σειράς είναι περίπου 300 m. Τα δείγματα B4, B6 και B7 αντιπροσωπεύουν ασβεστολίθους – μάρμαρα που τοποθετούνται μέσα σε μια ασβεστοπηριτική σειρά μεταμορφωμένων πετρωμάτων της ενότητας Κοτύλης. Τα δείγματα B9, B10, B11 και B12 αντιπροσωπεύουν ασβεστόλιθους λευκούς, βιοκλαστικούς, παχυστρωματώδεις έως λεπτοστρωματώδεις που εναλλάσσονται με υποκίτρινους συμπαγείς ασβεστόλιθους. Το ορατό πάχος της ασβεστολιθικής αυτής σειράς είναι περίπου 40m. Το δείγμα B13 αντιπροσωπεύει οργανογενείς και βιοκλαστικούς ασβεστόλιθους, του Χωρυγίου της ζώνης Παιονίας. Αυτοί είναι τεφρόμαυρου χρώματος και εναλλάσσονται με κροκαλοπαγή που περιέχουν κροκάλες χαλαζιτών, κρυσταλλικών ασβεστόλιθων και οφιόλιθων. Τέλος, το δείγμα B14 αντιπροσωπεύει ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους, Ενότητας Μεγάλης Στέρνας, της Περιροδοπικής ζώνης. Οι ασβεστόλιθοι αυτοί είναι πελαγικοί και πλακώδεις, το χρώμα τους είναι τεφρό ή κυανό ή λευκό και περιέχουν φακούς από παχυστρωματώδεις λευκότεφρους ασβεστόλιθους και ενστρώσεις από ψαμμίτες και ασβεστιτικούς σχιστόλιθους. Το πάχος της σειράς αυτής είναι μεγαλύτερο των 500m (Ι.Γ.Μ.Ε. 1987).

ΜΕΘΟΔΟΙ

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

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

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

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

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Μικροσκοπική εξέταση

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

Από την μικροσκοπική παρατήρηση των λεπτών τομών, μπορούμε να κατατάξουμε τα δείγματα σε δύο κατηγορίες: α. Στα τυπικά μάρμαρα, στα οποία περιλαμβάνονται τα δείγματα B1, B2, B6 και B8 και β. Στους ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους. Η β κατηγορία διακρίνεται σε δύο υποκατηγορίες: Στους μικρίτες, β₁, στους οποίους ανήκουν τα δείγματα B3, B10, B11, B12, B13 και B14 και στους σπαρίτες, β₂, στους οποίους ανήκουν τα δείγματα B4, B5, B7 και B9.

Σύμφωνα με το σχήμα 1 (κατά Folk 1959), τα δείγματα B3, B10, B11, B12, B13 και B14 ανήκουν στους μικριτικούς ασβεστόλιθους, ενώ τα υπόλοιπα δείγματα ανήκουν στους σπαριτικούς ασβεστόλιθους.



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

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

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

4.2 Ακτινογραφική εξέταση

Η υψηλή συμμετοχή του ορυκτού δολομίτη (24%) στο δείγμα B1 μπορεί να οφείλεται στη δολομίωση αυτού του ασβεστόλιθου που στη συγκεκριμένη θέση αποτελεί τον ανώτερο ορίζοντα του ανθρακικού σχηματισμού.

Σύμφωνα με τον Harben (1992), όλα τα δείγματα είναι ασβεστόλιθοι (Πίν. 1), αφού έχουν ποσοστό ασβεστίτη ~ 100% εκτός από το δείγμα B1, το οποίο έχει ποσοστό 24% δολομίτη και χαρακτηρίζεται ως δολομιτικό μάρμαρο.

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

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

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

4.3 Χημική ανάλυση

4.3.1 Κύρια στοιχεία

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

Διαπιστώνεται ότι τα δείγματα B1, B3, B7, B8, B9, B10, B11, B12 και B13 είναι πολύ καθαρά ανθρακικά πετρώματα και αποτελούνται >96% CaCO₃. Το σύνολο των προσμίξεων, δηλαδή όλα τα οξείδια εκτός των CaO και CO₂, κυμαίνεται από 1,6% έως 8,7%, από τις οποίες οι σημαντικότερες είναι το SiO₂ (0,5–6,7%) κυρίως με τη μορφή χαλαζία και το MgO (0,3–3,6%), το ποσοστό του οποίου οφείλεται στην παρουσία δολομίτη. Τα Al₂O₃, MnO, Fe₂O₃ και K₂O ανιχνεύθηκαν σε όλα τα προαναφερθέντα δείγματα, αλλά σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε σύγκριση με την παγκόσμια μέση σύσταση των ανθρακικών πετρωμάτων. Επίσης, η συγκέντρωση του Na₂O σε όλα τα δείγματα είναι μεγαλύτερη από την παγκόσμια μέση σύσταση των ανθρακικών πετρωμάτων. Η χαμηλή τιμή του φωσφόρου συνδυάζεται με την απουσία απατίτη στα δείγματα, ορυκτού που συχνά αναγνωρίζεται σε ανθρακικές ακολουθίες. Η χαμηλή τιμή του τιτανίου οφείλεται στην απουσία βαρέων/κλαστικών ορυκτών και η χαμηλή τιμή του νατρίου οφείλεται στην απουσία εμβαποριτικών και αστρίων (αυθυγενών αλιθίων) που μερικές φορές εντοπίζονται σε ανθρακικές ακολουθίες.

Το δείγμα B1 είναι ένας δολομιτικός ασβεστόλιθος που περιέχει 24% δολομίτη. Το MgO (3,55%) προέρχεται κυρίως από τους κρυστάλλους δολομίτη, ενώ το σύνολο των υπόλοιπων οξειδίων προέρχεται από την ύπαρξη των αργιλιό–πυριτικών ορυκτών, που υπάρχουν στο συγκεκριμένο δείγμα.

Το δείγμα B14, το οποίο χαρακτηρίζεται ως μικριτικός ασβεστόλιθος γιατί έχει πολύ αυξημένη περιεκτικότητα σε SiO₂ (6,7%) και επομένως δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως ασβεστόλιθος καλής ποιότητας.

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

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

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

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των πετρωμάτων του Νομού Κιλκίς με τον παγκόσμιο μέσο όρο των ανθρακικών πετρωμάτων, διαπιστώνεται ότι πρόκειται για πολύ καθαρά υλικά, εκτός από το δείγμα B14. Αν λάβουμε υπόψη τη χημική ταξινόμηση με βάση το CaCO₃ (Oates 1998) τα δείγματα B7, B8, B9 και B13 μπορούν να χαρακτηριστούν ως εξαιρετικά υψηλού-ασβεστίου ασβεστόλιθοι (CaCO₃>97%), τα δείγματα B3, B4, B5, B6, B10, B11 και B12 ως υψηλού-ασβεστίου ασβεστόλιθοι (CaCO₃>95%), ενώ όλα τα δείγματα μπορούν να χαρακτηριστούν ως υψηλής καθαρότητας ανθρακικά πετρώματα (CaCO₃ + MgCO₃ >95%).

4.3.2 Ιχνοστοιχεία

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

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

Το Ni²⁺ ανιχνεύεται σε όλα τα δείγματα σε τιμές μεγαλύτερες από αυτές του μέσου όρου των παγκόσμιων ανθρακικών. Το Ni²⁺ (0,69 Å) μοιάζει από πλευράς ιοντικής ακτίνας το Fe²⁺ (0,78 Å).

Το Co²⁺ (0,82 Å) ακολουθεί την ίδια συμπεριφορά με το Ni²⁺. Έχει το ίδιο σθένος και παρόμοιο μέγεθος ιοντικής ακτίνας με το Fe²⁺ (0,78 Å).

Η παρουσία του Ni²⁺ και Co²⁺ μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία σιδηροπυρίτη στα ανθρακικά πετρώματα. Τα στοιχεία αυτά είναι σε θέση να υποκαθιστούν το Fe²⁺ στο πλέγμα του σιδηροπυρίτη (Ramdohr 1969).

Όσον αφορά το Cr³⁺ αυτό ανιχνεύεται στα δείγματα B2, B5, B8, B11, B12, B13 και B14 σε τιμές παραπλήσιες με αυτές του μέσου όρου των παγκόσμιων ανθρακικών. Το Cr³⁺ με ιοντική ακτίνα 0,62 Å αντικαθιστά το Fe³⁺ (0,65 Å). Το Cr³⁺ είναι στοιχείο που συνδέεται κυρίως με την ύπαρξη υπερβασικών πετρωμάτων, όπου βρίσκεται στο πλέγμα του χρωμίτη ή χρωμιούχων πυριτικών ορυκτών. Στην ευρύτερη περιοχή υπάρχουν υπερβασικά πετρώματα.

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

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

¹Mason & Moore (1982), ²Faure (1992).

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

Το Sr²⁺ ανιχνεύεται σε όλα τα δείγματα, σε ποσοστά μικρότερα από αυτά του μέσου όρου των παγκόσμιων ανθρακικών, εκτός από το δείγμα B14. Το Sr²⁺ με ιοντική ακτίνα 1,18Å, είναι κανονικό για καθαρά ανθρακικά πετρώματα. Εν τούτοις, το δείγμα B14 που περιέχει το περισσότερο πυρίτιο, έχει και το υψηλότερο ποσοστό στροντίου, το οποίο πιθανά εδώ δεν συνδέεται με το ασβέστιο αλλά με κάποια υδροθερμική δράση.

Τα κυριότερα ορυκτά του στροντίου είναι ο στροντιανίτης SrCO₃, ένα δυσδιάλυτο ανθρακικό άλας και ο σελεσίτης SrSO₄, ένα δυσδιάλυτο θειικό άλας. Ο στροντιανίτης συνήθως βρίσκεται με μορφή ινωδών μαζών μέσα σε φλέβες ασβεστόλιθων και μαργών. Επίσης, μπορεί να βρεθεί σε πυριγενή πετρώματα πιθανώς ως προϊόν εξαλλοίωσης του σελεσίτη (Deer et al. 1975).

Τέλος, ο Zn²⁺ ανιχνεύεται σε όλα τα δείγματα. Στα δείγματα B4, B6 και B7 το ποσοστό του είναι μικρότερο από αυτό του μέσου όρου των παγκόσμιων ανθρακικών, ενώ στα υπόλοιπα δείγματα είναι μεγαλύτερο. Ο Zn²⁺ έχει ιοντική ακτίνα 0,74 Å και βρίσκεται από άποψη μεγέθους κοντά στο Fe²⁺ (0,78 Å). Έτσι συμμετέχει στη δομή του πυρόξενου, της κεροσίλβης και του βιοτίτη αντικαθιστώντας το Fe²⁺ αυτών των ορυκτών (Σολδάτος & Κασώλη 1986).

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

4.3.3 Αδιάλυτο υπόλειμμα

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

υπόλειμμα είναι μεγαλύτερο από 5,5% και χαρακτηρίζονται ως μη καθαρά μάρμαρα. Το δείγμα B14 είναι ένα μη καθαρό μάρμαρο.

Τα ορυκτά που αναγνωρίστηκαν στο αδιάλυτο υπόλειμμα, με τη βοήθεια της περιθλασιμετρίας των ακτίνων-Χ, είναι ο χαλαζίας, το ορθόκλαστο, τα πλαγιόκλαστα, οι αμφίβολοι, ο τάλκης, ο γκαϊτίτης, ο σμεκτίτης, ο μοσχοβίτης, ο χλωρίτης, ο βερμικουλίτης και η μικτή φάση χλωρίτη/βερμικουλίτη. Ο χαλαζίας υπάρχει σε αξιοσημείωτες ποσότητες στα δείγματα B2, B3, B6, B12 και B14, ενώ το ορθόκλαστο και το πλαγιόκλαστο στο δείγμα B12. Ο τάλκης επικρατεί στο υπόλειμμα του δείγματος B5 με ποσοστό 80% και στο B6 με ποσοστό 10%. Γκαϊτίτης εντοπίστηκε στο δείγμα B1 με ποσοστό 5% και αμφίβολος στο δείγμα B8 με ποσοστό 1%.

4.3.4 Οργανική ύλη

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

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

ΦΥΣΙΚΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

5.1 Βαθμός λευκότητας

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

Πίνακας 4. Τιμές λευκότητας (X), λαμπρότητας (Y) και κιτρινάδας (Z) των δοκιμών εν-νέα δειγμάτων.

Δείγμα	X	Y	Z
B1	85,7	84,1	75,3
B4	86,7	86,5	81,4
B6	91,6	91,5	88,1
B7	92	92	89,5
B8	91,2	91,1	86,2
B10	84,3	83,9	76,9
B12	88,1	87,8	82,4
B13	74,2	74,5	73,7
B14	70,2	70,4	67,9

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

Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι το δείγμα B13 είναι σχεδόν απόλυτα λευκό. Τα δείγματα B1 και B12 είναι στο φάσμα του πορτοκαλί χρώματος, ενώ οι αποχρώσεις των δειγμάτων B4, B6, B7, B8, B10 και B14 είναι στο φάσμα του πορτοκαλο-κίτρινου χρώματος.

5.2 Αλεσιμότητα

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

Από τα αποτελέσματα του πειράματος διαπιστώνεται ότι το δείγμα B3 χρειάζεται 110'' για να κονιοποιηθεί. Τα δείγματα B2, B5 και B14 χρειάζονται 80'' για να κονιοποιηθούν, τα δείγματα B9 και B11 70'', ενώ το δείγμα B1 μόνον 60''.

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

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

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

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

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

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

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

Ακόμη, τα δείγματα B1, B6, B7, B8, B9 και B13 έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ασβέστου, γιατί η περιεκτικότητά τους σε CaCO₃ είναι >95% και σε SiO₂<1%.

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

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

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

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

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

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

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

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Boynton R.S. 1980. Chemistry and Technology of Limestone, 2nd edn. Wiley & Sons, N. York, 577 pp.
 Deer W.A., Howie R.A. & Zussman, J. 1975. An Introduction to the Rock-Forming Minerals, London, 528 pp.
 Faure G. 1992. Principles and Applications of Inorganic Geochemistry. Collier McMillan, New York, 626 pp.
 Folk R.L. 1959. Practical petrographic classification of limestones. Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 43, 1-38.
 Freas R.C. 1989. Lime. In Carr, D.D. & Herz, N. (Eds), Concise Encyclopedia of Mineral Resources. Pergamon, Oxford, pp. 189-192.

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

ABSTRACT

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

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

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

According to the microscopic examination of thin sections, the examined carbonate rocks are classified in two categories: a. Typical marbles and b. Recrystallised limestones. Category b is distinguished in two sub-categories: Micrites (b1) and sparites (b2). Calcite is the predominant mineral in almost all samples, whereas only in one sample there is a considerable quantity of dolomite. From the unessential minerals quartz, plagioclases, talc, muscovite and chlorite were identified in traces. It's concluded that nine samples are very pure carbonate rocks and consist of >96% CaCO₃. The sum of the admixtures, that is all the oxides except for CaO and CO₂, ranges from 1,6 to 8,7%, from which the most important is the SiO₂ (0,5–6,7%), mainly in the form of quartz and the MgO (0,3–3,6%).

The increased participation of Ni²⁺, Co²⁺, Rb⁺ and Zn²⁺ in relation to the worldwide average, could be attributed to the presence of foreign admixtures which occur in the examined carbonate rocks. The limited participation of Sr²⁺ could be attributed to the absence of feldspars from these carbonate rocks. The mean value of the insoluble residue is 3,1%. The mean value of the included organic matter is 0,3%. Testing the degree of the whiteness it comes out that only one sample is almost absolutely white. Two samples are in the spectrum of the orange color, whereas the hues of six samples are in the spectrum of orange–yellow color.

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

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