



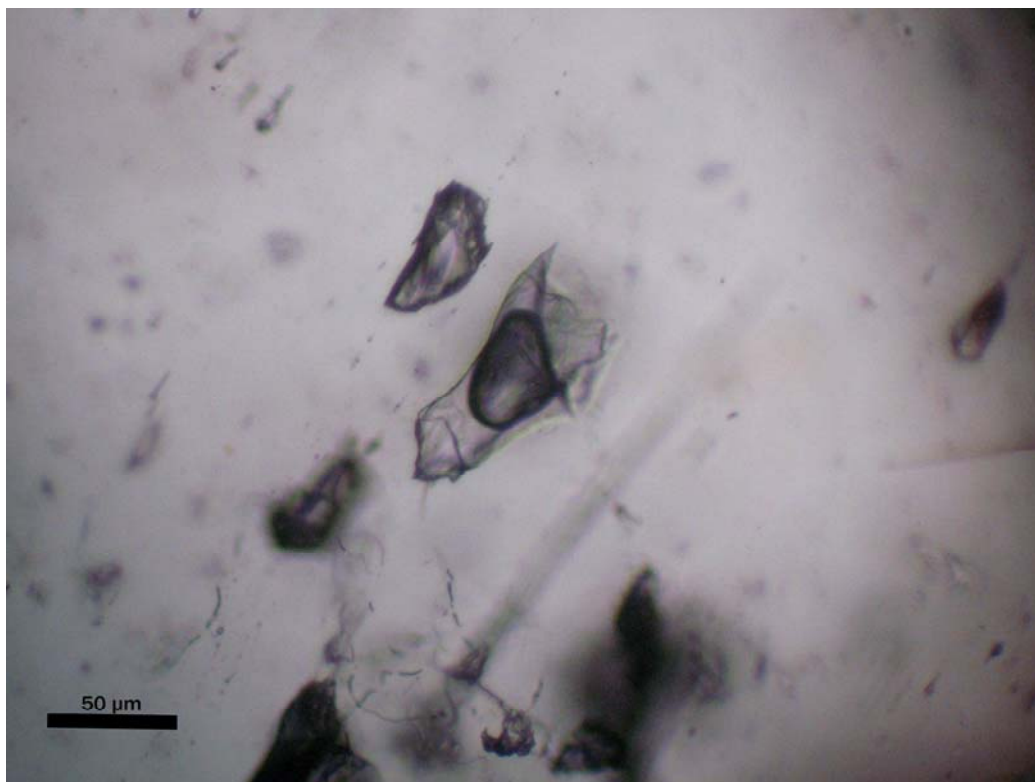
ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ - ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ - ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

**ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΥΠΟΓΕΝΩΝ ΣΠΗΛΛΑΙΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ Β. ΕΛΛΑΔΑ
ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΩΝ**

ΟΥΡΑΝΙΑ ΤΟΥΜΑΝΙΔΟΥ

**FORMATION CONDITIONS OF HYPOGENE CAVES IN N. GREECE
THROUGH THE STUDY OF FLUID INCLUSIONS**

OURANIA TOUMANIDOU



Πτυχιακή εργασία

Επιβλέπων Καθηγητής: Β. Μέλφος, Επίκουρος Καθηγητής

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2014

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	1
Abstract	2
Πρόλογος	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΥΠΟΓΕΝΗ ΣΠΗΛΑΙΑ	5
1.1 Γένεση- Σχηματισμός	5
1.2 Υπογενή σπήλαια στην Ελλάδα.....	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΡΕΥΣΤΑ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ.....	16
2.1 Γενικά για τα ρευστά εγκλείσματα	16
2.2 Βασικές προϋποθέσεις για τη μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων	22
2.3 Βασικές αρχές χρήσης της μεθόδου μικροθερμομετρίας	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	28
4.1 Αποτελέσματα ρευστών εγκλεισμάτων	28
4.2 Αποτελέσματα της μελέτης ρευστών εγκλεισμάτων στο σπήλαιο Μαρώνειας	29
4.3 Αποτελέσματα της μελέτης ρευστών εγκλεισμάτων στο σπήλαιο Βάραθρο Περιστερώνα.....	34
4.4 Αποτελέσματα της μελέτης ρευστών εγκλεισμάτων στο σπήλαιο Γιοβάννη Λάκκος	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	43
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	44

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα σπήλαια συνήθως δημιουργούνται από μετεωρικά νερά τα οποία διαλύουν τα ανθρακικά πετρώματα (ασβεστόλιθοι, μάρμαρα, δολομίτες κλπ) λόγω της δυναμικής κίνησής τους κατά μήκος των διακλάσεων και των μικρορηγμάτων. Τα παραπάνω σπήλαια χαρακτηρίζονται ως επιγενή. Σε ορισμένες περιπτώσεις τα σπήλαια όμως σχηματίζονται από διαλύματα τα οποία ανέρχονται μέσα από το στερεό φλοιό της Γης. Τα διαλύματα αυτά είναι «υδροθερμικά» ή «μαγματικά» και διαλύουν τα ανθρακικά πετρώματα είτε από τη μαγματική-υδροθερμική δραστηριότητα σε σχετικά μεγάλα βάθη είτε λόγω της διάλυσης από τη μίξη μετεωρικών υδάτων με μαγματικά-υδροθερμικά ύδατα σε κατάλληλες οξειδοαναγωγικές συνθήκες. Αυτά τα σπήλαια αποτελούν τα «υπογενή» ή «υδροθερμικά» σπήλαια (Palmer 1991, Ford 2006). Πολλά σπήλαια που αρχικά θεωρούνταν επιγενή αργότερα επαναπροσδιορίστηκαν ως υπογενή. Τα περισσότερα σπήλαια υπογενούς προέλευσης στην Ελλάδα σχετίζονται και βρίσκονται ανεπτυγμένα κοντά σε ένα στεγανό υπόβαθρο (Vaxevanopoulos and Melfos 2010).

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι συνθήκες σχηματισμού των σπηλαίων της Μαρώνειας στη Ροδόπη, του Βάραθρου Περιστερώνα στο Κοκκινόχωμα Καβάλας και του Γιοβάννη Λάκκου στη Φωλιά Καβάλας. Η διερεύνηση έγινε με τη μικροθερμομετρική μελέτη εννιά διπλά στιλβωμένων τομών, από διάφορα τμήματα των παραπάνω σπηλαίων και οι θερμοκρασίες που βρέθηκαν επιβεβαίωσαν την υπογενή δημιουργία τους. Για το σπήλαιο της Μαρώνειας τα ρευστά εγκλείσματα έδωσαν θερμοκρασίες περίπου 90 έως 200 °C, με δύο μέγιστα, ένα στους 100 °C και ένα στους 140 °C, κάτι που δείχνει ότι πιθανώς υπήρχαν συνεχή υδροθερμικά γεγονότα. Οι αλατότητες των υδροθερμικών διαλυμάτων ήταν πολύ μικρές 0,17 έως 1,00 % κβ ισοδ. NaCl. Το σπήλαιο στο Βάραθρο Περιστερώνα σχηματίστηκε σε θερμοκρασίες περίπου 116 έως 347 °C, με μέγιστο στους 290 °C, που κι εδώ φαίνεται ότι πιθανώς το υδροθερμικό γεγονός ήταν σχετικά υψηλής θερμοκρασίας. Οι αλατότητες επίσης ήταν πολύ μικρές 0,17 έως 0,50 % κβ ισοδ. NaCl. Τέλος το σπήλαιο Γιοβάννη Λάκκος στην Καβάλα δημιουργήθηκε από υδροθερμικά διαλύματα σε θερμοκρασίες περίπου 112 έως 335 °C, με μέγιστο στους 180 °C, κάτι που υποδηλώνει υψηλή θερμοκρασία. Οι αλατότητες των υδροθερμικών διαλυμάτων ήταν ίδιες με αυτές που μετρήθηκαν στο Βάραθρο, που αποτελεί ένδειξη ότι και στα τρία σπήλαια η προέλευση των νερών ήταν πιθανώς μετεωρική.

ABSTRACT

Caves are formed by meteoric water that dissolves carbonate rocks (limestones, marbles, dolomites etc.) with aggressiveness into fractures and faults. These caves are defined as “epigenic”. In some cases the caves are formed by solutions ascended from depth. These solutions are hydrothermal or magmatic and dissolve the carbonate rocks by magmatic or hydrothermal activity in depth or by meteoric water mixed with hydrothermal water under appropriate redox conditions. These caves are defined as “hypogenic” or “hydrothermal” caves (Palmer 1991, Ford 2006). Many caves considered previously as epigenic are now reinterpreted as hypogenic. Most Greek hypogenic caves are related with confined speleogenesis in karstic rocks near to impermeable rock exposures (Vaxevanopoulos and Melfos 2010).

At the present diploma thesis the formation conditions of the Maronia cave in Rhodope, Varathro Peristerona cave in Kokkinohoma Kavala and Giovanni Lakkos cave in Folia Kavala are studied. This examination was performed through the study of fluid inclusions in nine double-polished sections, from different parts of the caves, and affirmed the hypogenic formation of these caves. Fluid inclusion studies in Maronia cave show temperatures of formation, from 90 to 200°C with two peaks at 100 and 140 °C of the circulating hydrothermal fluids. The salinity of the hydrothermal solutions is low, between 0.17-1.00 % wt NaCl equiv. In Varathro Peristerona cave the fluid inclusion studies show elevated temperatures of formation from 116 to 347°C with a peak at 290 °C of the circulating hydrothermal fluids. The salinity of the hydrothermal solutions is low, between 0.17-0.50 % wt NaCl equiv. Finally, in Giovanni Lakkos the fluid inclusion studies show elevated temperatures of formation 112 to 335°C with peak at 180 °C of the hydrothermal fluids. The salinity is the same as in Varathro Peristerona, which proves that the origin of the water at the three caves was meteoric.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο του μαθήματος «Διπλωματική Εργασία» του Η' Εξαμήνου, στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας, Α.Π.Θ., και πραγματεύεται τη μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων που βρίσκονται σε σπήλαια υπογενούς προέλευσης στη Βόρεια Ελλάδα, και ειδικότερα στα σπήλαια της Μαρώνειας, Βάραθρου Περιστερώνα στην περιοχή Κοκκινόχωμα Καβάλας και Γιοβάννη Λάκκου στην Φωλιά Καβάλας. Σκοπός της εργασίας είναι η εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τις συνθήκες σχηματισμού των υπογενών σπηλαίων μελετώντας τις θερμοκρασίες ομογενοποίησης και τήξης των ρευστών εγκλεισμάτων, καθώς και την αλατότητα τους.

Η ανάθεση του θέματος έγινε από τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Βασίλειο Μέλφο. Η μελέτη αυτή εντάσσεται στο πλαίσιο της συνεργασίας με τον κ. Μάρκο Βαξεβανόπουλο, σπηλαιολόγο και υποψήφιο διδάκτορα στον Τομέα Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας. Ο κ. Βαξεβανόπουλος συνέλλεξε τα δείγματα από διάφορα σπήλαια στα οποία εντόπισε μορφολογικά χαρακτηριστικά που δείχνουν ενδείξεις για υπογενή σπηλαιογένεση. Από τα δείγματα αυτά κατασκευάστηκαν 9 διπλά στιλβωμένες τομές στο Πανεπιστήμιο του Αμβούργου. Η εργαστηριακή έρευνα περιλάμβανε τη μικροσκοπική και μικροθερμομετρική ανάλυση των δειγμάτων, που έγινε στο εργαστήριο μελέτης ρευστών εγκλεισμάτων του Τομέα Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας.

Είναι γνωστό ότι τα ρευστά και τα διαλύματα παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο σε όλες τις γεωλογικές διεργασίες που συντελούνται στο στερεό φλοιό της Γης. Η παρουσία τους σχετίζεται με το σχηματισμό κοιτασμάτων μεταλλευμάτων και βιομηχανικών ορυκτών, κοιτασμάτων ενεργειακών πρώτων υλών (πετρελαίου και φυσικού αερίου), μαγματικών πετρωμάτων, γεωθερμικών πεδίων κ.ά. Επίσης ρευστά δημιουργούνται κατά τη μεταμόρφωση, τεκτονική και σε ιζηματογενείς λεκάνες. Οι μετακινήσεις των ρευστών και οι συνθήκες κρυστάλλωσής τους αποτυπώνονται στα ρευστά εγκλείσματα. Η μικροθερμομετρία, η μέτρηση δηλαδή των ρευστών εγκλεισμάτων, που είναι μία χρήσιμη και σύγχρονη μέθοδος, αποτελεί έναν ασφαλή τρόπο για την κατανόηση των συνθηκών κρυστάλλωσης των ρευστών και των διαλυμάτων, αφού υπολογίζονται με μεγάλη ακρίβεια η θερμοκρασία, η πίεση, η σύσταση και η πυκνότητα των ρευστών που εμπλέκονται σε όλα σχεδόν τα γεωλογικά φαινόμενα. Επειδή λοιπόν τα ρευστά εγκλείσματα εντοπίζονται σε όλους τους τύπους των πετρωμάτων, η μελέτη τους είναι αναγκαία για την επίλυση των γεωλογικών προβλημάτων. Με βάση αυτές τις αρχές ασχολήθηκα με ένα θέμα που μου

κέντρισε το ενδιαφέρον από την αρχή και προσπάθησα να το φέρω εις πέρας όσο καλύτερα γινόταν.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Βασίλειο Μέλφο για την ανάθεση του θέματος και την εμπιστοσύνη του, καθώς και για την επίβλεψή του στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας, που περιλάμβανε την βοήθειά του σε όλη τη διάρκεια της εργασίας, την υπόδειξη βιβλιογραφικών πηγών, την καθοδήγησή του στην μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων και τη επίλυση οποιασδήποτε απορίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον γεωλόγο και υποψήφιο διδάκτορα στον τομέα Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας κ. Μάρκο Βαξεβανόπουλο για τη διάθεση των δειγμάτων των σπηλαίων που μελετήθηκαν στην παρούσα πτυχιακή εργασία.

Επιπλέον ευχαριστώ ιδιαίτερος την Επίκουρη Καθηγήτρια. Γεωλογίας κ. Enikő Bali στο Institute of Earth Sciences, University of Iceland, για την άμεση ανταπόκρισή της και την βοήθειά της σχετικά με θέματα ρευστών εγκλεισμάτων και την υπόδειξη σχετικών βιβλιογραφικών πηγών. Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Φυσικής Α.Π.Θ. για την παροχή υγρού αζώτου που ήταν απαραίτητο για την ψύξη των ρευστών εγκλεισμάτων κατά τη διάρκεια της μικροθερμομετρικής μελέτης. Επίσης ευχαριστώ την προπτυχιακή φοιτήτρια Σοφία Κουβουκλιανού Υψηλάντη για τη βοήθειά της στην κατανόηση κάποιων εννοιών κατά την διάρκεια της συγγραφής αυτής της πτυχιακής εργασίας.

Τέλος, νιώθω ευγνωμοσύνη απέναντι στην οικογένειά μου για την υποστήριξη τους κατά τη διάρκεια των σπουδών μου, έχοντας ως αποτέλεσμα τη συγγραφή αυτής της εργασίας.

Θεσσαλονίκη, Σεπτέμβριος 2014

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΥΠΟΓΕΝΗ ΣΠΗΛΑΙΑ

1.1 Γένεση- Σχηματισμός

Τα σπήλαια σχηματίζονται σε ανθρακικά πετρώματα (ασβεστόλιθους, μάρμαρα, δολομίτες κλπ) από την μεταφορά των υδάτων λόγω της δυναμικής κίνησή τους κατά μήκος των διακλάσεων και των μικρορηγμάτων. Κατά τον σχηματισμό των σπηλαίων η ταχύτητα ροής των υδάτων αυξάνει συνεχώς με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται η διαδικασία της σπηλαιογένεσης (Palmer 1991).

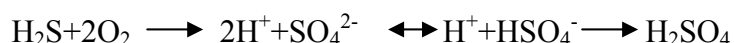
Ο όρος «υπογενή» ή «υδροθερμικά» σπήλαια ξεκίνησε να χρησιμοποιείται εκτενώς τις τελευταίες δύο δεκαετίες, όμως ακόμη εξελίσσεται η έννοιά του. Αρχικά τα υπογενή σπήλαια προσδιορίστηκαν ως εκείνα που σχηματίζονται σε υδροθερμικές συνθήκες από ύδατα πλούσια σε H_2S , με διάφορες αντιδράσεις (Ford and Williams 1989, Worthington and Ford 1995). Αργότερα ωστόσο η έννοια των υπογενών σπηλαίων περιορίστηκε στις συνθήκες σχηματισμού που σχετίζονται με H_2S χωρίς να λαμβάνονται υπόψη οι υδροθερμικές συνθήκες (Hill 2000). Για άλλους ερευνητές τα υπογενή σπήλαια ορίζονται γενικότερα ως αυτά που σχηματίζονται από τα όξινα διαλύματα βαθειάς προέλευσης ή από υπεργενή όξινα διαλύματα τα οποία βρέθηκαν σε βαθιές συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης (Palmer 1991). Ο ορισμός αυτός τροποποιήθηκε ελαφρώς σε μια ακόμη ευρύτερη μορφή, αποδίδοντας τον σχηματισμό των υπογενών σπηλαίων στη δραστική κίνηση των υδάτων πλούσιων σε CO_2 , σε μεγάλα βάθη (Palmer 2000). Αυτή η γενίκευση είναι σημαντική καθώς επέτρεψε να συμπεριληφθούν στην κατηγορία των υπογενών σπηλαίων ακόμη κι αυτά που σχηματίζονται κοντά στην επιφάνεια από τη δράση διαλυμάτων μετεωρικής κυρίως προέλευσης πλούσια σε H_2S και CO_2 με όξινο pH (Palmer 2000, Klimchouk 2007).

Ο παραπάνω ορισμός βασίζεται στην δραστικότητα των διαλυμάτων που βοηθάει στη διάλυση των ανθρακικών πετρωμάτων (ασβεστολίθων, μαρμάρων, δολομιτών κλπ) και προκαλείται είτε από τη μαγματική-υδροθερμική δραστηριότητα σε σχετικά μεγάλα βάθη είτε λόγω της διάλυσης από τη μίξη μετεωρικών υδάτων με μαγματικά-υδροθερμικά ύδατα σε κατάλληλες οξειδοαναγωγικές συνθήκες. Έτσι ο ορισμός των υπογενών σπηλαίων πρέπει μάλλον να αναφέρει την προέλευση των υπογείων υδάτων, καθώς αυτή αποτελεί ένα μέσο μεταφοράς των πτητικών συστατικών και της απαιτούμενης ενέργειας. Οι παραπάνω παράγοντες είναι σημαντικοί για την υπογενή σπηλαιογένεση. Συμπερασματικά λοιπόν η υπογενής σπηλαιογένεση χαρακτηρίζεται ως ο σχηματισμός σπηλαίων από τη δράση υδάτων τα οποία μέσω αντιδράσεων διάλυσης των υποκείμενων και παρακείμενων ανθρακικών

πετρωμάτων μεταβάλλονται σε εν δυνάμει δραστικά υδροθερμικά διαλύματα με όξινο pH και ανάλογα με την υδροστατική πίεση προκαλούν σπηλαιογένεση (Ford 2006).

Τα υδροθερμικά σπήλαια σχηματίζονται από ρευστά τα οποία προέρχονται από βαθύτερα επίπεδα και δεν επηρεάζονται άμεσα από τα επιφανειακά νερά του υπερκείμενου εδάφους (Σχ. 1.1). Τα ρευστά αυτά που συμβάλλουν στις σπηλαιογενετικές διαδικασίες περιέχουν CO₂ ή H₂S που παράγονται σε βάθος. Εάν η τροφοδοσία των ρευστών παραμένει σταθερή, δημιουργείται ένα περίπλοκο σύστημα σπηλαίου με ανάπτυξη προς τα επάνω, το οποίο χαρακτηρίζεται ως "εγκάρσια σπηλαιογένεση" (Klimchouk 2003). Σε μεγάλες διευρυμένες διαπερατές τεκτονικές δομές τα ρευστά ανέρχονται και δημιουργούν μια καρστική ζώνη, όπου αλληλεπιδρούν τα βαθύτερα υπόγεια διαλύματα με τα ρηχότερα υπόγεια ύδατα. Αυτός ο τρόπος σπηλαιογένεσης είναι διαφορετικός από τον σχηματισμό υπεργενών σπηλαίων τα οποία δημιουργούνται από ρηχά μετεωρικά νερά που ανατροφοδοτούνται από την επιφάνεια. Η υπογενής σπηλαιογένεση δεν βασίζεται αποκλειστικά σε μηχανισμούς μηχανικής διάλυσης, αλλά και σε μια σειρά χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν λόγω της δραστικότητας των διαλυμάτων και των ρευστών που υπάρχουν στο σύστημα (Klimchouk 2007).

Μια από αυτές τις αντιδράσεις είναι η οξείδωση του H₂S από την οποία δημιουργείται H₂SO₄ (Palmer and Hill 2012):

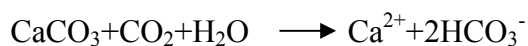


Στη συνέχεια το H₂SO₄ επιδράει δραστικά στα ανθρακικά πετρώματα που έχει σαν αποτέλεσμα τη διάλυσή τους και το σχηματισμό σπηλαίων με ταυτόχρονη απόθεση γύψου, σύμφωνα με την αντίδραση:



Μια τέτοια περίπτωση αναφέρεται από τους Lazaridis et al. (2011) για το υπογενές σπήλαιο της Αγ. Παρασκευής, στην Κασσάνδρα Χαλκιδικής.

Αντίστοιχα σημαντικό ρόλο στη δημιουργία υπογενών σπηλαίων παίζει το CO₂. Το CO₂ αποτελεί σημαντικό πτητικό συστατικό πολλών μαγματικών-υδροθερμικών συστημάτων που καθώς εξελίσσονται προς τα μικρότερα βάθη τροφοδοτούν τα διαλύματα με CO₂. Το CO₂ αντιδράει με τα ανθρακικά πετρώματα όταν έρθουν τα διαλύματα σε επαφή μαζί τους και παράγεται όξινο ανθρακικό οξύ σύμφωνα με την αντίδραση:



Το όξινο ανθρακικό οξύ είναι δραστικό και καθώς τα διαλύματα ανεβαίνουν προς τα επάνω διαλύουν τους ασβεστολίθους ή τα μάρμαρα και σχηματίζονται με αυτόν τον τρόπο υπογενή σπήλαια.

Πολλές φορές το CO_2 προέρχεται από τα ίδια τα ανθρακικά πετρώματα τα οποία διαλύονται από τα υδροθερμικά διαλύματα με την διαδικασία της αποανθράκωσης (decarbonization) και μεταφέρουν το CO_2 προς τα μικρότερα βάθη όπου κάτω από κατάλληλες φυσικοχημικές συνθήκες δημιουργείται σπηλαιογένεση. Το CO_2 μπορεί επίσης να προέρχεται από το έδαφος και με τη δράση των μετεωρικών υδάτων να μεταφέρεται σε μεγάλα βάθη.

Επίσης και από την οξείδωση του μεθανίου παράγεται CO_2 σύμφωνα με την αντίδραση (Kemp 2008):

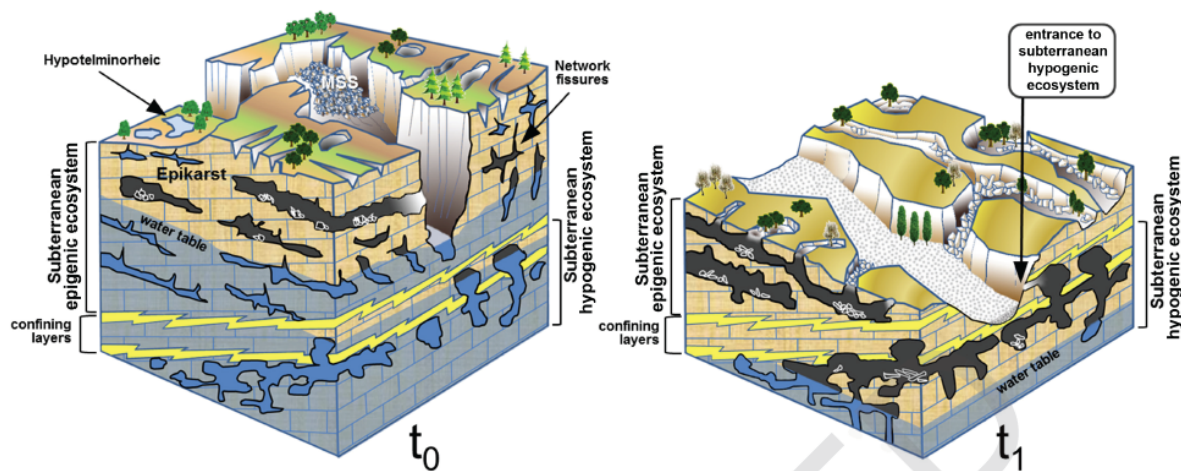


Το μεθάνιο CH_4 είναι πιο κοινό στο υπέδαφος από το υδρόθειο και ίσως έχει σημαντικότερο ρόλο στη δημιουργία μεγάλων υπογενών σπηλαίων. Το μεθάνιο όμως κατά την οξείδωσή του μετατρέπεται σε CO_2 και έτσι δεν μπορεί να διαπιστωθεί εύκολα η δράση του (Klimchouk 2014).

Όταν το ασβεστολιθικό πέτρωμα περιέχει εμφανίσεις Fe, τα σιδηρούχα ορυκτά οξειδώνονται σε $\text{FeO}(\text{OH})$, δημιουργώντας γκαιτίτη και ελευθερώνονται κατιόντα Ca και CO_2 . Αυτά καθώς περιβάλλονται από τα ανθρακικά πετρώματα σχηματίζονται υπογενή σπήλαια γύρω από τον οξειδωμένο σιδηρούχο σχηματισμό (Kemp 2009, Svensson and Kemp 1989). Αυτό πραγματοποιείται μέσω της αντίδρασης:



Η απλούστερη περίπτωση περιλαμβάνει αύξηση του αέριου CO_2 το οποίο προέρχεται είτε από ηφαιστειακή δράση ή από άλλες πηγές σε βάθη. Σε αυτή την περίπτωση τα σπήλαια που δημιουργούνται θα έπρεπε να είναι ευμεγέθη και πολύ κοντά στη βάση του καρστικοποιημένου ανθρακικού στρώματος.



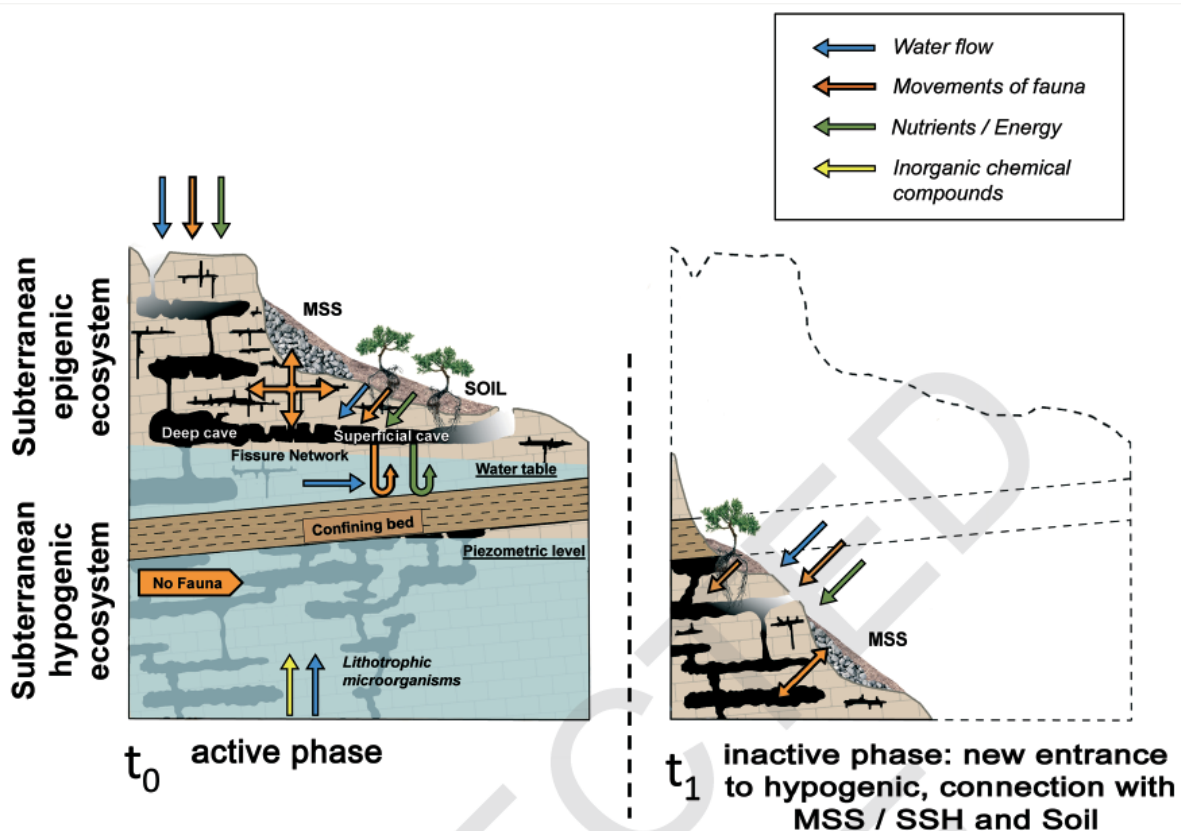
Σχήμα 1.1 Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας επιγενών και υπογενών σπηλαίων (Sendra et al. 2014).

Υπογενή σπήλαια έχουν εντοπιστεί σε διαφορετικές γεωλογικές και τεκτονικές δομές, και ο σχηματισμός τους οφείλεται σε ποικίλους μηχανισμούς διάλυσης, οι οποίοι λειτουργούν ανάλογα με την λιθολογία. Παρά τις διαφορές όμως στη δημιουργία τους, τα υπογενή σπήλαια παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες στη μορφή και στη μορφολογία των σπηλαιοθεμάτων. Αυτό υποδηλώνει ότι οι υδρογεωλογικές συνθήκες σχηματισμού είναι σε γενικές γραμμές παρόμοιες. Τα υπογενή σπήλαια συχνά παρουσιάζουν χαρακτηριστική εικόνα στη μορφολογία τους που προκύπτει από την αύξηση της ροής κατά μήκος της ζώνης του σπηλαίου, διαλύοντας το ανθρακικό πέτρωμα ανάλογα με τις διαφορετικές συνιστώσες άνωσης. Όπως αναφέρει ο Klimchouk (2009), εκτός από υδρογεωλογικά κριτήρια, το κυριότερο εργαλείο για τον εντοπισμό των υπογενών σπηλαίων είναι η μορφογενετική ανάλυση.

Σημαντικό ρόλο στη δημιουργία υπογενών σπηλαίων παίζουν η δομή και η διαπερατότητα των γεωλογικών σχηματισμών. Επιπλέον σημαντικό ρόλο κατέχει και η ανομοιομορφία στη διαπερατότητα μεταξύ των ανθρακικών σχηματισμών και των γειτονικών πετρωμάτων (π.χ. σχιστόλιθοι). Συχνή είναι η εικόνα πολύπλοκων συστημάτων σπηλαίων με πολλά επίπεδα ανάπτυξης ή απομονωμένα μεμονωμένα τμήματα που τέμνονται πλευρικά από δίκτυο ρηγμάτων (Klimchouk 2009).

Στα υπογενή συστήματα το πορώδες είναι μεγαλύτερο κατά μια τάξη μεγέθους σε σχέση με τα υπεργενή, και επίσης η κάλυψη από τα ανώτερα στρώματα είναι πέντε φορές

μεγαλύτερη. Η υπογενής σπηλαιογένεση οφείλεται στην ισότροπη διαπερατότητα των ανθρακικών πετρωμάτων που εκτείνεται σε έκταση πολλών τετραγωνικών χιλιομέτρων. Παρότι στα υπογενή συστήματα η διαπερατότητα λειτουργεί κατακόρυφα και πλευρικά εντούτοις η κατακόρυφη κίνηση είναι πιο έντονη και πιο δραστική. Η υπογενής σπηλαιογένεση μπορεί να επηρεάσει την περιφερειακή ροή των διαλυμάτων σε μεγάλα βάθη και ενισχύει το σχηματισμό σπηλαίων σε δύο κάθετες εγκάρσιες διευθύνσεις (crossformational δομές διαπερατότητας) (Σχ. 1.2). Με αυτό τον τρόπο δημιουργούνται τοπικές ροές αυξημένης πίεσης παράλληλα προς αυτές τις διευθύνσεις. Η διαφυγή των υδάτων διά μέσου αρτεσιανών καρστικών πηγών, οι οποίες βρίσκονται στα υπογενή καρστικά συστήματα, είναι συχνά μεγάλη και σταθερή και επηρεάζεται από τον υψηλό βαθμό αποθήκευσης που αναπτύσσεται στις καρστικοποιημένες ζώνες και από την υδραυλική ικανότητα ολόκληρου του αρτεσιανού συστήματος. Η υπογενής σπηλαιογένεση κατέχει σημαντικό ρόλο κατά τις διαδικασίες που συνεχώς συμβαίνουν όπως είναι η υδροθερμική εξαλλοίωση, η διαγένεση και η μετακίνηση υδρογονανθράκων και η παγίδευση τους (Klimchouk 2007).



Σχήμα 1.2 Σχηματική απεικόνιση της κίνησης των ρευστών κατά την διαδικασία δημιουργίας επιγενών και υπογενών σπηλαίων (Sendra et al. 2014).

Σημαντικά και μεγάλα σπήλαια από όλο τον κόσμο τεκμηριώθηκαν ότι είναι υπογενούς προέλευσης. Σε σχέση με το παρελθόν η γνώση και οι βιβλιογραφικές αναφορές είναι πολύ πιο διαδεδομένες και με τα χρόνια η αναγνώριση τους είναι όλο και μεγαλύτερη. Αυτό οφείλεται στην κατανόηση των χαρακτηριστικών τους και των παραγόντων σχηματισμού τους. Η προέλευση των σπηλαίων αυτών βοηθάει στο να δοθούν απαντήσεις σε ερωτήματα σχετικά με το πορώδες και τις συνθήκες που επικρατούσαν σε βάθη κατά το σχηματισμό τους (Klimchouk 2009). Η μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων αλλά και η ισοτοπική γεωχημεία έχουν βοηθήσει ιδιαίτερα για την κατανόηση των συνθηκών σχηματισμού αυτών των σπηλαίων.

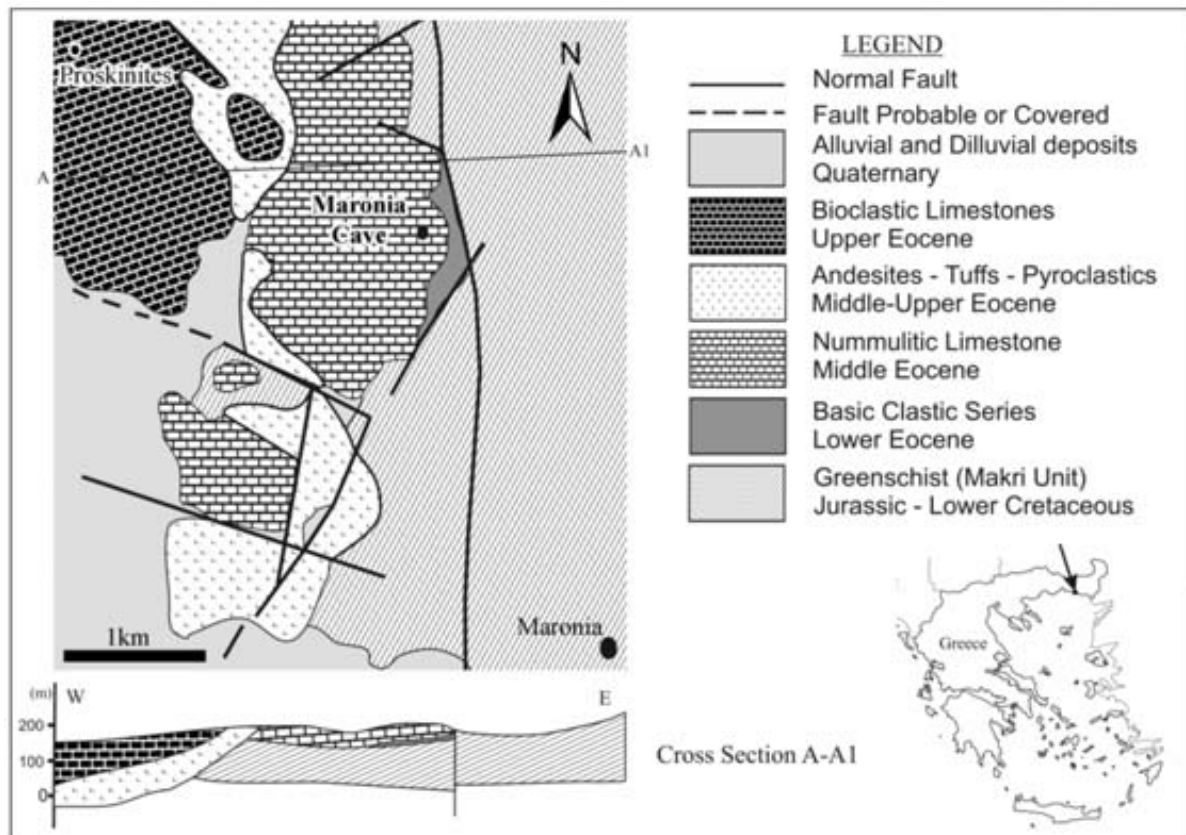
1.2 Υπογενή σπήλαια στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα έχουμε ένα σημαντικό αριθμό σπηλαίων εκ των οποίων μερικά από αυτά έχουν υπογενή προέλευση. Συγκεκριμένα μελέτες των Vaxevanopoulos and Melfos (2010), Lazaridis et al. (2011), Lazaridis et al. (2014a, b), Lazaridis and Makrotergios (2014) σε σπήλαια της Βόρειας Ελλάδας, όπως στη Μαρώνεια, στην Αγία Παρασκευή Κασσάνδρας Χαλκιδικής, στον Άθω του Άγιου Όρους, σε περιοχές του Έβρου όπως Διδυμότειχο, Κορφόβουνο, Στρώμη, Άβαντα και Σαμοθράκη καθώς και στη Χιονότρυπα Δράμας, έχουν επιβεβαιώσει μία υπογενή προέλευση, δίνοντας στοιχεία για τις πιθανές συνθήκες σχηματισμού τους.

Συγκεκριμένα, ένα σημαντικό σπήλαιο για το οποίο οι μελέτες που έγιναν είναι πολυάριθμες, είναι το σπήλαιο της Μαρώνειας στη Θράκη. Το σπήλαιο αυτό βρίσκεται κοντά στο λόφο Κουφοπλάτη, 3 km βορειοδυτικά του χωριού Μαρώνειας (Σχ. 1.3). Το καρστικό σύστημα αναπτύσσεται μέσα σε ένα λεπτό στρώμα αλλοιωμένου νουμμουλιτικού ασβεστόλιθου ηλικίας Μ. Ηωκαίνου (Κουρής 1980, Παπαδόπουλος 1982, Μέλφος κ.ά. 2005, Pavlides et al. 2008). Οι νουμμουλιτικοί ασβεστόλιθοι αποτέθηκαν επάνω στα υποκείμενα πρασινοσχιστολιθικά πετρώματα της ενότητας Μάκρης στην Περιοδοπική ζώνη στη Θράκη, και εξαπλώνονται στην ευρεία περιοχή καλύπτοντας σήμερα τις κορυφές των λόφων.

Το σπήλαιο Μαρώνειας χαρακτηρίζεται από διάφορα μορφολογικά χαρακτηριστικά όπως αναθολώσεις, που δείχνουν ότι ο σχηματισμός του σχετίζεται με την τροφοδοσία και την άνοδο υδροθερμικών ρευστών τα οποία διέλυσαν το ασβεστολιθικό πέτρωμα. Επιπλέον η μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων που είχε γίνει ως το 2011, έδειξε ότι οι θερμοκρασίες του σχηματισμού κυμαίνονται από 93 έως 164°C με δύο μέγιστα, ένα στους 100°C και ένα στους

140 °C, επιβεβαιώνοντας έτσι την υδροθερμική προέλευση των ρευστών (Vaxevanopoulos and Melfos 2010).



Σχ. 1.3 Γεωλογικός χάρτης και τομή του σπηλαιίου της Μαρώνειας βασισμένοι σε χάρτες των Κουρήs (1980), Παπαδόπουλος (1982), Μέλφος κ.ά. (2005), Vaxevanopoulos et al. (2010).

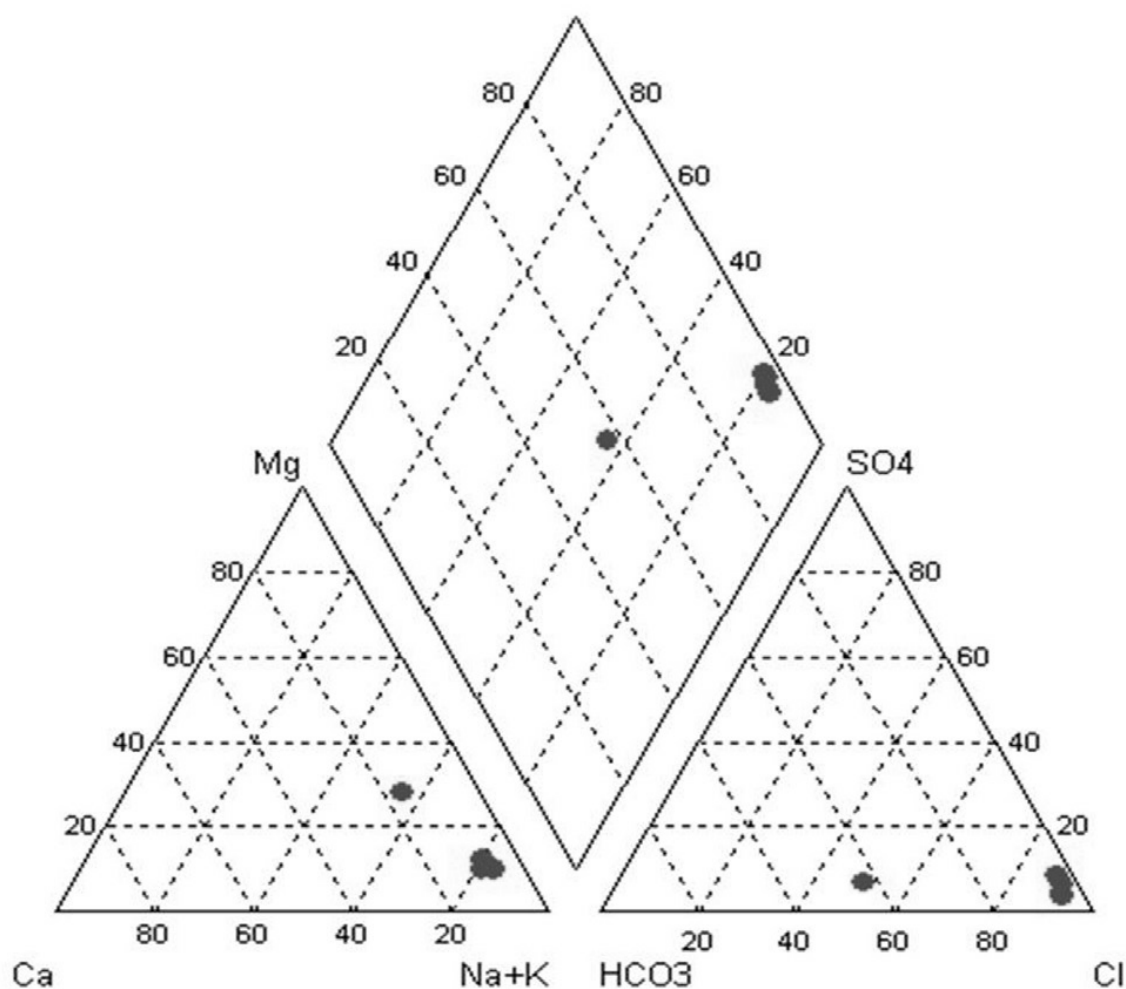
Επίσης σημαντικά είναι τα υπογενή σπήλαια της Αγίας Παρασκευής στο δυτικό τμήμα της χερσονήσου της Κασσάνδρας στη Χαλκιδική, 100 km ΝΑ της Θεσσαλονίκης. Η δημιουργία τους σχετίζεται με το γεωθερμικό σύστημα που επικρατεί στην περιοχή, γνωστό και ως οι «Ιαματικές πηγές της Αγίας Παρασκευής». Τα σπήλαια αυτά ήταν γνωστά αρκετές δεκαετίες πριν, και αναπτύσσονται στον τοπικό ασβεστόλιθο. Ο Sotiriadis (1969) υποστήριξε ότι τα ύδατα είχαν θαλάσσια προέλευση και βρέθηκαν εκεί λόγω ενός συστήματος ρηγμάτων. Τελικά κατέληξε στο συμπέρασμα ότι τα σπήλαια αναπτύχθηκαν κατά τη διάρκεια ενός γεγονότος που συνέβη πριν τη δημιουργία της τάφρου του Θερμαϊκού κόλπου (Sotiriadis 1969, Sotiriadis et al. 1982). Σύμφωνα με τους Lazaridis et al. (2011), μια νέα έρευνα σχετικά με τη δημιουργία των σπηλαίων της Αγίας Παρασκευής άρχισε το 2006 εξετάζοντας τα σπήλαια αυτά ως υπογενούς προέλευσης. Εκτός από τα γνωστά ως τότε σπήλαια βρέθηκαν και νέα μικρότερα πολύ κοντά στο βασικό επίπεδο, φτάνοντας συνολικά

στα 8 σπήλαια. Μέσα σε δείγματα που πάρθηκαν εντοπίστηκαν διάφορα ορυκτά που δημιουργούνται σε υδροθερμικές συνθήκες όπως η κίτρινη σανδαράχη (As_2S_3) συνδεδεμένη με ταμαρουγκίτη ($\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), πικερινγκίτη ($\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) και γύψο ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Lazaridis et al. 2011).

Τα σπήλαια της Αγίας Παρασκευής βρίσκονται στην περιοχή των Λουτρών, 3 km ΝΔ του ομώνυμου χωριού, και αναπτύσσονται σε ασβεστόλιθους του Άνω Ιουρασικού (Guy and Bornovas 1969). Οι ασβεστόλιθοι αυτοί αποτέθηκαν επάνω σε οφειόλιθους Μεσοζωικής ηλικίας σε μια στενή ζώνη με εύρος (150-200 m). Αυτά τα σπήλαια πλέον θεωρούνται υπογενή, σχετίζονται με γεωθερμικά διαλύματα και αναπτύσσονται επάνω από το βασικό επίπεδο του υπόγειου νερού περιλαμβάνοντας διακλάσεις που προκλήθηκαν από την άνοδο των θερμών ρευστών (Lazaridis et al. 2011).

Με βάση τις χημικές αναλύσεις που έγιναν σε δείγματα νερού από γεώτρηση στην περιοχή αλλά και σε δείγματα από πηγές κατασκευάστηκε από τους Lazaridis et al. (2011) το διάγραμμα Piper (Σχ. 1.3). Από τις γεωχημικές αναλύσεις ήταν γνωστό ότι πρόκειται για ύδατα τύπου Na-Cl με συγκέντρωση $10,994 \text{ mg L}^{-1}$ (Na^+) and $19,467.54 \text{ mg L}^{-1}$ (Cl^-). Η συγκέντρωση βορίου (B) είναι $12,5 \text{ mg L}^{-1}$ στη γεώτρηση και 43 mg L^{-1} στο νερό της πηγής (Sotiriadis 1969). Ο λόγος B/Cl είναι 6.6×10^{-4} για τη γεώτρηση και περίπου 22×10^{-4} για το νερό της πηγής, ενώ το θαλασσινό νερό έχει τιμή από 2×10^{-4} . Αυτό σε συνδυασμό και με το διάγραμμα Piper πιθανολογεί ότι ίσως πρόκειται για θαλασσινό νερό πιθανόν αναμειγμένο με γεωθερμικό νερό από μετεωρική προέλευση (Herrmann et al. 1973).

Σε πρόσφατη εργασία των Lazaridis et al. (2014a), επιβεβαιώθηκε η υπογενής προέλευση των σπηλαίων του Έβρου στο Διδυμότειχο, Κορφόβουνο, Στρώμη, Άβαντα και Σαμοθράκη. Τα σπήλαια αυτά δημιουργήθηκαν σε νουμμουλιτικούς ασβεστόλιθους ηλικίας Ηωκαίνου. Στα σπήλαια της Σαμοθράκης η μορφολογία έδειξε ότι τα σπήλαια αυτά έχουν φρεατική προέλευση. Το μεγαλύτερο και γνωστότερο σπήλαιο του Έβρου όπως αναφέρθηκε είναι αυτό της Μαρώνειας (Μέλφος κ.ά. 2005, Lazaridis 2005). Το Καγιάλι είναι ένα επίσης σπήλαιο του Έβρου το οποίο βρίσκεται στο Διδυμότειχο όπως και το Κουφόβουνο που βρίσκεται στο ομώνυμο χωριό δίπλα στο Διδυμότειχο. Τα δυο αυτά σπήλαια καταγράφηκαν και περιγράφηκαν από τον Ιοαννου (1970). Ακριβώς δίπλα στο σπήλαιο υπάρχει ένα λατομείο ασβεστολίθου όπου βρέθηκε ένα μικρό σπήλαιο καθώς και τμήματα σπηλαίων. Τόσο στο Καγιάλι, όσο και στα μικρά αυτά σπήλαια που βρέθηκαν παρατηρήθηκε ότι ήταν φρεατικά. Στο χωριό Άβαντας στα βόρεια της Αλεξανδρούπολης σε ένα παλιό ασβεστολιθικό λατομείο, βρέθηκαν κατακόρυφα κομμάτια σπηλαίων τα οποία είναι πληρωμένα από κλαστικά ιζήματα και τα οποία χαρακτηρίζονται ως υπογενή.



Σχ. 1.3 Διάγραμμα Piper diagram που προσομοιάζει την αλατότητα τύπου Na-Cl στα θερμά διαλύματα της Αγίας Παρασκευής (Lazaridis et al.2011)

Στην περιοχή του χωριού της Στρώμης, υπάρχουν 3 σπήλαια τα οποία φαίνεται να έχουν σχηματιστεί οριζοντίως, στις απότομες πλαγιές μιας κοιλάδας (Merdesianos 1978). Αυτά τα σπήλαια έχουν επιπλέον και αρχαιολογικό ενδιαφέρον, και φαίνεται ότι έχουν όμοιο υπογενή σχηματισμό με τα υπόλοιπα σπήλαια του Έβρου.

Τέλος στο νησί της Σαμοθράκης ΒΒΑ της Χώρας εντοπίστηκε σημαντικός αριθμός υπογενών σπηλαίων μέσα σε νουμμουλιτικούς ασβεστόλιθους, και τα οποία σχηματίστηκαν πάλι με τον ίδιο μηχανισμό με τα υπόλοιπα σπήλαια του Έβρου. Έτσι είναι φανερό ότι στην ευρύτερη περιοχή υπήρχε δράση υδροθερμικών διαλυμάτων που συνέβαλε στη δημιουργία πολυάριθμων σπηλαίων (Lazaridis et al. 2014a).

Νέες έρευνες από τους Lazaridis et al. (2014b) έδειξαν επίσης ότι τα σπήλαια στον Άθω

του Άγιου Όρους είναι υδροθερμικής προέλευσης. Σε αυτή την ερμηνεία του σχηματισμού τους συνέβαλε η μορφολογία σε μέσο- και μικρο-κλίμακα καθώς και η ορυκτολογία. Στην χερσόνησο της Χαλκιδικής ήταν ήδη γνωστό ότι υπάρχουν υπογενή σπήλαια από την περιοχή των Πετραλώνων (Lazaridis 2009, Veni et al. 2009) και από την Αγία Παρασκευή (Lazaridis et al. 2011). Ωστόσο δεν είναι βέβαιο αν και στις δύο αυτές περιοχές το σπηλαιογενετικό στάδιο ήταν κοινό, αντιπροσωπεύοντας ένα ταυτόχρονο και ενιαίο γεωθερμικό και γεωλογικό καθεστώς. Για αυτό το λόγο μέχρι στιγμής θεωρούνται διαφορετικές περιπτώσεις, με αναμονή νεότερων μελετών που θα διευκρινίσουν τη σχέση τους. Στην υπόλοιπη Χαλκιδική, εκτός από το Άθως, υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός από σπήλαια τα περισσότερα από τα οποία ανακαλύφθηκαν και ερευνήθηκαν στη διάρκεια αποστολών της Ελληνικής Σπηλαιολογικής Εταιρίας, τμήματος της Βορείου Ελλάδας, το καλοκαίρι του 2012 (Lazaridis et al. 2014b).

Μερικά σπήλαια από αυτά, παρότι μορφολογικά μοιάζουν να έχουν υπογενή προέλευση, απουσιάζουν σε αυτά οι ορυκτολογικές ενδείξεις γι' αυτή την κατηγοριοποίησή τους. Ειδικότερα, η χερσόνησος του Αγίου Όρους είχε ερευνηθεί συστηματικά από το διεθνές πρόγραμμα «The caves of Holy Mountain Athos» (Alexey et al., 2011 <https://sites.google.com/site/athosmystery/home>) και μέχρι στιγμής έχουν πραγματοποιηθεί τρεις αποστολές. Κατά την τρίτη αποστολή εντοπίστηκε ένα νέο πεδίο από υδροθερμικά σπήλαια.

Αυτά τα σπήλαια όπως και στις μικρές φρεατικές διακλάσεις εντοπίζονται κρύσταλλοι ασβεστίτη, σε υψόμετρο περίπου 1000 m από την επιφάνεια της θάλασσας μέχρι σχεδόν τα υψηλότερα σημεία της κορυφής του όρους Άθως στα 2033 m. Η περιοχή όπου βρίσκονται είναι κυρίως στο νότιο-κεντρικό τμήμα του όρους και ειδικότερα στις απότομες πλαγιές πάνω από την περιοχή Κρύα Νερά, όπου αυξάνει η μορφολογική κλίση στο βουνό και το δάσος τελειώνει, καθώς και στην περιοχή γύρω από την εκκλησία της Παναγίας. Τα σπήλαια βρίσκονται επάνω σε ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους και μάρμαρα της μάζας της Ροδόπης (Georgiadis et al. 2007). Τελικά τα σπήλαια του Άθως περιγράφονται ως υδροθερμικά σύμφωνα με το μοντέλο των σπηλαίων και με τα χαρακτηριστικά διάλυσης που εμφανίζονται σε μέσο- και μικρο-κλίμακα στα σπήλαια αυτά (Lazaridis et al. 2014b).

Σύμφωνα με τους Lazaridis and Makrostergios (2014), η Χιονότρυπα είναι ένα ακόμη υδροθερμικό σπήλαιο, το οποίο βρίσκεται δυτικά του όρους Φαλακρό, στην περιοχή της Δράμας. Η ανακάλυψη του σπηλαίου έγινε από ορειβάτες, μερικές δεκαετίες πριν, οι οποίοι παρατήρησαν την ύπαρξη του σπηλαίου κάτω από μια καταβόθρα. Κατά τη διάρκεια των περασμένων δεκαετιών η Χιονότρυπα δεν ήταν εύκολα προσβάσιμη, με αποτέλεσμα πολλοί

σπηλαιολόγοι να αποτυγχάνουν να εισέλθουν στο σπήλαιο, επειδή ήταν καλυμμένο από πάγο. Μπορεί κανείς όμως να εισέλθει κατά τις θερμές περιόδους. Η αναζήτηση και η μελέτη του σπηλαίου της Χιονότρυπας έλαβε χώρα το 2007 από την Ορειβατική-Σπηλαιολογική Κοινότητα της Καρδίτσας, μετά από πληροφορίες που δόθηκαν ότι το σπήλαιο ήταν προσβάσιμο (Lazaridis and Makrotergios 2014).

Στην ευρύτερη περιοχή υπάρχει ένα ακόμη σημαντικό υπογενές σπήλαιο μέσα στον μακρύτερο ως τώρα γνωστό καρστικό αγωγό στην Ελλάδα, το σπήλαιο στις πηγές του ποταμού Αγγίτη (σπήλαιο του Μαάρα), στο όρος Φαλακρό. Το όρος Φαλακρό βρίσκεται στην Ανατολική Μακεδονία και αποτελείται από μια σειρά μαρμάρων μεγάλου πάχους, που είναι γνωστά ως η σειρά του Φαλακρού. Γεωγραφικά ανήκει στην οροσειρά Ρίλα της Ροδόπης και γεωλογικά στη μάζα Ροδόπης. Η σειρά του Φαλακρού υπερκαλύπτει μια παχιά σειρά από πετρώματα Παλαιοζωικής ηλικίας που περιλαμβάνει μια ενότητα από ορθογενείς πάχους περίπου 2000 m που έχουν ως υπερκείμενη μια σειρά από επαναλαμβανόμενες εναλλαγές γνευσίων-σχιστολίθων-μαρμάρων με ενστρώσεις αμφιβολιτών πάχους 300-600 m. Τα ανθρακικά πετρώματα έχουν πάχος 1500 m και αποτελούν τον υδροφόρο ορίζοντα. Τα αμφιβολιτικά πετρώματα θεωρούνται ως το στεγανό υπόβαθρο στη βάση του ανθρακικού υδροφόρου ορίζοντα (Novel et al. 2007).

Το δίκτυο αποστράγγισης στην περιοχή έχει δενδριτική μορφή (Vavliakis et al. 1989). Μια σειρά από καταβόθρες βρίσκονται μεταξύ των υψομέτρων 800-1400 m από τη στάθμη της θάλασσας. Στους ΒΔ πρόποδες του Φαλακρού οι καταβόθρες βρίσκονται σε υψόμετρο 540 m. Στα νότια ο καρστικός αγωγός των πηγών του ποταμού Αγγίτη ($5 \text{ m}^3/\text{sec}$) βρίσκεται σε υψόμετρο 123 m. Αυτή η πηγή αποστραγγίζει κάτω από την πόλη του Νευροκοπίου και το όρος Φαλακρό (Dimadis 1988, Novel et al. 2007). Επιπλέον δύο ακόμη πηγές εντοπίζονται μεταξύ των υψομέτρων 600-800 m (Dimadis 1988).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΡΕΥΣΤΑ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ

2.1 Γενικά για τα ρευστά εγκλείσματα

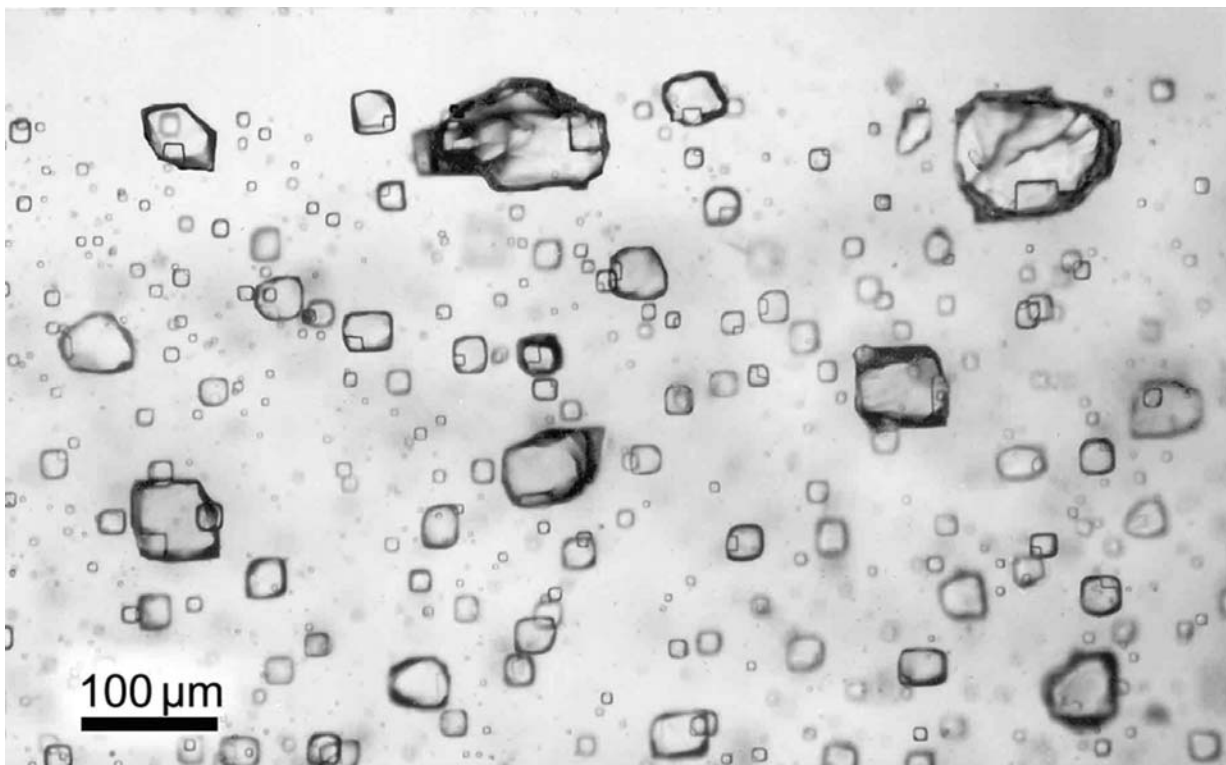
Στη φύση οι κρύσταλλοι δεν είναι τέλει λόγω διάφορων παραγόντων που επικρατούν κατά την ανάπτυξή τους. Οι ατέλειες που παρατηρούνται κυμαίνονται σε μέγεθος από μοριακή έως μακροσκοπική κλίμακα. Αυτές οι ατέλειες μπορούν να παρέχουν στους γεωλόγους ένα κλειδί για την κατανόηση των φυσικών και χημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά τη δημιουργία των κρυστάλλων λόγω της παγίδευσης των αρχικών ρευστών και διαλυμάτων από τα οποία σχηματίζονται οι κρύσταλλοι με αποτέλεσμα το σχηματισμό των ρευστών εγκλεισμάτων. Η μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων έχει φανεί πολύ χρήσιμη στο πεδίο της γένεσης των κοιτασμάτων όπου αποτελούν μια ανεκτίμητη συνεισφορά στην κατανόηση των υδροθερμικών διαλυμάτων και της απόθεσης των κοιτασμάτων (Roedder 1979). Τα τελευταία χρόνια έχουν βρει σημαντικές εφαρμογές σε πολλούς κλάδους της γεωλογίας όπου πρόσθεσαν μια νέα κατεύθυνση στην κατανόηση των πετρογενετικών και ορυκτογενετικών διεργασιών.

Η μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων ξεκίνησε στις αρχές του 19^{ου} αιώνα από τους Βρετανούς επιστήμονες Sir Humphrey Davy και Sir David Brewster οι οποίοι μελέτησαν μεγάλο αριθμό από πολύ ευμεγέθη ρευστά εγκλείσματα σε χαλαζία. Ωστόσο η σπουδαιότερη εργασία ήταν του Henry Clifton Sorby στα μέσα του 19^{ου} αιώνα (Sorby 1858) ακολουθώντας και την εξέλιξη του οπτικού μικροσκοπίου, με αποτέλεσμα από μια προσέγγιση απλής μακροσκοπικής παρατήρησης τα ρευστά εγκλείσματα να αποκτήσουν ιδιαίτερη επιστημονική σημασία με σκοπό την επίλυση γεωλογικών προβλημάτων στα οποία εμπλέκονται ρευστά και διαλύματα. Παρόλα αυτά μέχρι τη δεκαετία του 1950 η έρευνα των ρευστών εγκλεισμάτων ήταν πολύ περιορισμένη. Από την σχετικά υποτονική αρχή στην έρευνα των ρευστών εγκλεισμάτων φτάσαμε στα τελευταία 35 χρόνια να υπάρχει εκτεταμένη βιβλιογραφία στο θέμα να είναι πλέον αχανής και η ανάπτυξη του ενδιαφέροντος να αποτελεί φαινόμενο (Shepherd et al. 1985).

Τα ρευστά εγκλείσματα έχουν συνήθως μέγεθος μικρότερο από 100 μm πιο συχνά αυτό κυμαίνεται από 2 έως 20 μm και ιδιαίτερα σπάνια φθάνουν ως μερικά χιλιοστά και σε αυτή την περίπτωση μπορούν να είναι ορατά και με γυμνό μάτι. Ακόμη, είναι γνωστό ότι υπάρχουν ρευστά εγκλείσματα με μέγεθος μικρότερο από 1 μm, παρότι ο προσδιορισμός τους είναι πολύ δύσκολος έως αδύνατος.

Τα σχήματα με τα οποία εντοπίζονται τα ρευστά εγκλείσματα μπορεί να είναι πολλά,

και ελέγχονται από την κρυσταλλογραφική δομή του κρυστάλλου ξενιστή. Σε ορυκτά όπως ο αλίτης τα οποία είναι μαλακά και έχουν τέλει σχισμό, τα τοιχώματα των ρευστών μπορούν να αντικατοπτρίσουν λεπτομερώς την συμμετρία του κρυστάλλου, και για αυτό ονομάζονται αρνητικοί κρύσταλλοι “negative crystals” (Σχ. 2.1). Παρόλα αυτά αρνητικοί κρύσταλλοι υπάρχουν και σε χαλαζία που είναι σκληρό ορυκτό. Τα ρευστά εγκλείσματα μπορούν να έχουν ακανόνιστο σχήμα ή να είναι πεπλατυσμένα, σφαιροειδή, ελλειψοειδή, όπως σε χαλαζία σωληνοειδή μορφή είναι συνηθισμένα σε επιμήκεις και πρισματικούς κρυστάλλους όπως αυτοί του απατίτη (Shepherd et al. 1985).



Σχήμα 2.1 Αρνητικοί κρύσταλλοι (negative crystals) που εμφανίζονται σε μαλακά ορυκτά με τέλει σχισμό, όπως ο συλβίτης, απεικονίζουν την κυβική του μορφή (Vonnuk and Czapowski 2007).

Τα ορυκτά στα οποία είναι πιο εύκολο να μελετηθούν τα ρευστά εγκλείσματα είναι με σειρά μεγαλύτερης συχνότητας:

1. Χαλαζίας
2. Φθορίτης
3. Αλίτης
4. Ασβεστίτης
5. Απατίτης
6. Δολομίτης

7. Σφαλερίτης
8. Βαρύτης
9. Τοπάζιο
10. Κασσιτερίτης

Τα ορυκτά αυτά όταν είναι διαφανή έως ελαφρά χρωματισμένα και η μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων γίνεται πιο εύκολη. Παρόλα αυτά και τα αδιαφανή ορυκτά περιέχουν ρευστά εγκλείσματα, όπως για παράδειγμα ο γαληνίτης που μπορεί να διαθέσει πολύ καλά σχηματισμένα εγκλείσματα τα οποία ίσως είναι ορατά στις επιφάνειες του σχισμού του (Bonev 1977).

Η δημιουργία των εγκλεισμάτων μπορεί να συμβεί σε διάφορες φάσεις της κρυστάλλωσης του ορυκτού ξενιστή ή και μετά. Εάν η δημιουργία τους είναι ταυτόχρονη με τον σχηματισμό και την ανάπτυξη του ορυκτού ξενιστή τα ρευστά εγκλείσματα χαρακτηρίζονται ως πρωτογενή (primary inclusions). Όταν όμως η δημιουργία τους έπεται της κρυστάλλωσης του ορυκτού, λόγω μεταγενέστερων διεργασιών κυρίως τεκτονικών που έδρασαν στο ορυκτό ξενιστή χαρακτηρίζονται ως δευτερογενή εγκλείσματα (secondary inclusions). Η δημιουργία των δευτερογενών εγκλεισμάτων προϋποθέτει την ανάπτυξη δομών που δημιουργούνται έπειτα από την κρυστάλλωση του ορυκτού ξενιστή εξαιτίας μηχανικών ή θερμικών τάσεων. Αυτές οι δομές στη συνέχεια παγιδεύουν μικρές ποσότητες από τα μεταγενέστερα ρευστά και έτσι σχηματίζονται δευτερογενή εγκλείσματα. Υπάρχει και μια τρίτη κατηγορία ρευστών εγκλεισμάτων, η οποία αποτελεί μια ενδιάμεση κατάσταση των πρωτογενών και δευτερογενών, και ονομάζονται ψευδοδευτερογενή εγκλείσματα (pseudosecondary inclusions). Τα ψευδοδευτερογενή εγκλείσματα δημιουργούνται κατά μήκος μικρών διακλάσεων πριν από την ολοκλήρωση της κρυστάλλωσης του ορυκτού ξενιστή (Σχ. 2.2).

Έτσι γίνεται κατανοητό ότι τα πρωτογενή και ψευδοδευτερογενή εγκλείσματα αντικατοπτρίζουν τα χαρακτηριστικά των ρευστών που συμμετείχαν στην δημιουργία του κρυστάλλου, ενώ τα δευτερογενή παρουσιάζουν τα ρευστά που συμμετείχαν στις μεταγενετικές διεργασίες. Ωστόσο η διάκριση μεταξύ των τριών αυτών κατηγοριών είναι αρκετά δύσκολη, απαιτεί μεγάλη εμπειρία (Shepherd et al. 1985).

Ο Roedder (1984) και Bodnar (2003) έθεσαν κάποια κριτήρια τα οποία βοηθούν στη διάκρισή τους:

A. Για τα πρωτογενή εγκλείσματα:

- α. Αναπτύσσονται παράλληλα στις επιφάνειες ανάπτυξης του ορυκτού ξενιστή.
- β. Διατάσσονται με τυχαίο προσανατολισμό και στις τρεις διαστάσεις.

γ. Είναι σχετικά απομονωμένα, δηλαδή παρουσιάζουν απόσταση μεταξύ του ενός από το άλλο.

δ. Το μέγεθος τους είναι μεγάλο σε σχέση με το ορυκτό ξενιστή.

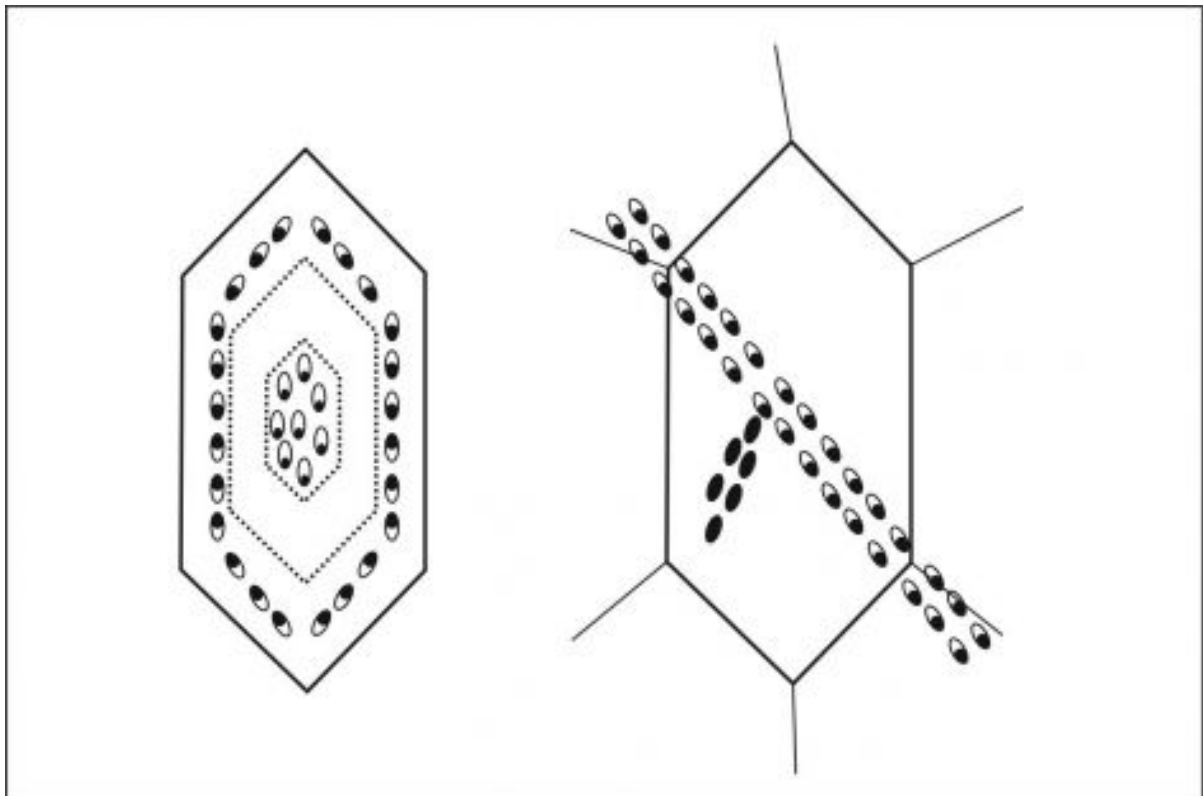
Β. Για τα δευτερογενή εγκλείσματα:

α. Εμφανίζονται κατά μήκος πληρωμένων επουλωμένων διακλάσεων (healed cracks).

β. Έχουν συχνά λεπτά, πεπλατυσμένα ή ακανόνιστα σχήματα.

Γ. Για τα ψευδοδευτερογενή εγκλείσματα:

α. Εμφανίζονται παρόμοια με τα δευτερογενή εγκλείσματα, με τη διαφορά ότι κατά την ολοκλήρωση της κρυστάλλωσης ακολουθούν τις ζώνες κρυστάλλωσης.



Σχήμα 2.2 Στην αριστερή πλευρά της εικόνας φαίνονται τα πρωτογενή εγκλείσματα τα οποία δημιουργούνται κατά μήκος της επιφάνειας ανάπτυξης ταυτόχρονα με τον κρύσταλλο ξενιστή. Στη δεξιά πλευρά της εικόνας με ασπρόμαυρο χρώμα φαίνονται τα δευτερογενή εγκλείσματα τα οποία σχηματίζονται κατά μήκος πληρωμένων διακλάσεων (healed cracks), ενώ με μαύρο χρώμα τα ψευδοδευτερογενή τα οποία δημιουργούνται στη διάρκεια της κρυστάλλωσης του ορυκτού ξενιστή, κατά μήκος διακλάσεων που δημιουργούνται ταυτόχρονα με την ανάπτυξη του κρυστάλλου (Bali 2014, <http://enikobali.hupont.hu/15/fluid-and-melt-inclusions>).

Ανάλογα με τις φάσεις που υπάρχουν μέσα στα ρευστά εγκλείσματα αυτά μπορεί να αντιπροσωπεύουν ένα ομογενές ρευστό (homogeneous fluid), με την παγίδευση ρευστών στην αέρια (vapor) ή στην υγρή (liquid) φάση, είτε μπορεί να αντιπροσωπεύουν ένα ετερογενές ρευστό (heterogeneous fluid) με την παρουσία δύο ή περισσότερων φάσεων μέσα στο έγκλεισμα. Έτσι τα ρευστά εγκλείσματα μπορούν να διακριθούν, με βάση την φάση ή τις φάσεις που περιέχουν στη θερμοκρασία δωματίου (ή παρατήρησης), στις παρακάτω κατηγορίες:

i. Μονοφασικά εγκλείσματα στην υγρή (L) φάση. Αποτελούν την απλούστερη μορφή ρευστών εγκλεισμάτων (υδάτινα).

ii. Διφασικά εγκλείσματα (L+V), πλούσια στην υγρή φάση. Η υγρή φάση επικρατεί, αν και υπάρχει μια φυσαλίδα, που δεν ξεπερνά το 40-50% του συνολικού όγκου του εγκλείσματος.

iii. Διφασικά εγκλείσματα (V+L), πλούσια στην αέρια φάση. Η αέρια φάση καταλαμβάνει περισσότερο από τον μισό όγκο του εγκλείσματος.

iv. Μονοφασικά εγκλείσματα στην αέρια (V) φάση. Αποτελούνται από χαμηλής πυκνότητας αέρια, συνήθως ένα μίγμα από CO₂, CH₄, H₂O, N₂.

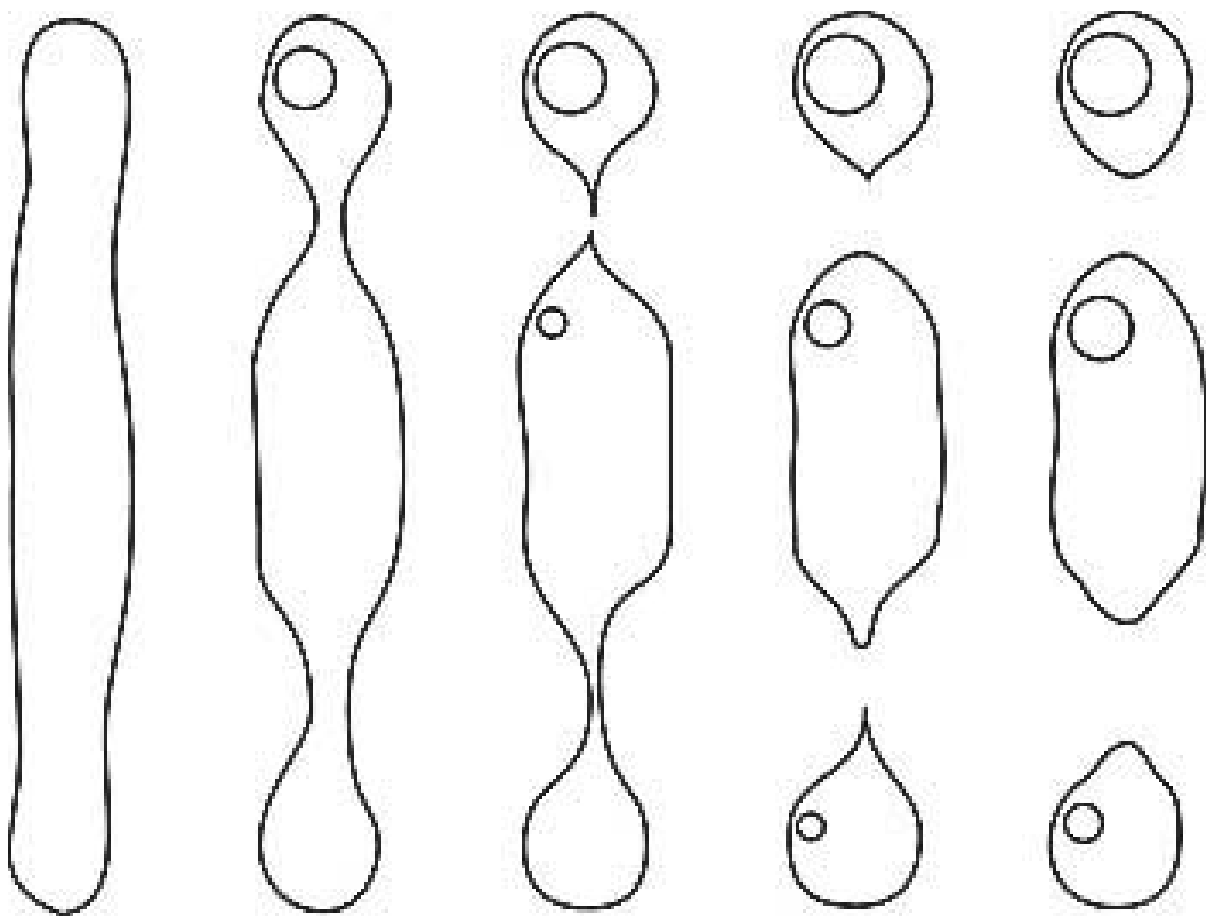
v. Πολυφασικά εγκλείσματα (S+L±V) που εκτός της υγρής και της αέριας φάσης, περιέχουν μία ή περισσότερες στερεές φάσεις, όπως αλίτης, συλβίτης, ανυδρίτης, ρομβικός ασβεστίτης/δολομίτης κ.α.

vi. Μη αναμιγνύμενα εγκλείσματα υγρής φάσης (L1+L2±V). Αποτελούνται συνήθως από την παρουσία δύο μη αναμιγνύμενων υγρών, εκ των οποίων συνήθως το ένα υδατικής (aqueous) σύστασης και το άλλο με σύσταση πλούσια σε CO₂. Τα εγκλείσματα εμφανίζονται με την υδατική φάση να περιβάλλει την υγρή, πλούσια σε CO₂, φάση, η οποία με τη σειρά της περικλείει μια φυσαλίδα της αέριας, πλούσιας σε CO₂, φάσης.

vii. Εγκλείσματα υαλώδη (glass melt inclusions). Εγκλείσματα παγιδευμένα απο πυρίτιο που τήκεται είτε από κρυσταλλικά εγκλείσματα όπως υποδεικνύεται παραπάνω ή υαλώδη εγκλείσματα που δημιουργήθηκαν λόγω της γρήγορης τήξης (συχνά εμφανίζονται σε φαινοκρύσταλλους ηφαιστειακών ή υποηφαιστειακών πετρωμάτων)

Όταν στα ορυκτά ξενιστές ασκούνται εξωτερικές τάσεις τα ρευστά εγκλείσματα επηρεάζονται και συχνά παραμορφώνονται. Στα μαλακά ορυκτά με τέλειο σχισμό το ρευστό διαρρέει (leaking). Επίσης παρατηρήθηκε ότι στην περίπτωση που το ορυκτό ξενιστής

ανακρυσταλλωθεί, τα ρευστά εγκλείσματα παραμορφώνονται και γίνονται επιμηκυσμένα και ακανόνιστα, και χωρίζονται σε επιμέρους μικρότερα εγκλείσματα (necking down) (Σχ. 2.3). Η πτώση της θερμοκρασίας οδηγεί τα αρχικά εγκλείσματα να αναπτύσσουν εξογκώματα που συνδέονται μεταξύ τους με λαιμούς. Στη συνέχεια με επιπλέον πτώση της θερμοκρασίας, αυτά αποχωρίζονται δημιουργώντας νέα εγκλείσματα που συμπεριφέρονται με τελείως διαφορετικό τρόπο από το αρχικό, αλλά και μεταξύ τους (Roedder 1984). Η μελέτη αυτών των εγκλεισμάτων δεν δύναται να εξηγήσει την αρχική σύσταση των ρευστών από τα οποία προήλθε η κρυστάλλωση των ορυκτών.



Σχήμα 2.3 Προβολή των διάφορων σταδίων διαδικασίας γένεσης επιμέρους μικρότερων εγκλεισμάτων (necking down) από ένα αρχικό ρευστό εγκλείσμα (Roedder 1984).

Στα ρευστά εγκλείσματα από χημική άποψη, κυρίως επικρατούν ιόντα Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cl^- , SO_4^{-2} , CO_3^{-2} , ενώ οι συνηθέστερες ενώσεις είναι: H_2 , O_2 , H_2O , CO_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_6 , NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 .

Η πιο κοινές φάσεις στα ρευστά εγκλείσματα σε θερμοκρασία δωματίου είναι η υγρή

και η αέρια, οι οποίες είναι και πιο εύκολο να αναγνωριστούν. Ωστόσο είναι πιθανόν να υπάρχουν και άλλες φάσεις οι οποίες εξαρτώνται από τις παραπάνω. Εξ' ορισμού τα «θυγατρικά ορυκτά» αποτελούν στερεές φάσεις μέσα στα εγκλείσματα που έχουν κρυσταλλωθεί μετά την παγίδευσή τους και σχηματίζονται όταν επέλθει κορεσμός κατά την ψύξη. Υπάρχει περίπτωση όμως να υπάρχουν στερεές φάσεις μέσα στα εγκλείσματα οι οποίες βρέθηκαν τυχαία και μπορεί να κρυσταλλώθηκαν πριν το σχηματισμό του ορυκτού ξενιστή και να παγιδεύτηκαν έπειτα στα εγκλείσματα. Αυτά χαρακτηρίζονται λοιπόν ως «αιχμάλωτα» ορυκτά (captive or captured).

Στην ουσία ο διαχωρισμός των «αιχμάλωτων» και των «θυγατρικών» ορυκτών μπορεί να αποδειχθεί δύσκολος. Ο τρόπος κατά τον οποίο διακρίνονται είναι η οπτική παρατήρηση και ο υπολογισμός της σταθερότητας του λόγου υγρής φάσης/στερεής φάσης. Στα «αιχμάλωτα» ορυκτά αυτός ο λόγος είναι συνήθως ασταθής. Εκτός από το λόγο που μεταβάλλεται στα «αιχμάλωτα» ορυκτά το μέγεθος τους συχνά είναι ανώμαλα μεγάλο σε σχέση με το ορυκτό ξενιστή υποδηλώνοντας ψευδείς μεγάλες διαλυτότητες σε ορυκτά που χαρακτηρίζονται για την χαμηλή τους διαλυτότητα (Shepherd et al. 1985).

Επειδή τα θυγατρικά ορυκτά κρυσταλλώνονται μετά την παγίδευσή τους, μπορούν να εξαχθούν σημαντικά συμπεράσματα για τη χημική σύσταση του αρχικού ρευστού (Roedder 1971, 1984). Συνήθως, βρίσκεται ένας, μόνο, κρύσταλλος θυγατρικού ορυκτού σε κάθε έγκλεισμα, ενώ τα μικρά εγκλείσματα δεν παρουσιάζουν θυγατρικά ορυκτά.

Τα πιο συνηθισμένα θυγατρικά ορυκτά είναι ο αλίτης (NaCl), ο συλβίτης (KCl), ο ασβεστίτης (CaCO_3), και ο ανυδρίτης (CaSO_4). Σπάνια εντοπίζονται άλλες ενώσεις, όπως σουλφίδια, θεικές, ανθρακικές και φθοριούχες ενώσεις (Roedder 1984). Αν κάποια θυγατρικά ορυκτά δεν διαλύονται κατά τη θέρμανση, σημαίνει ότι προήλθαν από αποχωρισμό (necking down) ή διαρροή (leaking) ή ότι το ορυκτό αποτελεί τυχαίο στερεό έγκλεισμα (accidental solid inclusions). Τα πιο συνηθισμένα «αιχμάλωτα» ορυκτά είναι ο αιματίτης, το ρουτίλιο, ο μοσχοβίτης και ο σιδηροπυρίτης.

2.2 Βασικές προϋποθέσεις για τη μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων

Στη μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων υπάρχουν κάποιες βασικές προϋποθέσεις οι οποίες θα πρέπει να λαμβάνονται υπό όψη, για να αποφεύγονται τα εσφαλμένα συμπεράσματα. Σύμφωνα με τους Roedder (1979, 1984), Hollister and Crawford (1981), Shepherd et al. (1985), Bodnar (2003), αυτές συνοψίζονται στις εξής:

- I. Τα εγκλείσματα θα πρέπει να είναι πρωτογενούς προέλευσης.
- II. Τα πρωτογενή εγκλείσματα αντιπροσωπεύουν τα ρευστά που υπήρχαν κατά την δημιουργία του κρυστάλλου.
- III. Τα εγκλείσματα συμπεριφέρονται ως κλειστά συστήματα, χωρίς να προστεθεί ή να αφαιρεθεί ύλη μετά την παγίδευσή τους.
- IV. Κατά τη παγίδευση του εγκλείσματος αντιπροσωπεύεται η ολική σύσταση του ρευστού, όταν πρόκειται για ένα ομογενές σύστημα.
- V. Η σύσταση και η πυκνότητα του διαλύματος παραμένει σταθερή μετά το σχηματισμό του εγκλείσματος.
- VI. Τα εγκλείσματα που μελετούνται δεν πρέπει να έχουν υποστεί διαρροή (leaking) ή καταστροφή (decrepitation).

2.3 Βασικές αρχές χρήσης της μεθόδου μικροθερμομετρίας

Με την μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων δύναται να απαντηθούν πληροφορίες σχετικά με τις συνθήκες θερμοκρασίας (T) και πίεσης (P) που επικρατούσαν κατά την στιγμή της παγίδευσής τους, όπως επίσης η πυκνότητα (ρ) και η σύστασή (X) τους (Roedder 1984). Οι παράμετροι που μπορούν να υπολογιστούν είναι:

- I. Η χαμηλότερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης του ορυκτού ξενιστή.
- II. Η αλατότητα του ρευστού, δηλαδή η % περιεκτικότητα διαλυμένων αλάτων και η σύστασή τους (συνήθως εκφράζεται σε % κατά βάρος ισοδύναμης ποσότητας NaCl).
- III. Η χημική σύσταση των διαλυμένων αερίων (CO_2 , CH_4 , N_2).
- IV. Η πυκνότητα του ρευστού.
- V. Η κατάσταση του ρευστού.
- VI. Η πίεση.

Οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας κατά τον σχηματισμό των ρευστών εγκλεισμάτων μπορούν να διερευνηθούν στο εργαστήριο ακλουθώντας την αντίστροφη πορεία και τα αποτελέσματα των μετρήσεων να χρησιμοποιηθούν, με βάση τα πειραματικά δεδομένα, για την ερμηνεία γεωλογικών προβλημάτων (Shepherd et al. 1985). Η μικροθερμομετρία βασίζεται στην παρατήρηση της μεταβολής των φάσεων τους κατά τη θέρμανση (heating) και την ψύξη τους (cooling).

Με τη θέρμανση των εγκλεισμάτων επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας

ομογενοποίησης (Th), δηλαδή την θερμοκρασία παγίδευσης του εγκλείσματος, και κατά συνέπεια σχηματισμού του ορυκτού ξενιστή, όπου αποτελείται από μία φάση, την υγρή (liquid) ή την αέρια (vapor).

Κατά την ψύξη των ρευστών εγκλεισμάτων προσδιορίζεται η σύσταση και η αλατότητα των ρευστών. Αυτό γίνεται, εξαιτίας του ότι η ταπείνωση του σημείου ψύξης του νερού εξαρτάται από την περιεκτικότητα του διαλύματος σε άλατα. Έτσι, με αναθέρμανση του ήδη παγωμένου εγκλείσματος προσδιορίζεται η θερμοκρασία τήξης (T_m), η οποία, βάσει πειραματικών δεδομένων, οδηγεί στον προσδιορισμό της αλατότητας του εγκλείσματος, που εκφράζεται σε % κ.β. ισοδύν. NaCl.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Σύμφωνα με τις αρχές της μικροθερμομετρίας, οι συνθήκες P-T κατά το σχηματισμό ενός ρευστού εγκλείσματος μπορούν να προσδιοριστούν επαναλαμβάνοντας αντιστρόφως την πορεία δημιουργίας του στο εργαστήριο. Για την ερμηνεία των μετρήσεων χρησιμοποιούνται πειραματικά δεδομένα των ρευστών που αφορούν στις συνθήκες P-V-T-X. Η μικροθερμομετρία αποτελεί την πιο διαδεδομένη τεχνική για την ανάλυση των ρευστών εγκλεισμάτων. Αυτό επειδή βασίζεται στην προσεκτική παρατήρηση της μεταβολής των φάσεων κατά τη διάρκεια της θέρμανσης (heating) και ψύξης (freezing) των ρευστών εγκλεισμάτων στο εργαστήριο.

Θέρμανση

Με τη θέρμανση γίνεται ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας ομογενοποίησης (T_h), μετράται δηλαδή η θερμοκρασία στην οποία το έγκλεισμα αποτελείται από μία μόνο φάση, την υγρή (L) ή την αέρια (V). Η θερμοκρασία ομογενοποίησης (T_h) λαμβάνεται από τη θερμομετρική ανάλυση και αποτελεί τη χαμηλότερη τιμή της θερμοκρασίας που επικρατούσε κατά το σχηματισμό του ορυκτού μέσα στο οποίο φιλοξενείται το έγκλεισμα. Για να προσδιοριστεί η θερμοκρασία παγίδευσης (T_t) του ρευστού εγκλείσματος θα πρέπει να υπολογιστεί η διόρθωση πίεσης (pressure correction), η οποία πρέπει να προστεθεί στη θερμοκρασία ομογενοποίησης (T_h). Το μέγεθος της διόρθωσης πίεσης εξαρτάται από την πυκνότητα και τη σύστασή του διαλύματος (Roedder 1977).

Όσα εγκλείσματα που περιέχουν μόνο H_2O ομογενοποιούνται σε θερμοκρασίες περίπου $374^{\circ}C$ που είναι το κρίσιμο σημείο του καθαρού νερού. Όταν τα εγκλείσματα ομογενοποιούνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, σημαίνει την ύπαρξη συγκεντρώσεων αλάτων στο διάλυμα, όπως NaCl στο σύστημα $H_2O-NaCl$ (Roedder 1984). Εξαίρεση αποτελούν τα εγκλείσματα στο σύστημα H_2O-CO_2 , στα οποία η θερμοκρασία ομογενοποίησης (T_h) αντιστοιχεί στη θερμοκρασία κατά την οποία το υγρό CO_2 και η υγρή υδάτινη φάση αναμιγνύονται. Επιπλέον, στις περιπτώσεις που στα εγκλείσματα φιλοξενούνται θυγατρικά ορυκτά, γίνονται μετρήσεις και της θερμοκρασίας που διαλύεται η στερεά φάση (T_s). Η θερμοκρασία αυτή δίνει πληροφορίες για τη χημική σύσταση του ρευστού (Roedder 1981).

Ψύξη

Κατά την ψύξη ενός εγκλείσματος καθίσταται δυνατή η παρατήρηση για τις μεταβολές των φάσεων σε θερμοκρασίες κάτω από τη θερμοκρασία δωματίου (room temperature). Οι μελέτες με την ψύξη ενός εγκλείσματος είναι οι καλύτερες και οι πιο συνηθισμένες για τη διαπίστωση της σύστασης των ρευστών και της μέτρησης της αλατότητας τους, λόγω του ότι η ταπείνωσή του σημείου ψύξης του νερού είναι ανάλογη με το ποσό του άλατος στο διάλυμα. Αυτό επιτυγχάνεται με τη μέτρηση της θερμοκρασίας τήξης (T_m) του πάγου με την αναθέρμανση του παγωμένου εγκλείσματος. Η αλατότητα ενός ρευστού εγκλείσματος δίνεται με τη μορφή %κβ ισοδύναμου NaCl, επειδή διαλύματα που να περιέχουν κυρίως CaCl_2 , MgCl_2 , KCl είναι σπάνια (Shepherd et al. 1985).

Η μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων έγινε στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, 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) τύπου Leitz L50. Η εγκατάσταση της παραπάνω μονάδας έγινε για τη θερμομετρική μελέτη στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. 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 $0,1^\circ\text{C}$, 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, έγινε στάθμιση της θερμαινόμενης τράπεζας κατά τακτά χρονικά διαστήματα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν 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 $0,0^\circ\text{C}$, 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) $+398^\circ\text{C}$. Η διαδικασία στάθμισης της συσκευής Linkam THM 600 περιγράφεται από τους MacDonald and Spooner (1981), η οποία ακολουθήθηκε και στη δική μας περίπτωση.

Για την κρυοσκοπική μελέτη του δείγματος η ψύξη επιτυγχάνεται με την κυκλοφορία αέριου N_2 , το οποίο προηγουμένως έχει ψυχθεί. Η ψύξη του αέριου N_2 γίνεται με τη διέλευσή του μέσα από μία χάλκινη σπείρα που είναι βυθισμένη σε μία ειδικά κατασκευασμένη φιάλη Dewars (Dewars flask) που περιέχει υγρό N_2 . Συνολικά κατασκευάστηκαν 9 διπλά στιλβωμένες τομές από ανθρακικά υλικά στο Πανεπιστήμιο του

Αμβούργου, πάχους 200 έως 500μm, από τα σπήλαια Γιοβάννη Λάκκος, Μαρώνειας, Βάραθρο Περιστεριώνα. Τα ρευστά εγκλείσματα που κρίθηκαν κατάλληλα για μικροθερμομετρική ανάλυση, μελετήθηκαν αρχικά με μικρές μεγεθύνσεις, ώστε να προσδιοριστεί η κατανομή τους στο χώρο και η χρονική σχέση μεταξύ τους. Στη συνέχεια με μεγάλες μεγεθύνσεις προσδιορίστηκαν τα χαρακτηριστικά τους γνωρίσματα, όπως σχήμα, μέγεθος καθώς και οι φάσεις που περιέχουν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Αποτελέσματα ρευστών εγκλεισμάτων

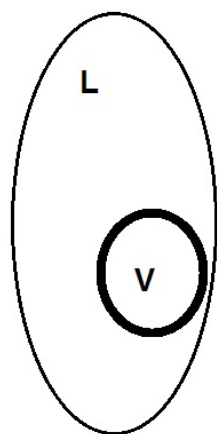
Όπως αναφέρθηκε ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση των συνθηκών σχηματισμού υπογενών σπηλαίων της Β. Ελλάδας με τη μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων. Για τη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκαν 9 διπλά στιλβωμένες τομές πάχους 200 έως 500 μm , έξι από το σπήλαιο Μαρώνειας στο νομό Ροδόπης, δύο από το σπήλαιο Γιοβάννη Λάκκος στη Φωλιά Καβάλας και μία από το Βάραθρο Περιστερώνα στο Κοκκινόχωμα Καβάλας. Τα δείγματα επιλέχτηκαν από διάφορα τμήματα των σπηλαίων όπως από σταλαγμίτες ή από κρυστάλλους ασβεστίτη για να δημιουργηθεί μια ευρύτερη εικόνα για τις συνθήκες σχηματισμού τους.

Συνολικά, μελετήθηκαν πάνω από 314 ρευστά εγκλείσματα, τα οποία πληρούν τις προϋποθέσεις που παραθέτει ο Roedder (1984) για μικροθερμομετρική ανάλυση. Τα πρωτογενή ρευστά στα δείγματα αυτά ήταν άφθονα και σε πολύ μικρή απόσταση μεταξύ τους, κι επίσης εμφανίζονταν σε ομάδες μεταξύ τους με παρόμοιες θερμοκρασίες (Fluid Inclusion Assemblage, FIAs).

Εκτός από τα πρωτογενή, εντοπίστηκαν και εγκλείσματα τα οποία χαρακτηρίζονται σαν δευτερογενή, δηλαδή με μικρό μέγεθος και πεπλατυσμένο σχήμα που συχνά αναπτύσσονται κατά μήκος επουλωμένων διαρρήξεων (healed fractures). Επίσης παρατηρήθηκαν εγκλείσματα με φαινόμενα αποχωρισμού (necking down) και διαφυγής (leaking). Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε ώστε να αποφευχθούν οι μετρήσεις στα εγκλείσματα αυτά, αφού τα αποτελέσματα δεν ανταποκρίνονται στις αρχικές συνθήκες σχηματισμού των σπηλαίων.

Σε κάποιες περιπτώσεις, κατά τη διάρκεια της θέρμανσης των ρευστών εγκλεισμάτων στο εργαστήριο, παρατηρήθηκε το φαινόμενο της καταστροφής (decrepitation). Η καταστροφή αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι η εσωτερική πίεση του εγκλείσματος είναι μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής πίεσης ($P_{\text{εσωτερική}} > P_{\text{ατμοσφαιρική}}$), με αποτέλεσμα την απότομη έκρηξη του εγκλείσματος.

Η διαδικασία της κρυσκοπικής ανάλυσης για να διαπιστωθούν οι θερμοκρασίες τήξης και να υπολογιστούν έτσι οι αλατότητες έγινε σε εγκλείσματα που ήταν περισσότερο κατάλληλα για οπτική εξέταση, όπως για παράδειγμα μέγεθος μεγαλύτερο από 10 μm . 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 στην περιοχή μελέτης έναν τύπο ρευστών εγκλεισμάτων πλούσιο στην υγρή φάση με μία αέρια φυσαλίδα που δεν ξεπερνάει το 20% του συνολικού όγκου του εγκλείσματος (Σχ. 4.1).



Τύπος 1

Σχ. 4.1 Ο τύπος των ρευστών εγκλεισμάτων που εντοπίζονται στα δείγματα της Μαρόνειας, Γιοβάννη Λάκκο, Βάραθρο Περιστερώνα (L =υγρή φάση, V =αέρια φάση) Ρευστά εγκλείσματα πλούσια στην υγρή φάση με μία αέρια φυσαλίδα που δεν ξεπερνάει το 20% του συνολικού όγκου του εγκλείσματος.

4.2 Αποτελέσματα της μελέτης ρευστών εγκλεισμάτων στο σπήλαιο Μαρόνειας

Τα εγκλείσματα του τύπου αυτού είναι διφασικά και περιέχουν μία υγρή (L) υδάτινη φάση και μία αέρια φάση (V) με μορφή φυσαλίδας που ο όγκος τους δεν ξεπερνά το 20% του εγκλείσματος (Σχ. 4.2, 4.3, 4.4). Το μέγεθος τους κυμαίνεται από 11 έως 450 μm .

Το σχήμα και η μορφή των ρευστών εγκλεισμάτων στο δείγμα M3 που προέρχεται από κρύσταλλο ασβεστίτη μοιάζει με ακροφύσιο. Ανάλογα με την τομή, όταν αυτή είναι κάθετη στον κύριο άξονα του εγκλείσματος αυτό εμφανίζεται με σχήμα κυκλικό και με ομόκεντρους κύκλους, ενώ όταν η τομή είναι παράλληλη στον κύριο άξονα το σχήμα μοιάζει με «δάκρυ» ή «ακροφύσιο».

Από τις μετρήσεις που έγιναν στα δείγματα από το σπήλαιο της Μαρόνειας προέκυψαν το ιστόγραμμα που δείχνει τις θερμοκρασίες ομογενοποίησης (T_h) και το διάγραμμα συσχέτισης θερμοκρασιών ομογενοποίησης T_h °C σε σχέση με το ποσοστό αλατότητας wt% NaCl (Σχ. 4.5 και 4.6).

Για τα δείγματα της Μαρόνειας συνολικά έγιναν 174 μικροθερμομετρικές αναλύσεις, από τις οποίες προέκυψε ότι τα ρευστά εγκλείσματα ομογενοποιούνται στην υγρή φάση και οι θερμοκρασίες (T_h) κυμαίνονται από 93 έως 199 °C (Πίν. 4.1). Από το ιστόγραμμα παρατηρούνται δύο κύρια τμήματα των μετρήσεων σε εύρη θερμοκρασιών μεταξύ 90-110°C και 140-160 °C με δύο μέγιστες συχνότητες στους 100°C και στους 140°C (Σχ. 4.5).

Κατά την κρυοσκοπική μελέτη διαπιστώθηκε ότι οι αρχικές θερμοκρασίες τήξης του πάγου ή ευτηκτικές θερμοκρασίες (Te) είναι περίπου -20,0 έως -21,4°C, κάτι που δείχνει ότι το NaCl είναι το κύριο συστατικό του διαλύματος και οι παραπάνω θερμοκρασίες αντιστοιχούν σύμφωνα με τους Shepherd et al. (1985) στο ευτηκτικό σημείο του συστήματος H₂O-NaCl.



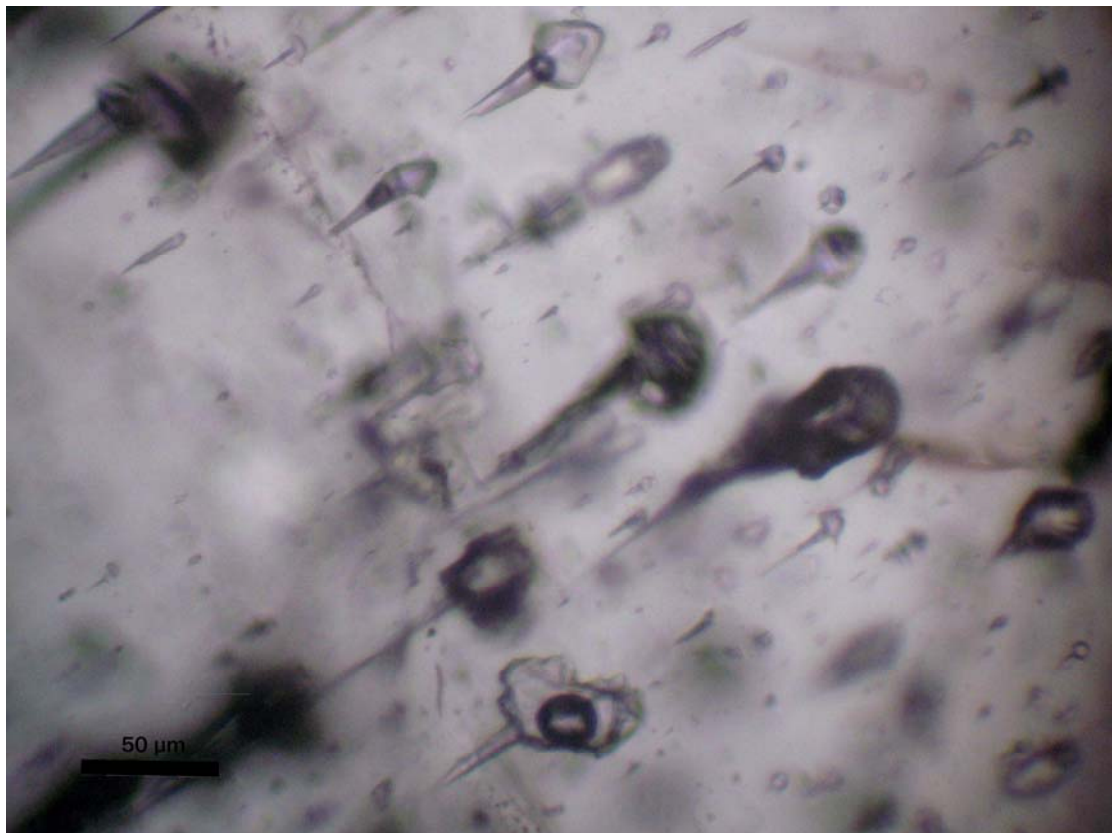
Σχήμα 4.2 Φωτογραφία ρευστών εγκλεισμάτων από ασβεστίτη στο σπήλαιο Μαρώνειας. Δείγμα M3.

Κατά την κρυοσκοπική μελέτη διαπιστώθηκε ότι οι αρχικές θερμοκρασίες τήξης του πάγου ή ευτηκτικές θερμοκρασίες (Te) είναι περίπου -20,0 έως -21,4°C, κάτι που δείχνει ότι το NaCl είναι το κύριο συστατικό του διαλύματος και οι παραπάνω θερμοκρασίες αντιστοιχούν σύμφωνα με τους Shepherd et al. (1985) στο ευτηκτικό σημείο του συστήματος H₂O-NaCl.

Άλλα άλατα, όπως MgCl₂ και CaCl₂, δεν συμμετέχουν στο διάλυμα αφού τα ευτηκτικά σημεία στα συστήματα H₂O-MgCl₂ και H₂O-CaCl₂, είναι αντίστοιχα -33,6 και -49,8°C. Επίσης, δεν είναι δυνατό να υπολογιστεί αν το KCl συμμετέχει σε μικρά ποσοστά στο διάλυμα, αφού η ευτηκτική θερμοκρασία Te στο σύστημα H₂O-NaCl-KCl είναι -23,5°C, σχεδόν παρόμοια με αυτή στο σύστημα H₂O-NaCl (-21,2°C), σύμφωνα με τους Shepherd et al. (1985).



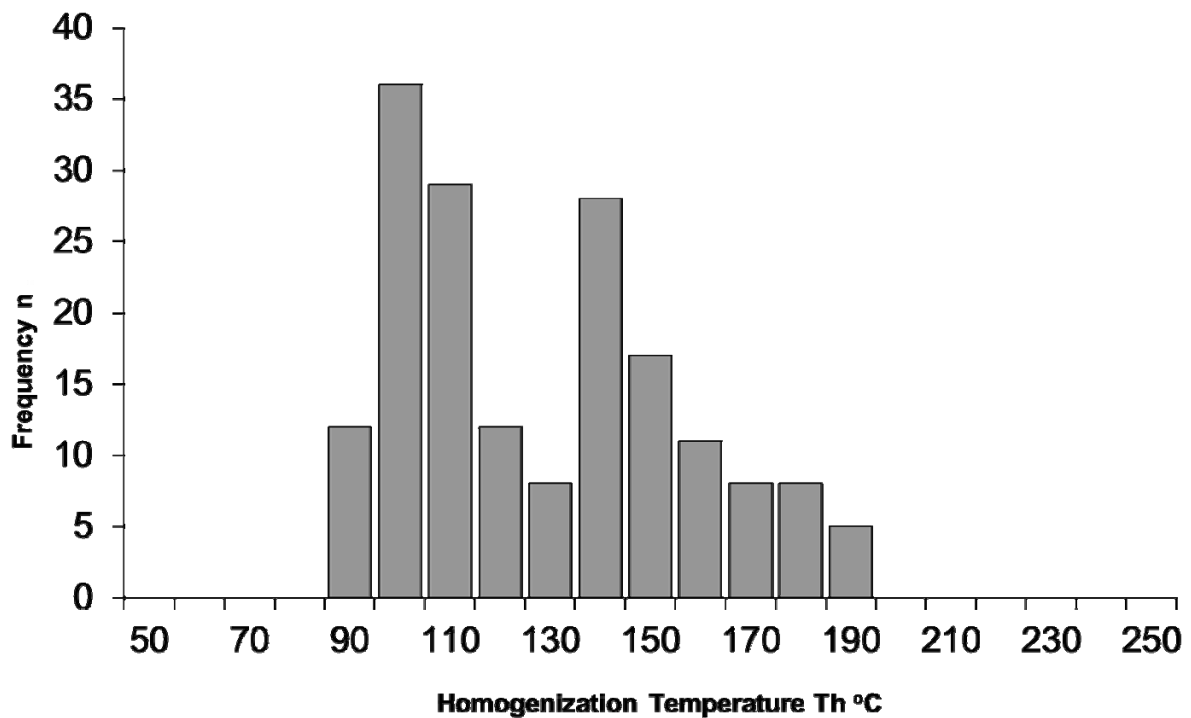
Σχήμα 4.3 Φωτογραφία ρευστών εγκλεισμάτων από ασβεστίτη στο σπήλαιο Μαρώνειας. Δείγμα M3.



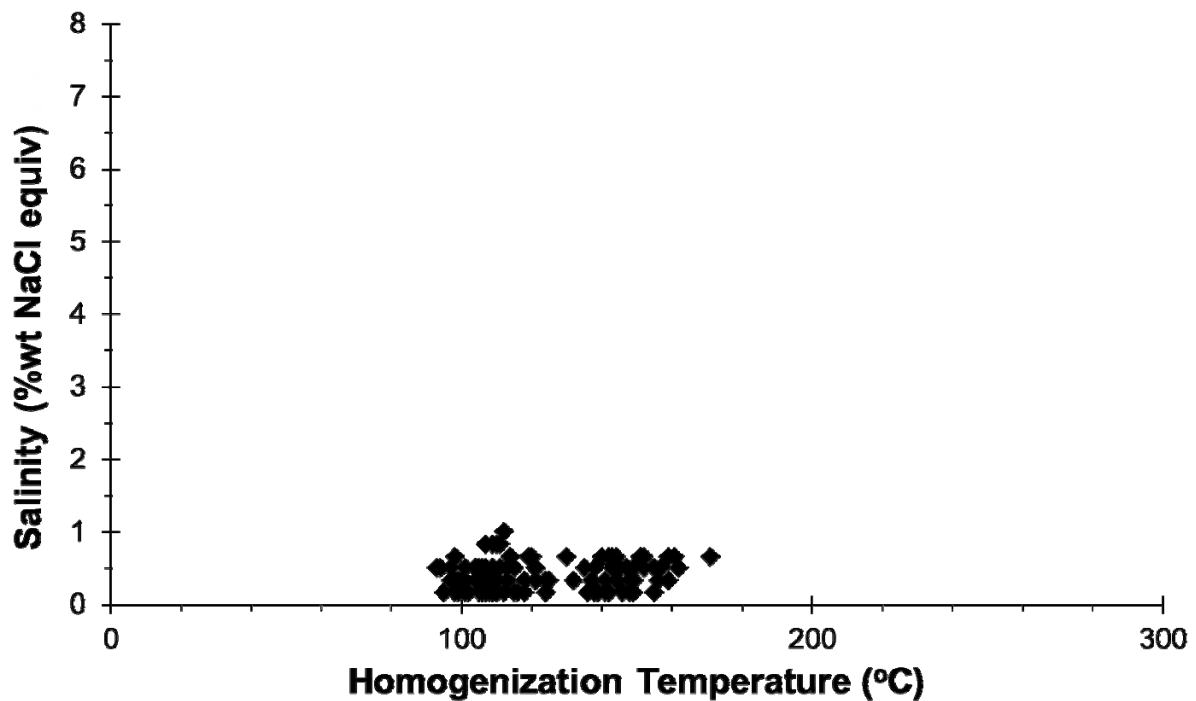
Σχήμα 4.4 Φωτογραφία ρευστών εγκλεισμάτων από ασβεστίτη στο σπήλαιο Μαρώνειας. Δείγμα M3.

Πίνακας 4.1 Κατανομή των θερμοκρασιών ομογενοποίησης και των αλατοτήτων των ρευστών εγκλείσμάτων σ το σπήλαιο της Μαρώνειας (Vaxevanopoulos and Melfos 2010, παρούσα μελέτη).

Δείγμα	Ορυκτό	Θερμοκρασία ομογενοποίησης (Th °C)		Αλατότητα (% κβ ισοδ. NaCl)		Παρατηρήσεις
		Εύρος	Μέσος Όρος	Εύρος	Μέσος Όρος	
MrCv1	Ασβεσίτης	104-114	109	0,17-1,00	0,48	Πολύ λίγα ρευστά εγκλείσματα. Μόνο σε μια θέση βρέθηκαν μεγάλα ρευστά εγκλείσματα
MrCv3	Ασβεσίτης	103-153	118	-	-	Leaking και πολλά necking down, πολλά δευτερογενή ρευστά εγκλείσματα.
MrCv3a	Ασβεσίτης	93-148	113	0,17-0,66	0,35	Πολλά κενά ρευστά εγκλείσματα, σε μια θέση Th > 200 °C (έντονο το φαινόμενο leaking)
MrCv4a	Ασβεσίτης	95-159	129	0,17-0,66	0,40	Πολλά necking-down και δευτερογενή ρευστά εγκλείσματα
MrCv4b	Ασβεσίτης	99-192	135	0,17-0,66	0,41	Λίγα ρευστά εγκλείσματα κατάλληλα για μικροθερμομετρία
M3	Κρύσταλλοι Ασβεσίτη	101-199	163	0,17-0,66	0,41	Ακροφύσια μορφή ρευστών εγκλεισμάτων. Ανάλογα με την τομή εμφανίζονται ως κυκλικά αλλά με ομόκεντρους κύκλους στην εικόνα, όταν η τομή είναι κάθετη στον κύριο άξονα ή επιμήκη αν είναι παράλληλη. Μικρή συχνότητα εμφάνισης.



Σχήμα 4.5 Ιστόγραμμα που δείχνει τις θερμοκρασίες ομογενοποίησης (T_h) των ρευστών εγκλεισμάτων στο σπήλαιο της Μαρόνειας. n : ο αριθμός των μετρήσεων (Vaxevanopoulos and Melfos 2011, παρούσα μελέτη).



Σχήμα 4.6 Διάγραμμα συσχέτισης θερμοκρασιών ομογενοποίησης T_h °C σε σχέση με το ποσοστό αλατότητας wt% NaCl για το σπήλαιο της Μαρόνειας (Vaxevanopoulos and Melfos 2011, παρούσα μελέτη).

Οι θερμοκρασίες τήξης του πάγου (T_m) που κυμαίνονται από $-0,6$ έως $-0,1^\circ\text{C}$, δείχνουν χαμηλή αλατότητα, $0,17$ έως $1,00$ % κβ ισοδ. NaCl (Σχ. 4.6) στο σύστημα $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, σύμφωνα με τους Potter et al. (1978), Roedder (1984), Shepherd et al. (1985).

4.3 Αποτελέσματα της μελέτης ρευστών εγκλεισμάτων στο σπήλαιο Βάραθρο Περιστερώνα

Τα εγκλείσματα του τύπου αυτού είναι διφασικά και περιέχουν μία υγρή (L) υδάτινη φάση και μία αέρια φάση (V) με μορφή φυσαλίδας που ο όγκος τους δεν ξεπερνά το 20% του εγκλείσματος (Σχ. 4.7, 4.8). Το μέγεθος τους κυμαίνεται από 9 έως $66\ \mu\text{m}$.

Από τις μετρήσεις που έγιναν στα δείγματα από το σπήλαιο Βάραθρο Περιστερώνα στο Κοκκινόχωμα Καβάλας προέκυψε το ιστόγραμμα που δείχνει τις θερμοκρασίες ομογενοποίησης (T_h) και το διάγραμμα συσχέτισης θερμοκρασιών ομογενοποίησης T_h $^\circ\text{C}$ σε σχέση με το ποσοστό αλατότητας wt% NaCl (Σχ.4.9 και 4.10).

Για τα δείγματα του Βάραθρου Περιστερώνα συνολικά έγιναν 43 μικροθερμομετρικές αναλύσεις, από τις οποίες προέκυψε ότι τα ρευστά εγκλείσματα ομογενοποιούνται στην υγρή φάση και οι θερμοκρασίες (T_h) κυμαίνονται από 116 έως 347°C (Πίν. 4.2). Από το ιστόγραμμα παρατηρείται ότι οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης κυμαίνονται μεταξύ $116-347^\circ\text{C}$ με το μεγαλύτερο αριθμό να συγκεντρώνεται από 240 έως 300°C και μία μέγιστη συχνότητα στους 290°C (Σχ. 4. 9).

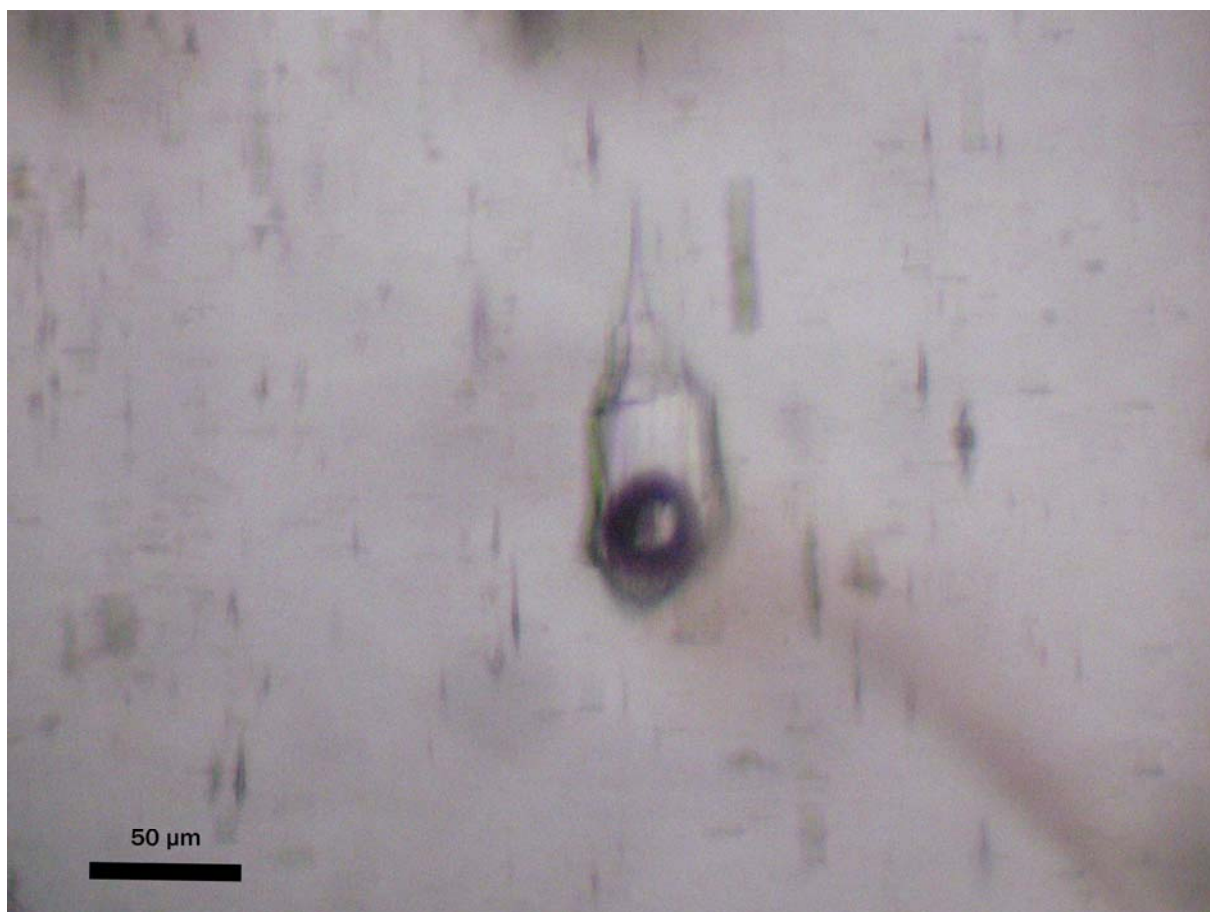
Κατά την κρυοσκοπική μελέτη διαπιστώθηκε ότι οι αρχικές θερμοκρασίες τήξης του πάγου ή ευτηκτικές θερμοκρασίες (T_e) είναι περίπου $-22,9$ έως $-21,5^\circ\text{C}$, κάτι που δείχνει ότι το NaCl είναι το κύριο συστατικό του διαλύματος και οι παραπάνω θερμοκρασίες αντιστοιχούν σύμφωνα με τους Shepherd et al. (1985) στο ευτηκτικό σημείο του συστήματος $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$. Άλλα άλατα, όπως MgCl_2 και CaCl_2 , δεν συμμετέχουν στο διάλυμα αφού τα ευτηκτικά σημεία στα συστήματα $\text{H}_2\text{O}-\text{MgCl}_2$ και $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$, είναι αντίστοιχα $-33,6$ και $-49,8^\circ\text{C}$.

Επίσης, δεν είναι δυνατό να υπολογιστεί αν το KCl συμμετέχει σε μικρά ποσοστά στο διάλυμα, αφού η ευτηκτική θερμοκρασία T_e στο σύστημα $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ είναι $-23,5^\circ\text{C}$, παρόμοια με αυτή στο σύστημα $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ ($-21,2^\circ\text{C}$), σύμφωνα με τους Shepherd et al. (1985).

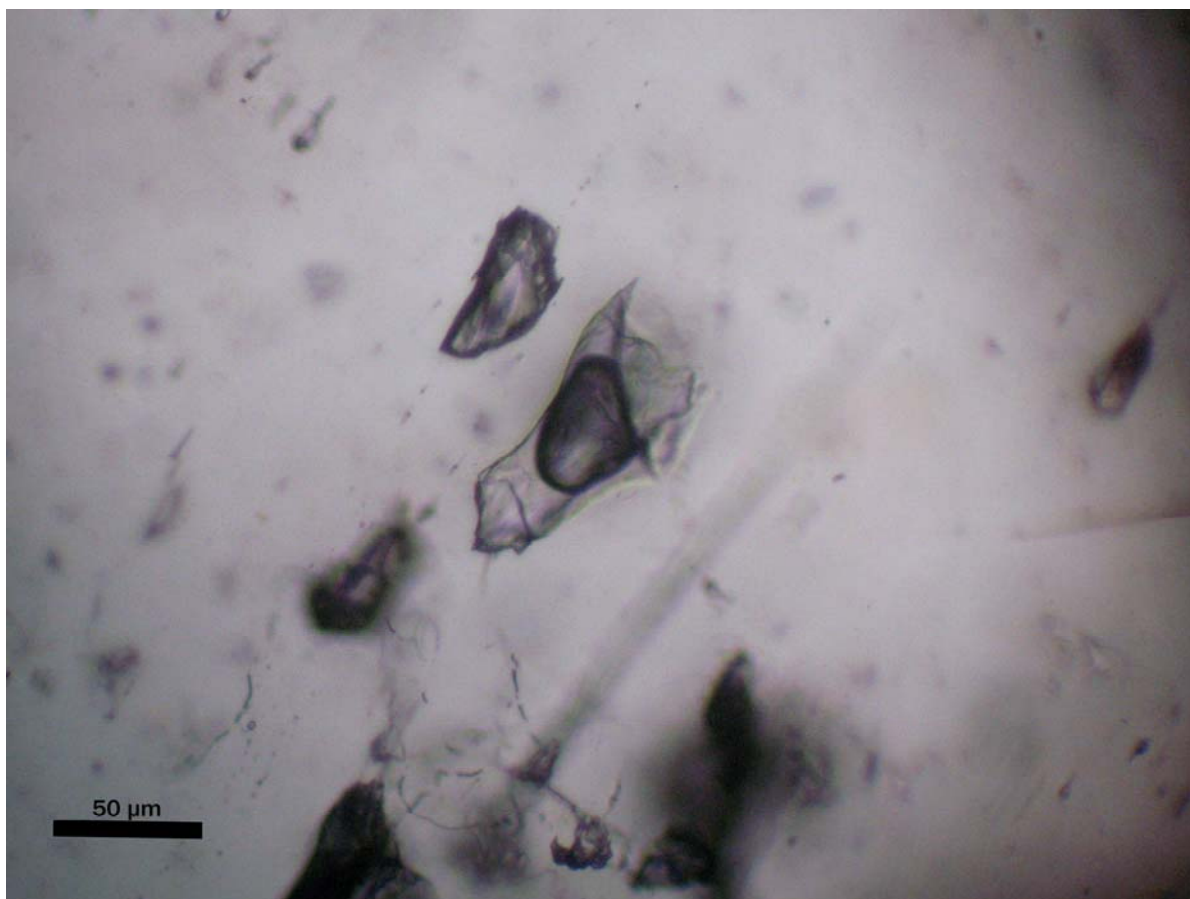
Οι θερμοκρασίες τήξης του πάγου (T_m) που κυμαίνονται από $-0,3$ έως $-0,1^\circ\text{C}$, δείχνουν χαμηλή αλατότητα, $0,17$ έως $0,50$ % κβ ισοδ. NaCl (Σχ.4.10) στο σύστημα $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, σύμφωνα με τους Potter et al. (1978), Roedder (1984), Shepherd et al. (1985).

Πίνακας 4.2 Κατανομή των θερμοκρασιών ομογενοποίησης και των αλατοτήτων των ρευστών εγκλεισμάτων από το σπήλαιο Βάραθρο Περιστερώνα στο Κοκκινόχωμα Καβάλας.

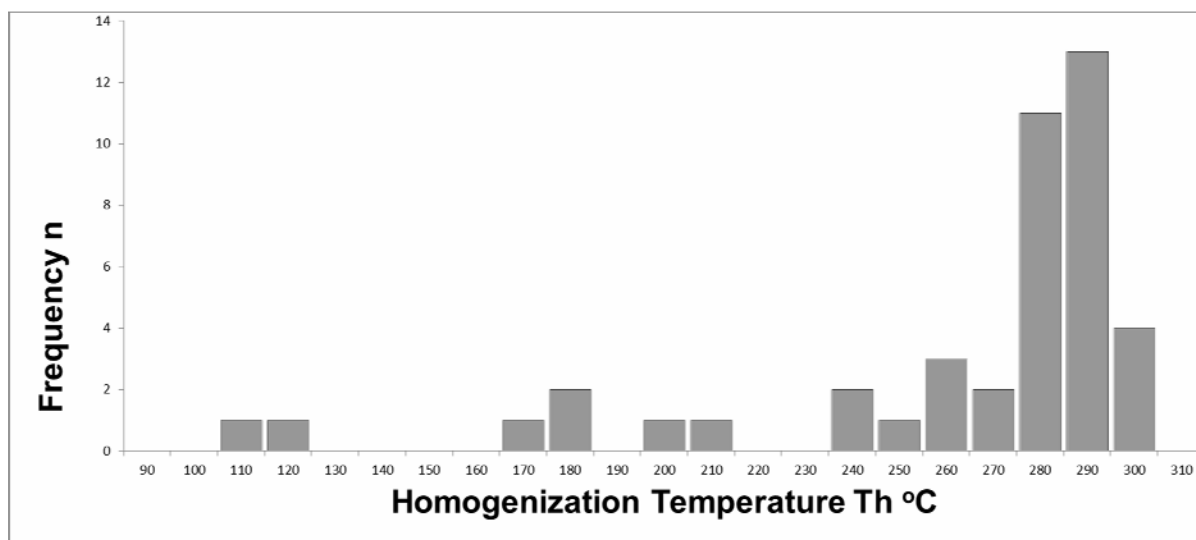
Δείγμα	Ορυκτό	Θερμοκρασία ομογενοποίησης (Th °C)		Αλατότητα (% κβ ισοδ. NaCl)		Παρατηρήσεις
		Εύρος	Μέσος Όρος	Εύρος	Μέσος Όρος	
K1	Ασβεστίτης	116-347	273	0,17-0,50	0,27	Πολλά leaking



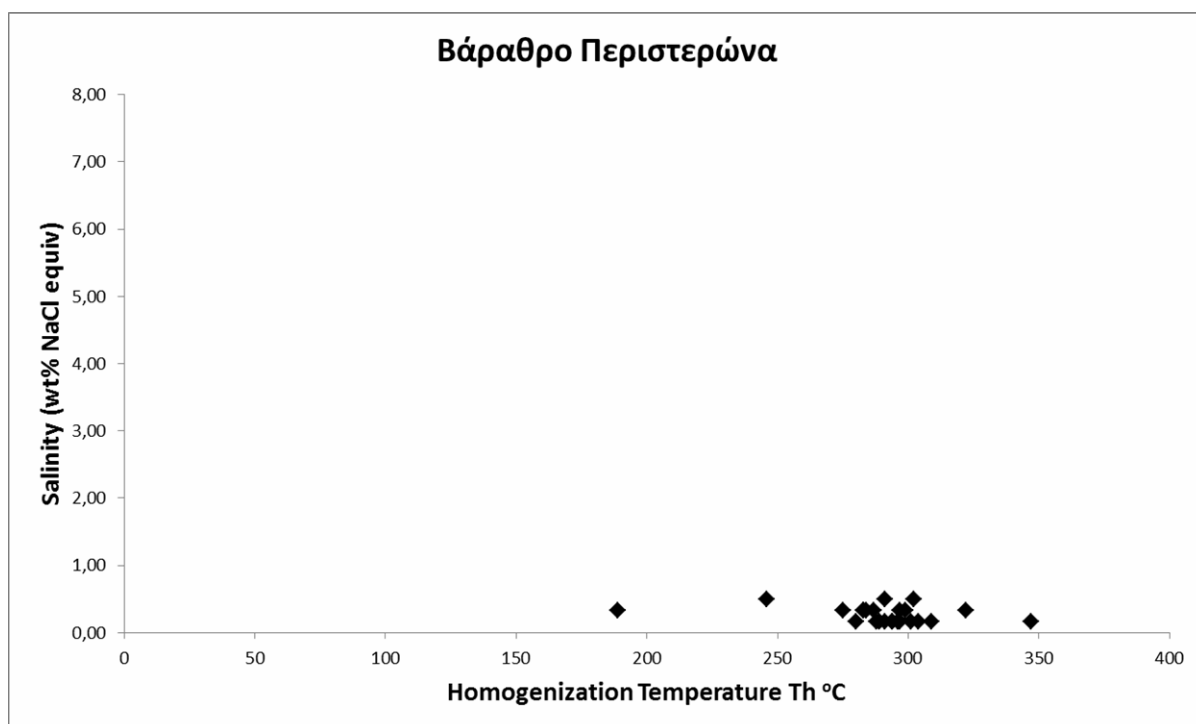
Σχήμα 4.7 Φωτογραφία ρευστών εγκλεισμάτων από ασβεστίτη στο σπήλαιο Βάραθρο Περιστερώνα. Δείγμα K1.



Σχήμα 4.8 Φωτογραφία ρευστών εγκλεισμάτων από ασβεστίτη στο σπήλαιο Βάραθρο Περιστερώνα. Δείγμα ΚΙ.



Σχήμα 4.9 Ιστόγραμμα που δείχνει τις θερμοκρασίες ομογενοποίησης (T_h) των ρευστών εγκλεισμάτων στο σπήλαιο Βάραθρο Περιστερώνα. n: ο αριθμός των μετρήσεων.



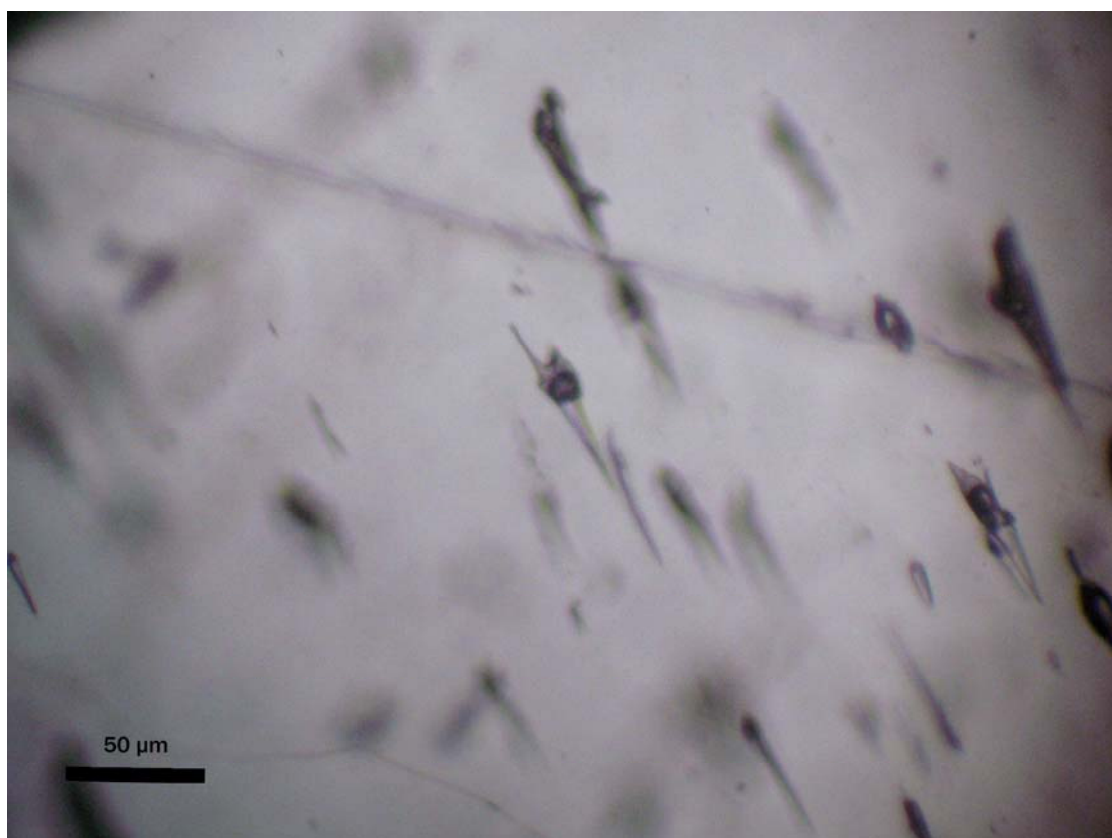
Σχήμα 4.10 Διάγραμμα συσχέτισης θερμοκρασιών ομογενοποίησης Th °C σε σχέση με το ποσοστό αλατότητας wt% NaCl για τα ρευστά εγκλείσματα από το σπήλαιο Βάραθρο Περιστερώνα.

4.4 Αποτελέσματα της μελέτης ρευστών εγκλεισμάτων στο σπήλαιο Γιοβάννη Λάκκος

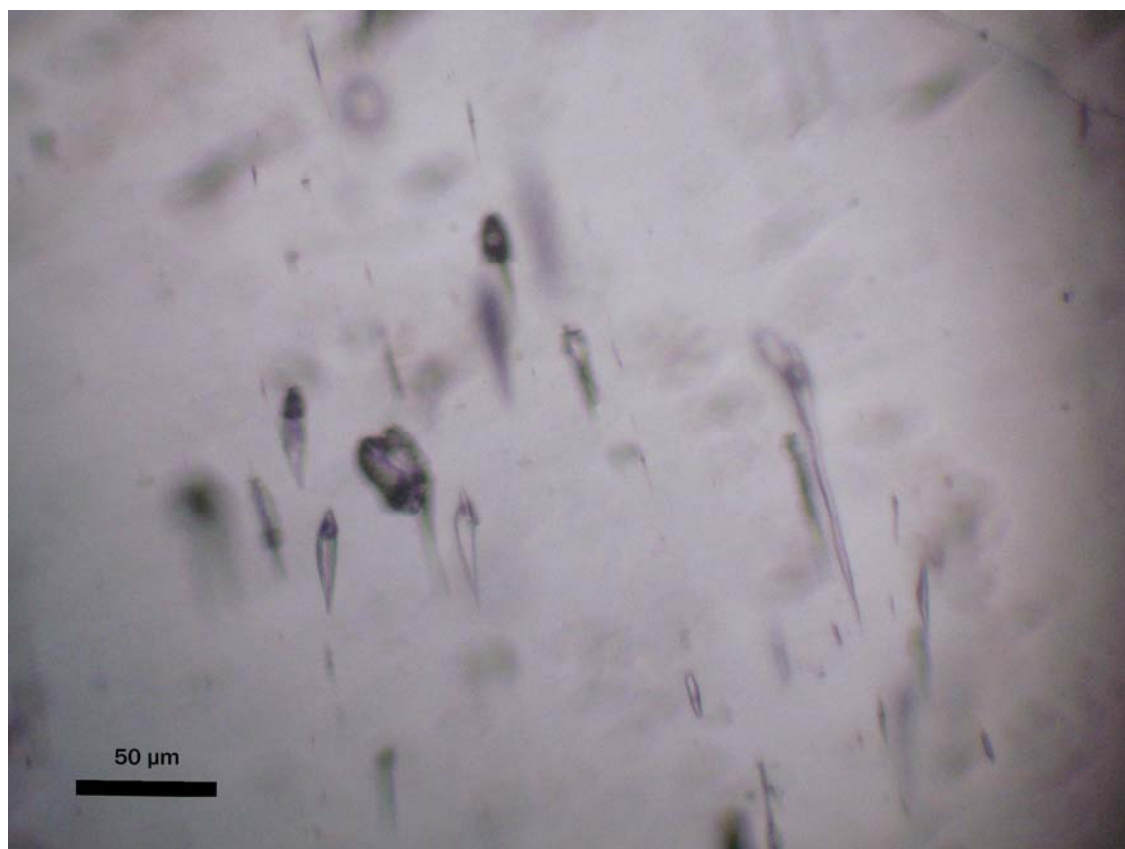
Τα εγκλείσματα του τύπου αυτού είναι διφασικά και περιέχουν μία υγρή (L) υδάτινη φάση και μία αέρια φάση (V) με μορφή φυσαλίδας που ο όγκος τους δεν ξεπερνά το 20% του εγκλείσματος (Σχ. 4.11, 4.12). Το μέγεθος τους κυμαίνεται από 9 έως 66 μm .

Από τις μετρήσεις που έγιναν στα δείγματα από το σπήλαιο Γιοβάννη Λάκκος στη Φωλιά Καβάλας προέκυψαν το ιστόγραμμα που δείχνει τις θερμοκρασίες ομογενοποίησης (Th) και το διάγραμμα συσχέτισης θερμοκρασιών ομογενοποίησης Th °C σε σχέση με το ποσοστό αλατότητας wt% NaCl (Σχ.4.13 και 4.14).

Για τα δείγματα του σπηλαιού Γιοβάννη Λάκκος συνολικά έγιναν 77 μικροθερμομετρικές αναλύσεις, από τις οποίες προέκυψε ότι τα ρευστά εγκλείσματα ομογενοποιούνται στην υγρή φάση και οι θερμοκρασίες (Th) κυμαίνονται από 112 έως 335°C (Πίν. 4.3). Από το ιστόγραμμα παρατηρούνται ένα κύριο τμήμα μετρήσεων σε εύρη θερμοκρασιών μεταξύ 100 και 230°C με μέγιστη συχνότητα στους 180 °C (Σχ. 4.13).



Σχήμα 4.11 Φωτογραφία ρευστών εγκλεισμάτων από ασβεστίτη στο σπήλαιο Γιοβάννη Λάκκος. Δείγμα F3.



Σχήμα 4.12 Φωτογραφία ρευστών εγκλεισμάτων από ασβεστίτη στο σπήλαιο Γιοβάννη Λάκκος. Δείγμα F3.

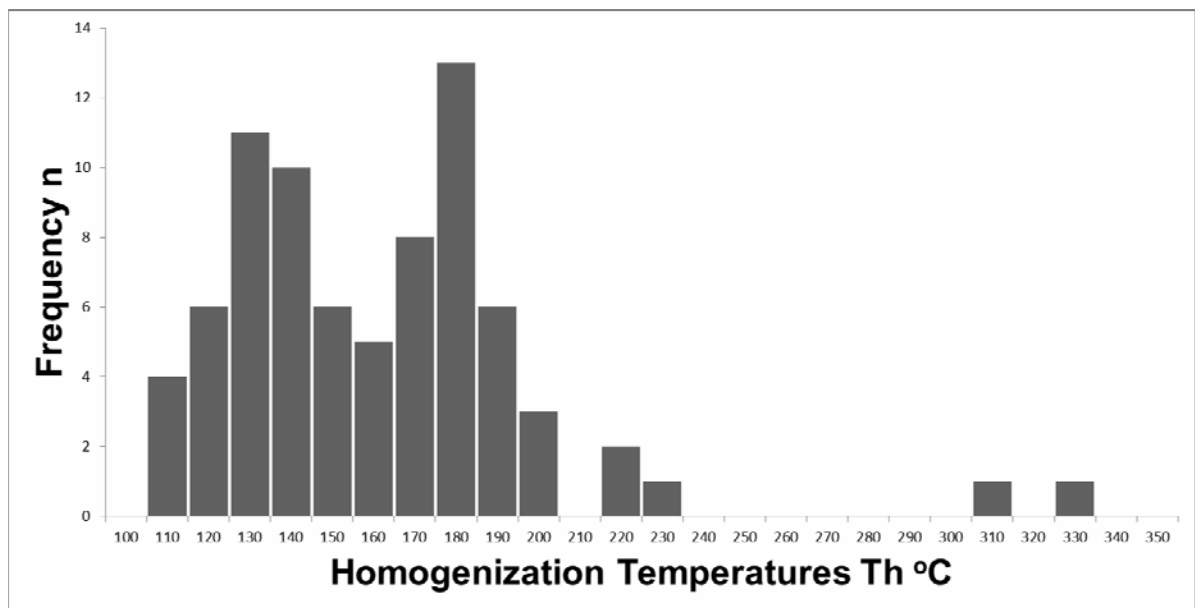
Κατά την κρυοσκοπική μελέτη διαπιστώθηκε ότι οι αρχικές θερμοκρασίες τήξης του πάγου ή ευτηκτικές θερμοκρασίες (Te) είναι περίπου -22,9 έως -21,2°C, κάτι που δείχνει ότι το NaCl είναι το κύριο συστατικό του διαλύματος και οι παραπάνω θερμοκρασίες αντιστοιχούν σύμφωνα με τους Shepherd et al. (1985) στο ευτηκτικό σημείο του συστήματος H₂O-NaCl. Άλλα άλατα, όπως MgCl₂ και CaCl₂, δεν συμμετέχουν στο διάλυμα αφού τα ευτηκτικά σημεία στα συστήματα H₂O-MgCl₂ και H₂O-CaCl₂, είναι αντίστοιχα -33,6 και -49,8°C.

Επίσης, δεν είναι δυνατό να υπολογιστεί αν το KCl συμμετέχει σε μικρά ποσοστά στο διάλυμα, αφού η ευτηκτική θερμοκρασία Te στο σύστημα H₂O-NaCl-KCl είναι -23,5°C, παρόμοια με αυτή στο σύστημα H₂O-NaCl (-21,2°C), σύμφωνα με τους Shepherd et al. (1985).

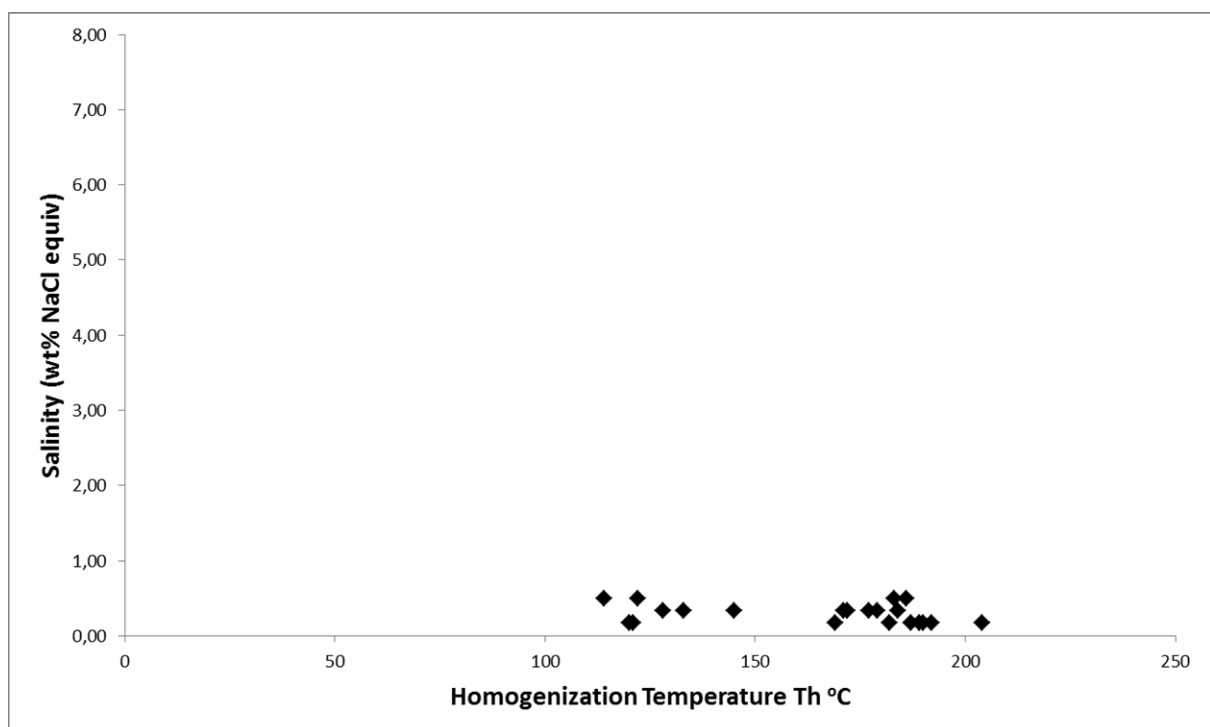
Οι θερμοκρασίες τήξης του πάγου (Tm) που κυμαίνονται από -0,3 έως -0,1°C, δείχνουν χαμηλή αλατότητα, 0,17 έως 0,50 % κβ ισοδ. NaCl (Σχ.4.14) στο σύστημα H₂O-NaCl, σύμφωνα με τους Potter et al. (1978), Roedder (1984), Shepherd et al. (1985).

Πίνακας 4.3 Κατανομή των θερμοκρασιών ομογενοποίησης και των αλατότητων των ρευστών εγκλεισμάτων από το σπήλαιο Γιοβάννη Λάκκος στη Φωλιά Καβάλας..

Δείγμα	Ορυκτό	Θερμοκρασία ομογενοποίησης (Th °C)		Αλατότητα (% κβ ισοδ. NaCl)		Παρατηρήσεις
		Εύρος	Μέσος Όρος	Εύρος	Μέσος Όρος	
F1	Βάση σταλακτίτη	144-235	186	0,17-0,50	0,29	Λίγα ρευστά εγκλείσματα
F3	Ασβεστίτης	112-335	153	0,17-0,50	0,30	Πολλά ρευστά εγκλείσματα, along planes (σχιστότητας) με leaking και necking down



Σχήμα 4.13 Ιστόγραμμα που δείχνει τις θερμοκρασίες ομογενοποίησης (T_h) των ρευστών εγκλεισμάτων στο σπήλαιο Γιοβάννη Λάκκο (n : ο αριθμός των μετρήσεων)



Σχήμα 4.14 Διάγραμμα συσχέτισης θερμοκρασιών ομογενοποίησης T_h °C σε σχέση με το ποσοστό αλατότητας wt% NaCl για το σπήλαιο Γιοβάννη Λάκκος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Με βάση τη μικροθερμομετρική ανάλυση στα σπήλαια της Μαρώνειας, του Περιστερώνα και του Γιοβάννη Λάκκου έγινε προσπάθεια προσδιορισμού των συνθηκών παγίδευσης των ρευστών που θα συμπίπτει με τις συνθήκες που επικρατούσαν κατά τον σχηματισμό τους. Οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης T_h των περισσότερων ρευστών εγκλεισμάτων της Μαρώνειας κυμαίνονται μεταξύ 93 έως 199°C, με δύο μέγιστα στους 100 και στους 140 °C (Σχ. 4.5). Μόνο λίγα ρευστά εγκλείσματα δείχνουν τις υψηλότερες θερμοκρασίες 190 °C θερμοκρασίες ομογενοποίησης T_h και εντοπίζονται αποκλειστικά στο δείγμα MrCv4b. Οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης για το σπήλαιο του Περιστερώνα κυμαίνονται από 116 έως 347 °C με μέγιστη συχνότητα στους 290 °C (Σχ. 4.9). Οι χαμηλότερες τιμές μεταξύ 110-210 °C εμφανίζονται σε ελάχιστα ρευστά εγκλείσματα. Τέλος στο σπήλαιο Γιοβάννη Λάκκος τα ρευστά εγκλείσματα έδωσαν θερμοκρασίες ομογενοποίησης T_h κυρίως μεταξύ 100 και 230°C, με μέγιστη συχνότητα στους 180 °C (Σχ. 4.13).

Γνωρίζοντας ότι τα ρευστά εγκλείσματα μπορούν να προσομοιώσουν τις συνθήκες που επικρατούσαν κατά την κρυστάλλωση των ορυκτών, θεωρούμε τη θερμοκρασία κατά το σχηματισμό περίπου ίση με τη μέγιστη συχνότητα θερμοκρασιών ομογενοποίησης στα τρία αυτά σπήλαια. Αυτό γίνεται επειδή θεωρούμε ότι το βάθος σχηματισμού τους δεν ήταν ιδιαίτερα μεγάλο και άρα δεν χρειάζεται σημαντική διόρθωση λόγω της γεωστατικής πίεσης.

Από τη μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων στο σπήλαιο της Μαρώνειας διαπιστώθηκε ότι οι αλατότητες των διαλυμάτων είναι χαμηλές, 0,17 έως 1,00 % κβ ισοδ. NaCl (Σχ. 4.6) στο σύστημα H_2O -NaCl, οι οποίες υποδεικνύουν την παρουσία αποκλειστικά και μόνο μετεωρικών υδάτων, τα οποία έλαβαν μέρος στη διαδικασία σχηματισμού του σπηλαίου, χωρίς τη συμμετοχή μαγματικών υδάτων που συνήθως έχουν μέτριες έως υψηλές αλατότητες. Το ίδιο ισχύει και για τα σπήλαια Βάραθρο και Γιοβάννη Λάκκος όπου οι τιμές αλατότητας κυμαίνονται μεταξύ 0,17 έως 0,50 % κβ ισοδ. NaCl (Σχ. 4.10 και Σχ. 4.14) στο σύστημα H_2O -NaCl.

Από τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από τις μετρήσεις των ρευστών εγκλεισμάτων θεωρούμε ότι και στα τρία σπήλαια η προέλευση είναι υπογενής, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών. Τα διαλύματα που συνέβαλλαν στις σπηλαιογενετικές διαδικασίες είναι μετεωρικής προέλευσης τα οποία φθάνοντας σε μεγάλα βάθη θερμάνθηκαν και εμπλουτίστηκαν σε πτητικά, κυρίως σε CO_2 που παράγεται σε βάθος από τη διάλυση των

ασβεστολιθικών πετρωμάτων (decarbonization).

Πέρα από μηχανισμούς μηχανικής διάλυσης, συνέβη και μια σειρά χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν λόγω της δραστηριότητας των διαλυμάτων και των ρευστών που υπάρχουν στο σύστημα (Klimchouk 2007). Μια από αυτές τις αντιδράσεις είναι η οξείδωση του H_2S από την οποία δημιουργείται H_2SO_4 (Palmer Hill 2012), ενώ στη συνέχεια το H_2SO_4 επιδράει δραστικά στα ανθρακικά πετρώματα και έχει σαν αποτέλεσμα τη διάλυση τους και τον σχηματισμό σπηλαίων με ταυτόχρονη απόθεση γύψου $CaSO_4$.

Η απουσία γύψου ή άλλων θεικών και θειούχων ορυκτών δείχνει ότι στα υπογενή σπήλαια που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία το CO_2 αποτέλεσε σημαντικό πτητικό συστατικό για την σπηλαιογένεση. Το CO_2 αντέδρασε με τα ανθρακικά πετρώματα όταν ήρθαν τα διαλύματα σε επαφή μαζί τους και παράχθηκε όξινο ανθρακικό οξύ HCO_3^- . Το όξινο ανθρακικό οξύ είναι δραστικό και καθώς τα διαλύματα ανέβηκαν προς τα επάνω διέλυσαν τους ασβεστολίθους ή τα μάρμαρα και σχηματίστηκαν με αυτόν τον τρόπο τα παραπάνω υπογενή σπήλαια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Τρία σπήλαια στα οποία είχαν παρατηρηθεί μορφές και σπηλαιοθέματα που δείχνουν υπογενή σπηλαιογένεση μελετήθηκαν με τη μέθοδο των ρευστών εγκλεισμάτων στην παρούσα διπλωματική εργασία. Τα σπήλαια αυτά είναι: Μαρώνεια στη Ροδόπη, Βάραθρο Περιστερώνα στο Κοκκινόχωμα Καβάλας, Γιοβάννη Λάκκος στη Φωλιά Καβάλας.
- Το σπήλαιο της Μαρώνειας σχηματίστηκε από υδροθερμικά διαλύματα σε θερμοκρασίες περίπου 90 έως 200 °C, με δύο μέγιστα, ένα στους 100 °C και ένα στους 140 °C, κάτι που δείχνει ότι πιθανώς υπήρχαν συνεχή υδροθερμικά γεγονότα. Οι αλατότητες των υδροθερμικών διαλυμάτων ήταν πολύ μικρές 0,17 έως 1,00 % κβ ισοδ. NaCl κάτι που αποτελεί ένδειξη ότι η προέλευση του νερού ήταν μετεωρική.
- Το σπήλαιο Βάραθρου Περιστερώνα στην Καβάλα σχηματίστηκε από υδροθερμικά διαλύματα σε θερμοκρασίες περίπου 116 έως 347 °C, με μέγιστο στους 290 °C, κάτι που δείχνει ότι πιθανώς υπήρχαν συνεχή υδροθερμικά γεγονότα. Οι αλατότητες των υδροθερμικών διαλυμάτων ήταν πολύ μικρές 0,17 έως 0,50 % κβ ισοδ. NaCl κάτι που αποτελεί ένδειξη ότι η προέλευση του νερού ήταν μετεωρική.
- Τέλος το σπήλαιο Γιοβάννη Λάκκος στην Καβάλα δημιουργήθηκε από υδροθερμικά διαλύματα σε θερμοκρασίες περίπου 112 έως 335 °C, με μέγιστο στους 180 °C, κάτι που δείχνει ότι πιθανώς υπήρχαν συνεχή υδροθερμικά γεγονότα. Οι αλατότητες των υδροθερμικών διαλυμάτων ήταν πολύ μικρές 0,17 έως 0,50 % κβ ισοδ. NaCl κάτι που αποτελεί ένδειξη ότι η προέλευση του νερού ήταν μετεωρική.
- Στα υπογενή σπήλαια που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία το CO₂ αποτέλεσε σημαντικό πτητικό συστατικό για την σπηλαιογένεση. Το CO₂ αντέδρασε με τα ανθρακικά πετρώματα όταν ήρθαν τα διαλύματα σε επαφή μαζί τους και διέλυσε τα ανθρακικά πετρώματα με αποτέλεσμα να σχηματιστούν τα παραπάνω υπογενή σπήλαια.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Alexey et al., 2011. <https://sites.google.com/site/athosmystery/home>
- Bali E. 2014. <http://enikobali.hupont.hu/15/fluid-and-melt-inclusions>, Assistant professor in Geology, Institute of Earth Sciences, University of Iceland
- Bodnar R.J. 2003. Introduction to fluid inclusions. In: Fluid inclusions: analysis and interpretation, Samson, I., Anderson, A., and Marshall, D. (eds), Mineral. Assoc. Canada, Short Course, 32, 1-8.
- Bonev I.K. 1977. Primary fluid inclusions in galena crystals.I. Morphology and origin. Mineral. Dep. 12, 64-76
- Dimadis A. 1988. Comportement hydrogeologique des marbres de la bordure du Rhodope. Hydrogeologie du secteur sud-ouest du massif du Falakro-Macedoine Orientale, Greece. Ph. D. Univ. Grenoble I, France, pp. 214.
- Ford D.C. 2006. Karst geomorphology, caves and cavedeposits: A review of North American contributions during the past half century. In: Harmon, R.S. and Wicks, C.W. (Eds.), Perspectives on Karst Geomorphology, Hydrology and Geochemistry, GSA Special Paper 404, Boulder, Colorado, pp 1-14
- Ford D.C. and Williams P.W. 1989. Karst Geomorphology and Hydrology. Unwin Human, London, pp 601
- Georgiadis G., Tranos M. and Mountrakis D.M. 2007. Late-And Post-Alpine Tectonic Evolution of the Southern Part of the Athos Peninsula, Northern Greece. Bulletin of the Geological Society of Greece vol. xxxx, Proceedings of the 11th International Congress, Athens, May, 2007, p. 309 – 320.
- Guy M. and Bornovas I. 1969. Geological map of Greece, Peninsula of Kassandras sheet, scale 1:50.000. Institute of Geology and Mineral Exploration (IGME), Athens, Greece.
- Herrmann A.G., Knake D., Schneider J. and Peters H. 1973. Geochemistry of modern seawater and brines from salt pans: Main components and bromide distribution. Contributions to Mineralogy and Petrology, 40: 1-24.
- Hill C.A. 2000. Sulfuric acid hypogene karst in the Guadalupe Mountains of New Mexico and West Texas. In: Klimchouk, A., Ford, D.C., Palmer, A.N. and Dreybrodt, W. (Eds.), Speleogenesis: Evolution of karst aquifers. National Speleological Society, Huntsville, pp 309-316.
- Hollister L.S. and Crawford M.L. 1981. (Eds) Short courses in fluid inclusions: Applications to Petrology. Miner. Assoc. of Canada, 304 p.

- Ioannou I. 1970. Crotte "Koufovounou" Didimoteichon. Bulletin de la Societe Speleologique de Grece, XI(5):27-29. (in Greek with English abstract)
- Kempe S. 2008. Vom Urkanal zur unterirdischen Kathedrale, Höhlenformen und ihre Entstehung. In: S. Kempe, W. Rosendahl (Eds.), Höhlen: verborgene Welten; Wissenschaftliche Buchgesellschaft Darmstadt, Darmstadt, pp. 54-64.
- Kempe S. 2009. Siderite weathering as a reaction causing hypogene speleogenesis: the example of the Iberg/Harz/Germany. In: A.B. Klimchouk, D.C. Ford (Eds.) Hypogene Speleogenesis and Karst Hydrogeology of Artesian Basins. Ukrainian Institute of Speleology and Karstology, Special Paper 1, Simferopol: 59-60
- Klimchouk A.B 2003. Unconfined versus confined speleogenetic settings: variations of solution porosity. Speleogenesis and Evolution of Karst aquifers 1 (2), www.speleogenesis.info.
- Klimchouk A.B. 2007. Hypogene Speleogenesis: Hydrogeological and Morphogenetic Perspective. Special Paper no. 1, pp 1-11
- Klimchouk A.B. 2009. Morphogenesis of hypogenic caves. Geomorphology, 106, Kouris, C., 1980. Geological map of Greece, Mesi-Xylagani sheet, scale 1:50.000. Institute of Geology and Mineral Exploration (IGME), Athens, Greece.
- Klimchouk A.B., Sasowsky I.D., Mylroie J., Engel S.A. and Engel A.S. 2014. Hypogene Cave Morphologies, Selected papers and abstracts of the symposium held February 2 through 7, 2014, San Salvador Island, Bahamas Special Publication 18, pp 48-49
- Lazaridis Th.G. 2009. Petralona Cave: Morphological analysis and a new perspective on its speleogenesis. –[In:] Klimchouk, A. & Ford, d.C. (Eds.), Hypogene Speleogenesis and Karst Hydrogeology of Artesian Basins, Special Paper 1:233-239, -Ukrainian Institute of Speleology and Karstology.
- Lazaridis Th.G. and Makrotergios L. 2014. Karst and cave studies. Methods of cave exploration, GEOLOGY AND MORPHOLOGY OF THE CHIONOTRYPA CAVE (FALAKRO MT, MACEDONIA, GREECE), Hellenic Speleological Society, Department of Northern Greece, Balkan Speleological Conference, Sofia 2014 pp. 1
- Lazaridis Th.G., Kalogeropoulos I. and Gkeme A., 2014a. Hypogene morphology of caves in Evros, Greece (Didimoteicho, Koufovouno, Strimni, Avantas and Samothraki Island). Balkan Speleological Conference., Sofia 2014., pp 1-5
- Lazaridis Th.G., Melfos V. and Papadopoulou L. 2011. The first cave occurrence of orpiment (As₂S₃) from the sulfuric acid caves of Aghia Paraskevi (Kassandra Peninsula, N. Greece). International Journal of Speleology, 40(2), Tampa, FL (USA), pp 133-139

- Lazaridis Th.G., Zhalov A., Makrostergios L., Genkov A., Gyorev V., Stoichkov K., Radulescu A., Agapov I., Kaminskiy S. 2014b. Hydrothermal caves in Athos Mt. (Agion Oros). Balkan Speleological Conference., Sofia 2014., pp 1-5
- Lazaridis Th.G. 2005. Observations on the shields of Cyclop Polyphemus Cave - Maronia (Thrace, Greece). Bulletin of Geological Society of Greece, 37: pp 167-178. (in Greek with English abstract)
- MacDonald A.J. and Spooner E.T.C. 1981. Calibration of a Linkam TH 600 programmable heating-cooling stage for microthermometric examination of fluid inclusions. Econ. Geol., 76, 1248-1258.
- Merdesianos K. 1978. Reserche Speleologique au Departement de Gece, XC(I):22-31. (in Greek with English abstract)
- Novel J.-P., Dimadis A., Zervopoulou A. and Bakalowicz 2007. The Aggitis karst system, Eastern Macedonia, Greece: Hydrologic functioning and development of the karst structure. Journal of Hydrology, 334, p. 477-492.
- Palmer A.N. 1991. Origin and morphology of limestone caves. Geol. Soc. Am. Bull. 103: 1-21.
- Palmer A.N. 2000. Hydrogeologic control of cave patterns. In: Klimchouk A., Ford D., Palmer A. and Dreybrodt W. (eds.), Speleogenesis: Evolution of Karst Aquifers. Huntsville: National. Speleological Society, pp77-90.
- Palmer A.N. and Hill C.A. 2012. Sulfuric acid caves. In: W. White, D.C. Culver (Eds.), Encyclopedia of Caves, 2nd ed. Academic Press /Elsevier, Amsterdam, pp. 810-819.
- Pavlidis S., Tsoukala E., Chatzipetros A., Chatzopoulou A., Melfos V., Vasileiadou M.K., Lazarides G. and Vaxevanopoulos M. 2008. The Maronia cave in the nummulitic limestone (Thrace, Greece). Geology & Palaeontology. In Ch. Petreas (ed), Proceedings of the 14th International Congress of Speleology (ICS), Athens, 88-90.
- Potter R.W., Clynne M.A. and Brown D.L. 1978. Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions. Econ. Geol., 73, 284-285.
- Roedder E. 1984. Fluid Inclusions. Reviews in Mineralogy, vol. 12, Mineralogical Society of America, 646p.
- Roedder E. 1971. Fluid inclusion studies of the porphyry-type ore deposits at Bingham, Montana and Climax, Colorado. Econ. Geol., 66, 98-120.
- Roedder E. 1977. Fluid inclusions as tools in mineral exploration. Econ. Geol., 72, 503-525.
- Roedder E. 1979. Fluid inclusions as samples of ore fluids. In: Geochemistry of hydrothermal ore deposits. Ed: Barnes, H.L., Wiley and Sons, New York, 684-737.

- Roedder E. 1981. Origin of fluid inclusions and changes that occur after trapping. In: Short Course in Fluid Inclusions: Applications to petrology. Eds. Hollister, L.S. and Crawford, M.L. Mineralogical Association of Canada, 101-137.
- Sendra A., Garay P., Ortuño V.M., Gilgado J.D., Teruel S. and Reboleira A.S.P.S. 2014. Hypogenic versus epigenic subterranean ecosystem: lessons from eastern Iberian Peninsula. *International Journal of Speleology*, 43(3): 253-264. <http://dx.doi.org/10.5038/1827-806X.43.3.2>
- Shepherd T., Rankin A. and Alderton D. 1985. A practical guide to fluid inclusion studies. Blackie and Son, Glasgow
- Shepherd T.J. 1981. Temperature-programmable, heating-freezing stage for microthermometric analysis of fluid inclusions. *Econ. Geol.*, 76, 1244-1247.
- Sorby H.C. 1858. On the microscopic structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks. *Jour. Geol. Soc. London.*, 14(1), 453-500.
- Sotiriadis L. 1969 Über der Borhaltige Salzquelle und der Dampfe am Agia Paraskevi. SW Kassandra, Chalkidiki. *Scientific Annals, Faculty of Physics and Mathematics, A.U.TH.*, 11: 1-21.
- Sotiriadis L., Psilovikos A. and Vavliakis E. 1982. Development of subsurface karst in the area of Agia Paraskevi. Kassandra-Chalkidiki. *Bulletin of the Hellenic Speleological Society*, 18: 427-439.
- Svensson U. and Kempe S. 1989. Hydrochemistry of karst waters in the Iberg-reef-complex, Harz Mountains. *Proceedings 10th International Congress of Speleology*, Budapest, August 13-21, 1989: pp. 3-5.
- Vavliakis E., Lambrinos N., Langalis Th., Syrides, G. 1989. The Polje of Kato Vrontou-Kato Nevrokopi the Rila-Rhodope massif. *Geographica Rhodopica*, vol. 1. Kiment Ohridski University Press, Sofia, pp. 54-63.
- Vaxevanopoulos M. and Melfos V., 2010. Hypogenic Features In Maronia Cave, Thrace, Greece. Evidence From Morphologies And Fluid Inclusions. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 2010. *Proceedings of the 12th International Congress Patras*, May, 2010 pp 1-2
- Veni G., Poulianos N.A., Golubovicdeligianni M. and Poulianos A.N., 2009. Preliminary hydrogeologic survey of Petralona Cave, Chalkidiki, Greece. *Proceedings of the 15th International Congress of Speleology*, William B. White, ed., Kerrville, Texas, 1,717 – 1,722.
- Vovnyuk S. V. and Czapowski G. 2007. Generation of primary sylvite: the fluid inclusion

- data from the Upper Permian (Zechstein) evaporites, SW Poland, Geological Society, London, Special Publications , vol. 285, no. 1, pp. 275-284
- Worthington S.R.H. and Ford D.C. 1995. High sulfate concentrations in limestone springs: an important factor in conduit initiation? *Environmental Geology* 25. 9-15.
- Κουρής, Χ. (1980). Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, Φύλλο Μέση-Ξυλαγανή, κλίμακα 1:50.000. ΙΓΜΕ, Αθήνα.
- Μέλφος Β., Χατζηπέτρος Α., Χατζοπούλου Α., Βασιλειάδου Α., Λαζαρίδης Γ., Βαξεβανοπουλος Μ., Συρίδης Γ., Τσουκαλά Ε., Παυλίδης Σ. 2005. Γεωλογική, Πετρολογική και Παλαιοντολογική μελέτη του Σπηλαίου της Μαρώνειας στους Ηωκαινικούς Νουμμολιτοφόρους ασβεστολίθους στη Θράκη. Δελτ. Ελλην. Γεωλ. Εταιρ., XXXVII, 153-167.
- Παπαδόπουλος, Π. (1982). Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, Φύλλο Μαρώνεια, κλίμακα 1:50.000. ΙΓΜΕ, Αθήνα.