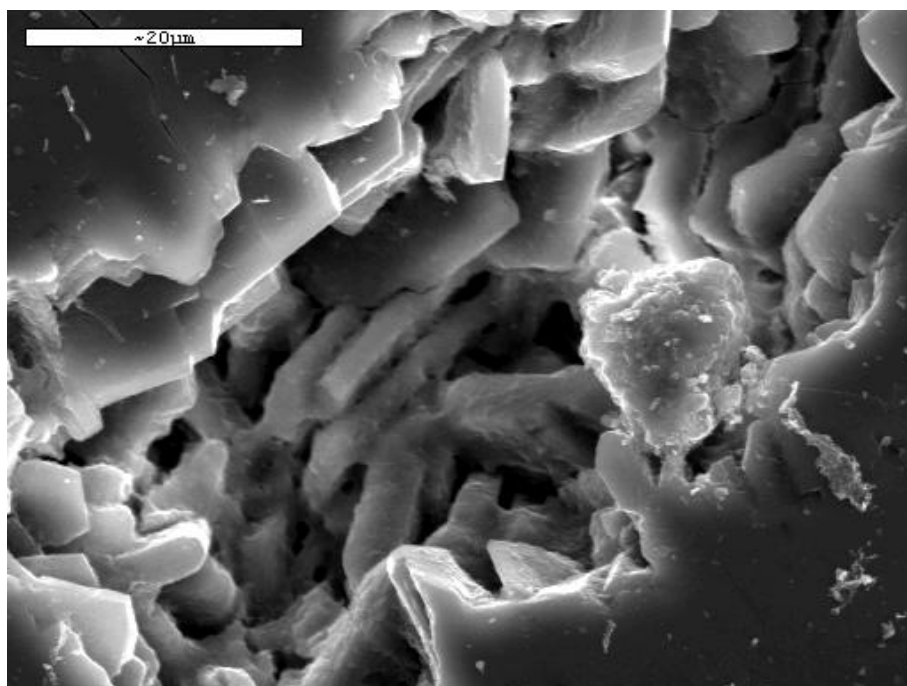




ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ–ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ–ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΔΕΣΜΕΥΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ ΤΗΣ Ν. ΣΑΜΟΥ ΚΑΙ ΠΙΘΑΝΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥΣ



ΜΥΤΙΓΛΑΚΗ ΧΡΙΣΤΙΝΑ

Α.Ε.Μ.: 4690

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Επιβλέπων

Ν. Καντηράνης

Επίκ. Καθηγητής Α.Π.Θ.

Θεσσαλονίκη, 2014

Περιεχόμενα

1	Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή	2
1.1	Γενικά	2
1.2	Ρόφηση στα μικροπορώδη και μακροπορώδη ορυκτά	2
1.3	Γένεση φυσικών ζεόλιθων	5
1.4	Ζεόλιθοι στην Ελλάδα	7
1.4.1	Περιοχή Έβρου	7
1.4.2	Νησιά Σαντορίνη, Κίμωλος και Πολύαιγος	9
1.4.3	Ζάκυνθος, Κεφαλονιά, Λευκάδα	9
1.5	Σκοπός εργασίας	10
2	Κεφάλαιο 2: Γεωλογικά στοιχεία	11
2.1	Γεωλογία Ν. Σάμου	11
2.1.1	Ενότητα του Κερκετέα	12
2.1.2	Ενότητα Αγίου Ιωάννη	13
2.1.3	Ενότητα Αμπέλου	14
2.1.4	Ενότητα Βουρλιωτών – Ζωοδόχου Πηγής	14
2.1.5	Ενότητα Καλλιθέας	15
2.1.6	Ιζηματογενείς λεκάνες	16
2.1.7	Λεκάνη Καρλοβασίου	18
2.1.8	Λεκάνη Μυτιληνίων	19
3	Κεφάλαιο 3: Υλικά και μέθοδοι έρευνας	21
3.1	Δειγματοληψία	21
3.2	Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD)	22
3.3	Κορεσμός με οξικό αμμώνιο (AMAS)	24
4	Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα και συζήτηση	27
4.1	Ορυκτολογική σύσταση	27
4.2	Δεσμευτική ικανότητα	28
	Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα	35
5	Βιβλιογραφία	37

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά

Ο όρος ζεόλιθος χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από τον Cronstedt το 1756. Ο Cronstedt εμπνεύστηκε την ονομασία από τα ελληνικά «ζέων» και «λίθος» για να περιγράψει ένα πέτρωμα που όταν θερμανθεί βράζει.

Με τον όρο «φυσικός ζεόλιθος» χαρακτηρίζεται το πέτρωμα που περιέχει σημαντικές ποσότητες από ορυκτά της ομάδας των ζεόλιθων. Είναι μια μεγάλη ομάδα λευκών (σπάνια κίτρινων ή ερυθρών) ένυδρων αργίλιο-πυριτικών ορυκτών που η δομή τους είναι ανάλογη με τους αστρίους. Χαρακτηριστικό γνώρισμα τους είναι ότι παρουσιάζουν κενά μέσα στο πλέγμα τους που είναι πληρωμένα από χαλαρά συνδεδεμένα μόρια νερού και ανταλλάξιμα κατιόντα. Τα κύρια ανταλλάξιμα κατιόντα που περιέχουν είναι Na, K, Ca και δευτερευόντως Mg, Ba και Sr. Ανάλογα με τα ανταλλάξιμα κατιόντα που περιέχουν προκύπτουν και οι διάφορες ποικιλίες.

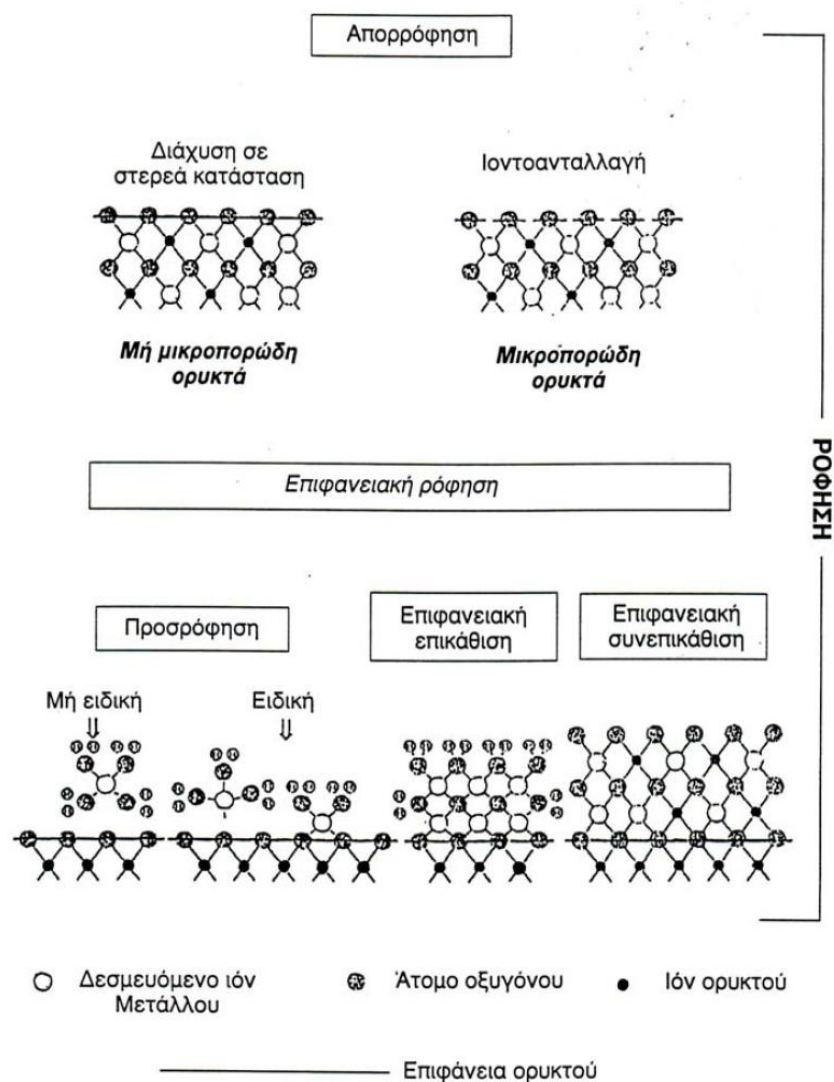
Οι φυσικοί ζεόλιθοι έχουν χαρακτηριστικές ιδιότητες που τους καθιστούν χρήσιμους στη σημερινή βιομηχανία προϊόντων και υπηρεσιών. Χημικά είναι συγγενικά των αστρίων με την διαφορά ότι έχουν μεγαλύτερες δομές. Η βασική δομή τους αποτελείται από αργιλοπυριτικά τετράεδρα, όπου ανά δύο συνδέονται με ένα κοινό οξυγόνο (Si,Al)O₄. Το αρνητικό φορτίο εξισορροπείται με την παρουσία κατιόντων όπως Na, K, και Ca που τοποθετούνται στις κοιλότητες τους.

Επίσης, οι φυσικοί ζεόλιθοι δρουν ως "κόσκινα" με χαρακτηριστικά όρια για το μέγεθος του κάθε ιόντος ή μορίου που τα διαπερνούν. Η κινητικότητα των ιόντων εκτός από τις διαστάσεις των καναλιών εξαρτάται και από τη περιεχόμενη ποσότητα σε νερό. Τα κατιόντα είναι πιο ευκίνητα σε ζεόλιθους με μικρή ποσότητα προσροφημένου νερού.

1.2 Ρόφηση στα μικροπορώδη και μακροπορώδη ορυκτά

Η αλληλεπίδραση των διαλελυμένων κατιόντων μετάλλων σε ορυκτά και πέτρωματα σχετίζεται με συγκεκριμένα φυσικοχημικά φαινόμενα (π.χ. ρόφηση, οξείδωση/αναγωγή, μετασχηματισμοί φάσεων) τα οποία λαμβάνουν χώρα πρωταρχικά

στις δι-επιφάνειες στερεών/υδατικών μέσων (π.χ. Hochella Jr. & White 1990, Stumm 1992, Vaughan & Patrick 1995, Brady 1996, βλ. Σχ.1) και καθορίζουν άμεσα την περαιτέρω διάχυση του κατιόντος σε ένα δεδομένο γεωλογικό υλικό.



Εικ 1. Μηχανισμοί ρόφησης μετάλλων από ορυκτά σε υδατικά διαλύματα (Γκοντελίτσας et al. 2000)

Ωστόσο, ιδιαίτερα σημαντικός είναι και ο ρόλος των χημικών ιδιοτήτων του κάθε ορυκτού που αλληλεπιδρά με τα μέταλλα ως συνάρτηση της δομής του αλλά και της χημικής του σύστασης. Ορυκτά με μικροπορώδη (πόροι < 20 μm) και μεσοπορώδη (πόροι 20-500 μm) κρυσταλλική δομή η οποία μπορεί να εμπεριέχει ευκόλως ανταλλάξιμα ιόντα (π.χ. ζεόλιθοι, φυλλοπυριτικά ορυκτά, οξείδια/υδροξείδια/οξυ-υδροξείδια του Fe και Mn) εμφανίζουν έντονες ροφητικές/ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες και είναι σε θέση να δεσμεύουν και να ακινητοποιήσουν σε όλη την μάζα τους

σημαντικές ποσότητες μετάλλων από το υδατικό μέσο (π.χ. Jenne 1998).

Από την άλλη μεριά, πολύ διαδεδομένα ορυκτά με τυπικώς μακροπορώδη/μη μικροπορώδη δομή (π.χ. χαλαζίας, άστριοι) είναι θεωρητικά σχεδόν "ανενεργά" έχοντας την δυνατότητα να προσροφήσουν μόνο στην επιφάνειά τους μικρές ποσότητες μετάλλων (π.χ. Γκοντελίτσας κ.α. 2000) ανάλογα με τις υπάρχουσες φυσικοχημικές παραμέτρους του υδατικού μέσου (pH , θερμοκρασία, ιοντική ισχύς, κ.α.). Στην περίπτωση αυτή, που η κρυσταλλική δομή δεν ευνοεί ισχυρές αλληλεπιδράσεις, η χημική σύσταση του ορυκτού αποδεικνύεται ως ο καθοριστικός παράγοντας που ελέγχει τις χημικές αντιδράσεις που θα συμβούν στην επιφάνειά του εάν έλθει σε επαφή με διαλελυμένα μέταλλα .

Έτσι, διάφορα άλλα μακροπορώδη ορυκτά με χημική σύσταση εντελώς διαφορετική από αυτή των τεκτοπυριτικών, όπως ο ασβεστίτης, παρουσιάζουν μία πολύ "ενεργή" επιφάνεια η οποία χωρίς να συμμετέχει σημαντικά σε πραγματικά φαινόμενα ρόφησης-δέσμευσης, συμβάλλει αποφασιστικά στη μερική τροποποίηση της αρχικής κατάστασης των μετάλλων στο υδατικό μέσο. Ως συνέπεια μπορούν να παρατηρηθούν έντονα φαινόμενα επιφανειακής επικάθισης και συνεπικάθισης (βλ. Σχ. 1), αλλά και εκτενούς χημικής καθίζησης όπου τα αρχικά διαλελυμένα ιόντα των μετάλλων αλληλεπιδρώντας με την επιφάνεια του μακροπορώδους-μη πορώδους ορυκτού μετατρέπονται σε στερεές (κρυσταλλικές ή και άμορφες) αδιάλυτες φάσεις, κυρίως ανθρακικές και υδροξειδίων, οι οποίες είτε συμφύονται στην επιφάνειά του συνδεόμενες με χημικούς δεσμούς, είτε αναμειγνύονται αυτοτελείς με τους χημικώς τροποποιημένους κρυστάλλους του μη πορώδους ορυκτού (π.χ. Oates 1998). Η δημιουργία στερεών διαλυμάτων στην επιφάνεια του ορυκτού (μέσω διάχυσης σε στερεά κατάσταση) είναι επίσης πιθανή ανάλογα με την συγκέντρωση του μετάλλου στο υδατικό μέσο και την ιοντική του ακτίνα. Θα πρέπει ακόμη να σημειωθεί ότι τα φαινόμενα που παρατηρούνται επηρεάζονται άμεσα και από την υδατική χημεία των διαλελυμένων μετάλλων η οποία εκφράζεται γενικά από αντιδράσεις υδρόλυσης των αντίστοιχων κατιόντων που έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία διαφορετικών ιοντικών ειδών ή και ουδέτερων (π.χ. υδροξείδια) σε συνάρτηση με το pH.

1.3 Γένεση φυσικών ζεόλιθων

Οι ζεόλιθοι μπορούν να σχηματιστούν σε ποικίλα γεωλογικά περιβάλλοντα. Έτσι, γίνεται αντιληπτό ότι υπάρχουν διάφορα γεωλογικά υλικά τα οποία κάτω από ειδικές συνθήκες (ζεολιθοποίηση) μπορούν να μετατραπούν εν μέρει ή πλήρως σε ζεόλιθο/ους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αρχικού υλικού που υφίσταται τη ζεολιθοποίηση σε μεγάλη έκταση αποτελεί το ηφαιστειακό γυαλί, όξινης μέχρι ενδιάμεσης σύστασης. Βασικότερα γυαλιά είναι δύσκολο να ζεολιθοποιηθούν γιατί η αναλογία Si/Al είναι μικρότερη από 4/1 που είναι απαραίτητη για την έναρξη και εξέλιξη του φαινομένου. Άλλα χαρακτηριστικά υλικά που μπορούν να δώσουν ζεόλιθους αποτελούν τα αργιλικά ορυκτά (κυρίως με σύνθεση μοντμοριλλονίτη), ο μικροκρυσταλλικός χαλαζίας και οι άστριοι. Σχεδόν όλα τα ζεολιθικά κοιτάσματα σε παγκόσμια κλίμακα προέρχονται από την εξαλλοίωση της υαλώδους φάσης ηφαιστειακής προέλευσης πετρωμάτων.

Ανάλογα με την γεωλογική θέση, την ορυκτολογία και τον τρόπο γένεσης οι ζεόλιθοι κατηγοριοποιήθηκαν στους εξής τύπους (Sheppard 1973, Mumpton 1973, Munson and Sheppard 1974):

i. Ζεόλιθοι κλειστού συστήματος

Αποθέσεις που προέρχονται από την εξαλλοίωση ηφαιστειακού υλικού σε κλειστά υδρολογικά συστήματα υψηλής αλατότητας-αλκαλικότητας. Η δημιουργία των ορυκτών προϋποθέτει υψηλή αλκαλικότητα και ο πυθμένας των λεκανών να είναι πλούσιος σε HCO_3 ρίζες. Παρατηρήθηκε πως οι τόφφοι που έχουν αποτεθεί στον πυθμένα κλειστών συστημάτων χαρακτηρίζονται από μεταγενέστερη ζώνωση. Εξωτερικά μια ζώνη με ανάλκιμο και στο τέλος ένας πυρήνας με αυθιγενή καλιούχο άστροιο. Κυριότεροι αντιπρόσωποι ζεολίθων αυτού του τύπου αποτελούν ο εριονίτης, ο χαμπαζίτης και ο φιλλιψίτης. Γενικότερα, οι σχηματισμοί αυτοί είναι της τάξης των μερικών εκατοστών έως μερικών μέτρων σε πάχος.

ii. Ζεόλιθοι ανοιχτού συστήματος

Αποθέσεις που προέρχονται από ανοιχτά υδρολογικά συστήματα όπως λι-

μναία, υπόγεια και κυρίως θαλάσσια όπου το νερό κινείται ελεύθερα διαμέσου των πόρων του πετρώματος και με χημικές διεργασίες (διαλυτοποίηση ή/και υδρόλυση) προκαλεί ζεολιθοποίηση. Επίσης, μπορεί να προέρχονται από αλλοίωση της ηφαιστειακής τέφρας εξαιτίας των υπόγειων νερών. Κλινοπτιλόλιθος και μορντενίτης είναι οι βασικοί τύποι ζεόλιθου που σχηματίζονται σε αυτά τα συστήματα.

iii. Ζεόλιθοι από θαπτική μεταμόρφωση

Αποθέσεις που προέρχονται από χαμηλού βαθμού θαπτική μεταμόρφωση. Πιο συγκεκριμένα, οι ζεόλιθοι συνήθως προέρχονται από μεγάλες σε πάχος ηφαιστειακές ακολουθίες που επηρεάστηκαν από την μεταμόρφωση. Οι ζεόλιθοι και τα συσχετιζόμενα ορυκτά εμφανίζονται σε μεγάλου πάχους θαλάσσιες ακολουθίες ηφαιστειακών στρωμάτων.

iv. Ζεόλιθοι σε υδροθερμικό περιβάλλον ή θερμές πηγές

Αποθέσεις που προέρχονται από υδροθερμική αλλοίωση ή γεωθερμική δραστηριότητα. Οι ζεόλιθοι που σχηματίζονται σε γεωθερμικό περιβάλλον συνήθως παρουσιάζουν ζώνωση. Η ζώνωση είναι ανάλογη της αύξησης της θερμοκρασίας.

v. Ζεόλιθοι σε περιβάλλον βαθιάς θάλασσας

Πρόκειται για αποθέσεις που σχηματίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες και αντικαθιστούν το 80% των θαλάσσιων ιζημάτων. Δεν εμφανίζονται σε ισορροπία με το θαλασσινό νερό, αλλά προφανώς πρόκειται για μια μεταβατική φάση που τελικά θα δώσει χαλαζία ή αστρίους. Χαρακτηριστικού τύπου ζεόλιθοι που σχετίζονται με αυτό το σύστημα είναι ο κλινοπτιλόλιθος και ο φιλλιψίτης.

vi. Ζεόλιθοι ζώνης εξαλλοίωσης-διαγένεσης

Τα υλικά διάβρωσης των πετρωμάτων θάφτηκαν σε βαθύτερα σημεία και μέσω της διαγένεσης έδωσαν τα ζεολιθοφόρα στρώματα.

1.4 Ζεόλιθοι στην Ελλάδα

Στις περισσότερες περιπτώσεις οι ζεόλιθοι προέρχονται από μεταμόρφωση ηφαιστειακής τέφρας ή από διαγένεση ιζηματογενών πετρωμάτων με ηφαιστειοκλαστική σύσταση. Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα ζεόλιθων, σε ιζηματογενή πετρώματα, χρονολογούνται στο Τεταρτογενές, αφού παλιότερης ηλικίας ζεόλιθοι εξαιτίας της διαγένεσης έχουν μετατραπεί σε άλλα αργιλοπυριτικά ορυκτά, π.χ. άστριοι.

Η επαναλαμβανόμενη και εκτεταμένη ηφαιστειακή δραστηριότητα, η υψηλή θερμοκρασία και το ξηρό κλίμα στη διάρκεια του Νεογενούς στον Ελληνικό χώρο οδήγησαν στην ανάπτυξη ηπειρωτικών λεκανών υψηλής αλκαλικότητας-αλμυρότητας στις οποίες έλαβε χώρα εκτεταμένη ζεολιθοποίηση οδηγώντας στο σχηματισμό σημαντικών εμφανίσεων και κοιτασμάτων.

Οι σημαντικότερες εμφανίσεις στον Ελληνικό χώρο (Εικ. 2) εντοπίζονται σε 3 περιοχές:

- Στη περιοχή του Έβρου (Θράκη)
- Στα νησιά Σαντορίνη, Μήλος, Κίμωλος και Πολύαιγος (δυτικό Αιγαίο)
- Στο νησί Σάμος (ανατολικό Αιγαίο)

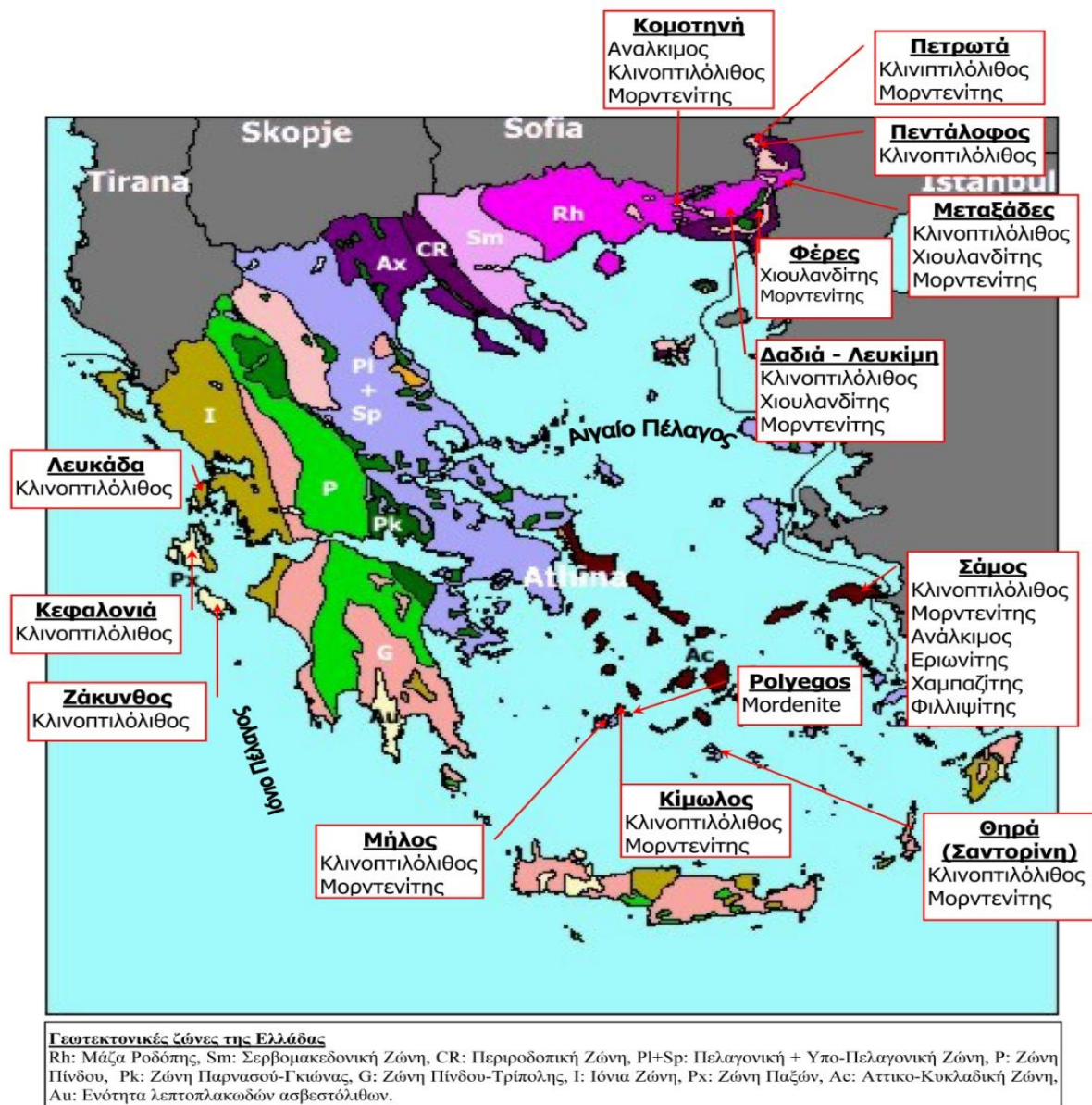
Μικρότερης έκτασης είναι οι εμφανίσεις μη ηφαιστειακών ιζημάτων βαθιάς θάλασσας με ζεόλιθους στα Ιόνια νησιά όπως Ζάκυνθος, Κεφαλονιά και Λευκάδα.

1.4.1 Περιοχή Έβρου

Περιλαμβάνει ζεόλιθους από ιζηματογενή και υδροθερμική προέλευση (Tsirambides et al. 1989, Kirov et al. 1990, Fillipidis 1993, Koutles et al. 1995, Fillipidis & Kasoli-Fournaraki 2000, Kassoli-Fournaraki et al. 2000, Filippidis & Kantiranis 2005). Οι ιζηματογενείς αποθέσεις εμφανίζονται σε δύο περιοχές, στην περιοχή Μεταξάδες-Πετρωτά και στην περιοχή Λευκίμη-Φέρρες.

Οι σχηματισμοί της περιοχής Λευκίμη-Φέρρες που βρίσκονται στη λεκάνη της Αλεξανδρούπολης, είναι μεγάλες εμφανίσεις και έχουν σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε ζεόλιθους. Το περιβάλλον απόθεσης κατά το Τεταρτογενές ήταν ρηχό θαλάσσιο και κατά τόπους χερσαίο. Πετρολογικά χαρακτηρίζονται από κλαστικά ιζημα-

τογενή, λάβες και τέφρα Ολιγοκαινικής ηλικίας με ανδεσιτική έως ρυολιτική σύσταση, ασβεστόλιθους, καθώς και από πολλές λιγνιτικές ραφές.



Εικ 2. Εμφανίσεις ζεόλιθων του Ελληνικού χώρου.

Οι σχηματισμοί της περιοχής Μεταξάδες-Πετρωτά τοποθετούνται στο δυτικό μέρος της λεκάνης της Ορεστιάδας. Η δημιουργία τους οφείλεται στην επίδραση του επιφανειακού νερού σε ανοικτό υδρολογικό σύστημα. Πετρολογικά χαρακτηρίζονται από Άνω Ηωκαινικά–Ολιγοκαινικά κροκαλοπαγή, ψαμμίτες, πηλόλιθους, λιγνιτικές εμφανίσεις και πυροκλαστικά που επικάθονται ασύμφωνα πάνω στο προ-

Καινοζωικό υπόβαθρο. Οι ζεόλιθοι έχουν υψηλή περιεκτικότητα στο πέτρωμα και κυριαρχούν οι χιουλανδίτης και κλिनοπτιλόλιθος.

1.4.2 Νησιά Σαντορίνη , Κίμωλος και Πολύαιγος

Στη Σαντορίνη οι ζεόλιθοι εμφανίζονται μέσα στην ηφαιστειακή τέφρα. Η δακτινικής σύστασης κισσιρώδης τέφρα μετατράπηκε σε αποθέσεις ζεολίθων με κύρια ορυκτά μορντενίτη και κλινοπτιλόλιθο. Το περιβάλλον απόθεσης της τέφρας ήταν ρηχό θαλάσσιο. Αν και οι σχηματισμοί δεν θάφτηκαν σε μεγάλα βάθη οι αιτίες της ζεολιθοποίησης αποδίδονται στην υψηλή θερμοκρασία της περιοχής και στην έκθεση του υλικού σε ατμοσφαιρικές συνθήκες κατά το Τεταρτογενές. Πετρογραφικά αποτελείται από πυροκλαστικές αποθέσεις που επικρατούν των λαβών και μαγματικά πετρώματα βασαλτικής έως ρυοδακτινικής σύστασης.

Στη Μήλο, Κίμωλο και Πολύαιγο εμφανίζονται ηφαιστειακά πετρώματα, ρυολιθικές έως ανδεσιτικές λάβες και πυροκλαστικά. Τα περισσότερα από τα ηφαιστειακά υλικά μετατράπηκαν και έδωσαν μαζί με άλλα ορυκτά και ζεόλιθους σε ένα ανοιχτό υδρολογικό σύστημα με τη δράση θαλάσσιου νερού. Οι κυρίαρχοι αντιπρόσωποι είναι ο κλινοπτιλόλιθος και ο μορντενίτης στη Μήλο και Κίμωλο και μόνο μορντενίτης στην Πολύαιγο. Τα ζεολιθικά πετρώματα εμφανίζουν ασθενές ελαιόπράσινο χρώμα.

1.4.3 Ζάκυνθος, Κεφαλονιά, Λευκάδα

Το περιβάλλον απόθεσης ήταν βαθιά θάλασσα. Αποτελούνται κυρίως από μη ηφαιστειοκλαστικά ιζήματα. Υπάρχουν πυριτόλιθοι και πορσελανίτες. Ο κλινοπτιλόλιθος απαντάει έως αυθιγενές ορυκτό ή συνυπάρχει με άλλα πυριτικά ορυκτά ή βαρύτη. Στη συγκεκριμένη περίπτωση το ηφαιστειακό γυαλί δεν απαιτεί προϋπόθεση για τον σχηματισμό του κλινοπτιλόλιθου. Τα ιζήματα που σχηματίζεται ο κλινοπτιλόλιθος δεν έχουν υποστεί υδροθερμική ή μεταμορφική αλλοίωση. Ο σχηματισμός του ζεόλιθου οφείλεται στη διαγένεση των ιζημάτων που περιέχουν βιογενή πυρίτιο.

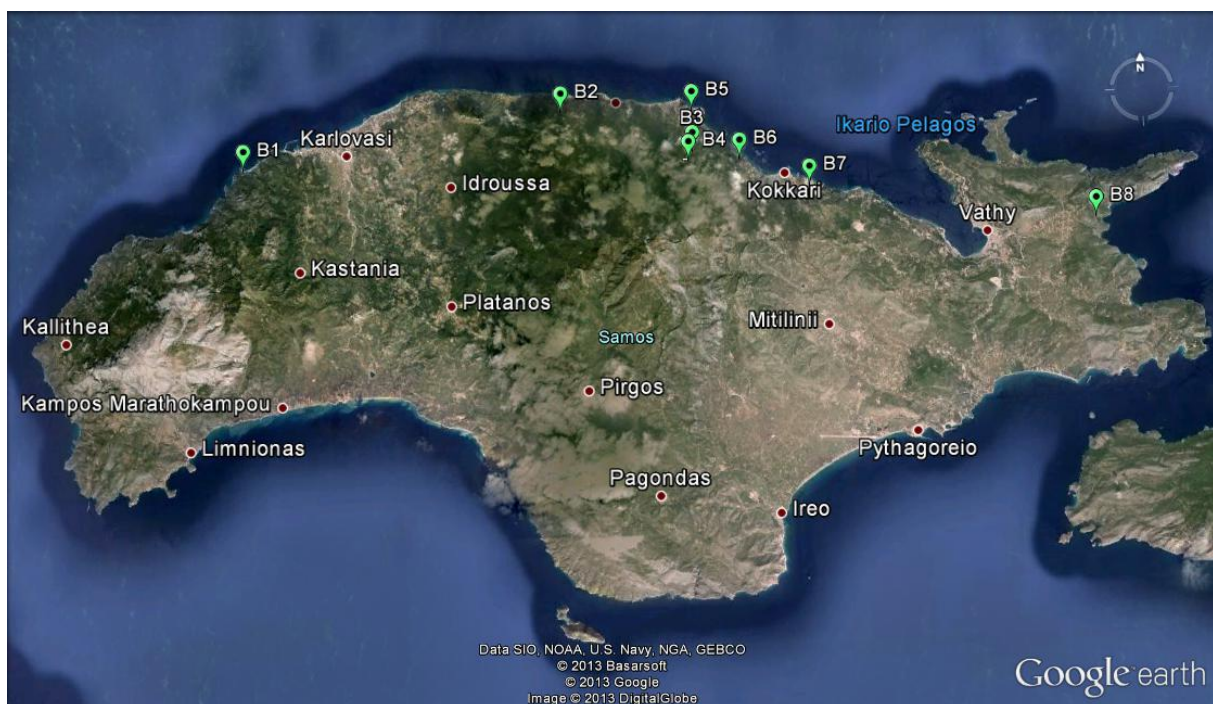
1.5 Σκοπός εργασίας

Σκοπός τη παρούσης εργασίας είναι, σε δείγματα που συλλέχθηκαν από την Ν. Σάμο, να προσδιοριστεί πλήρως η ορυκτολογική τους σύσταση, καθώς και η δεσμευτική τους ικανότητα. Επιδιώχθηκε να ερμηνευτεί ο συσχετισμός μεταξύ της δεσμευτικής ικανότητας των δειγμάτων με τις εκάστοτε ορυκτολογικές τους συστάσεις, ενώ τελικός στόχος της εργασίας ήταν η αξιολόγηση της ποιότητας των εξεταζόμενων υλικών για διάφορες χρήσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

2.1 Γεωλογία Ν. Σάμου

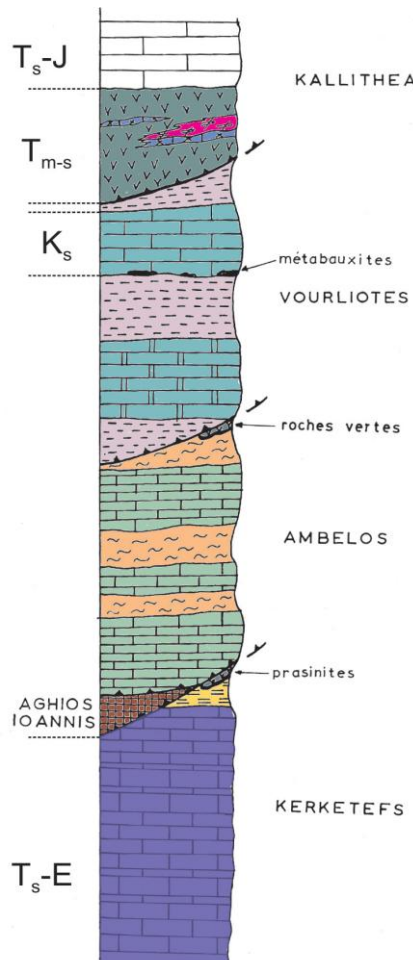
Η Ν. Σάμος (Εικ. 3) γεωγραφικά τοποθετείται στο κεντρικό Αιγαίο πέλαγος και ανήκει στην ενότητα των βόρειων Κυκλάδων. Συνορεύει θαλάσσια με τις ακτές της Μικράς Ασίας. Έχει έκταση 476 km² και η παράταξη της έχει διεύθυνση Α-Δ. Γεωλογικά ανήκει στην Αττικοκυκλαδική ζώνη. Γεωμορφολογικά περιλαμβάνει τρεις ορεινές περιοχές με Αλπικά πετρώματα οι οποίες διαχωρίζονται μεταξύ τους από δύο μετά Αλπικές ιζηματογενείς λεκάνες. Πιο συγκεκριμένα, από τα δυτικά προς το ανατολικά συναντάται το όρος Κερκετέας (1433m), έπειτα η λεκάνη του Καρλοβασίου, στη συνέχεια στο κέντρο του νησιού το όρος Άμπελος (1150m), η λεκάνη των Μυτιληνίων και τέλος το μικρότερο σε ύψος όρος της Ζωοδόχου Πηγής (433m).



Εικ. 3. Νήσος Σάμος (NASA World Wind screenshot, Maps of Greece).

Το υπόβαθρο του νησιού αποτελείται από τέσσερις τεκτονικές ενότητες μεταμορφωμένων πετρωμάτων και από ένα επωθυμένο κάλυμμα μη μεταμορφωμένων πετρωμάτων (Εικ. 4) . Η κατώτερη τεκτονική ενότητα είναι η ενότητα του Κερκετέα.

Οι επόμενες τρεις τεκτονικές ενότητες που ακολουθούν αποτελούν το Νεοελληνικό κάλυμμα της περιοχής, οι οποίες από κάτω προς τα πάνω είναι: η ενότητα του Αγίου Ιωάννη, η ενότητα της Αμπέλου και η ενότητα των Βουρλιωτών - Ζωοδόχου Πηγής. Πάνω στους σχηματισμούς του Νεοελληνικού καλύμματος βρίσκεται το τεκτονικό κάλυμμα της ενότητας, Καλλιθέας. Η ενότητα Καλλιθέας αποτελείται από αμεταμόρφωτους σχηματισμούς που ανήκουν στην Πελαγονική ζώνη.



Εικ 4. Σχηματική λιθοστρωματογραφική στήλη της Ν. Σάμου (Ραπανικολαου 1979)

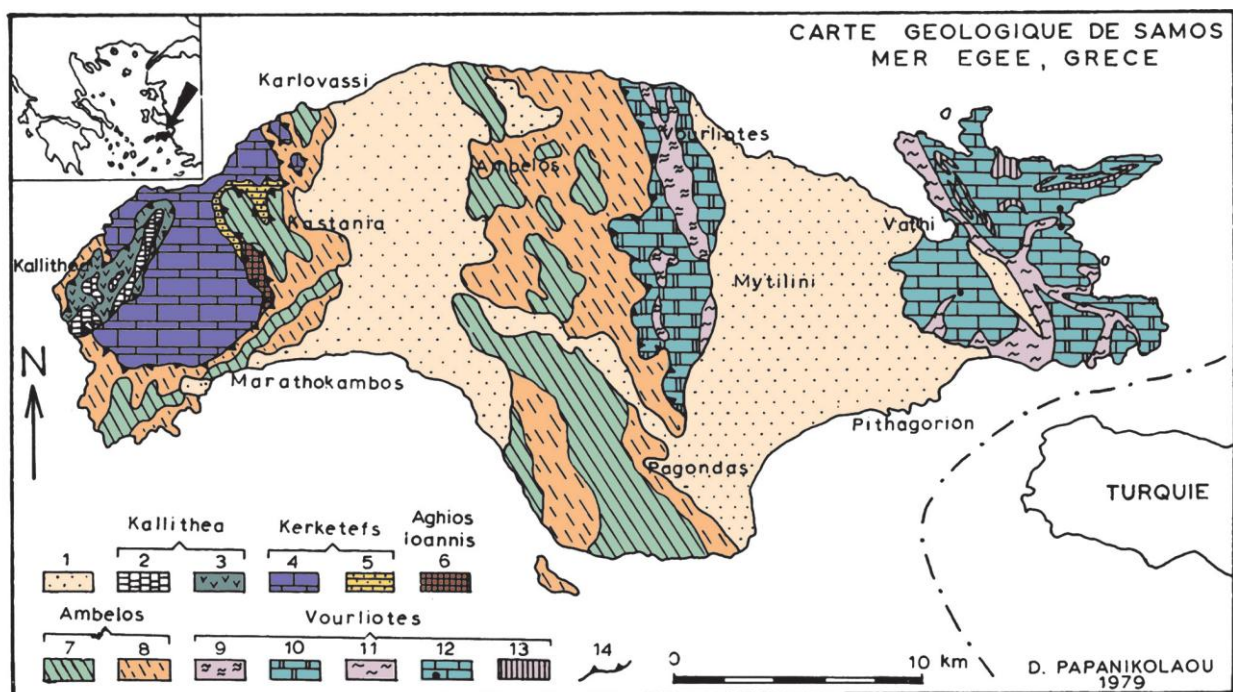
2.1.1 Ενότητα του Κερκετέα

Βρίσκεται στη δυτική πλευρά του νησιού και αποτελεί μια αυτόχθονη ανθρακική ακολουθία (Εικ. 5). Αποτελείται εξολοκλήρου από μάρμαρα με πάχος που ξεπερνάει σε κάποια σημεία τα 1000m. Πρόκειται για μία μεταμορφωμένη ανθρακική πλατφόρμα η οποία σχηματίστηκε σε ρηχό θαλάσσιο περιβάλλον. Συχνά ανάμεσα στις στρώσεις των μαρμάρων παρατηρούνται στρώματα δολομίτη.

Στα ανώτερα σημεία της ενότητας του Κερκετέα παρατηρείται εναλλαγή μετα-

κλαστικών σχηματισμών. Πρόκειται για κιτρινωπό μοσχοβιτιτικό σχιστόλιθο, φυλλίτες και ενστρώσεις μεταψαμμίτων. Τέτοιες ακολουθίες σχηματισμών, παραπέμπουν σε μετάφλύσχη (Papanikolaou 1979). Οι παραπάνω ανθρακικοί σχηματισμοί έχουν υποστεί μόνο χαμηλού βαθμού μεταμόρφωση, στην πρασινοσχιστολιθική φάση.

Η γενικότερη δομή της ενότητας του Κερκετέα σχηματίζει ένα τεκτονικό παράθυρο κάτω από τα ανώτερα τεκτονικά καλύμματα και ανήκει στις Εξωτερικές Ελληνίδες. Συσχετίζεται με τα τεκτονικά παράθυρα του Ολύμπου και της νότιας Εύβοιας, καθώς ο φλύσχη που αποτέθηκε στο τέλος του Ηωκαίνου είναι ίδιος σε όλες τις προαναφερθείσες περιοχές.



Εικ. 45. Σχηματικός γεωλογικός χάρτης της Ν. Σάμου (Papanikolaou 1979).

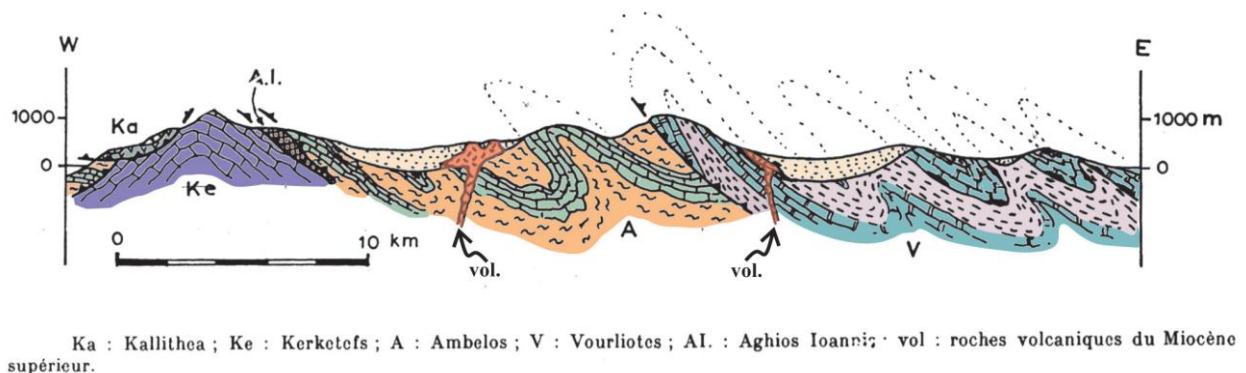
1: Μετά Αλπικά ιζήματα (άνω Μειόκαινο – Τεταρτογενές), 2: Άνω Τριαδική – Ιουρασική ανθρακική πλατφόρμα του τεκτονικού καλύμματος Καλλιθέας 3: Κάτω (?) – Μέσω Τριαδικό ηφαιστειο-ιζηματογενές σύμπλεγμα του τεκτονικού καλύμματος Καλλιθέας. 4: μάρμαρα της μεταμορφικής ανθρακικής πλατφόρμας της ενότητας Κερκετέα, 5: μοσχοβιτικός σχιστόλιθος και φυλλίτες, πιθανόν μεταφλύσχη της ενότητας Κερκετέα, 6: μεταβασιικά πετρώματα της ενότητας αγίου Ιωάννη 7: μεταμορφωμένοι πελαγικοί ανθρακικοί σχηματισμοί της ενότητας Αμπέλου, 8: μοσχοβιτική σχιστόλιθοι, αμφιβολίτες, γνεύσιοι της ενότητας Αμπέλου, 9: κατώτερος μοσχοβιτικός σχιστόλιθος της ενότητας Βουρλιώτες, 10: κατώτερα μάρμαρα της ενότητας Βουρλιώτες, 11: ενδιάμεσοι μοσχοβιτικοί σχιστόλιθοι της ενότητας Βουρλιώτες, 12: ανώτερα μάρμαρα (πιθανών Άνω Κρητιδικό) της ενότητας Βουρλιώτες, 13: ανώτεροι μοσχοβιτικοί σχιστόλιθοι (πιθανόν μεταφλύσχη) της ενότητας Βουρλιώτες, 14: τεκτονική επαφή (ανάστροφο ρήγμα).

2.1.2 Ενότητα Αγίου Ιωάννη

Βρίσκεται στη δυτική πλευρά της Σάμου. Το πάχος της φτάνει τα 200m περί-

που. Αποτελείται από μεταμορφωμένα βασικά εκρηξιγενή πετρώματα τα οποία συχνά διατηρούν την αρχική ορυκτολογική τους σύσταση (Εικ. 5). Τα μεταβασικά πετρώματα φέρουν γλαυκοφανή και ενστρώσεις από πελαγικά μάρμαρα.

Βρίσκεται τεκτονικά τοποθετημένη μεταξύ της υποκείμενης αυτόχθονης σειράς του Κερκετέα και της υπερκείμενης τεκτονικής ενότητας της Αμπέλου σχηματίζοντας μια σφήνα (Εικ. 6).



Εικ 6. Σχηματική γεωλογική τομή της Ν. Σάμου (Ρapanikolaou 1979).

2.1.3 Ενότητα Αμπέλου

Εμφανίζεται στο κεντρικό και κατά μέρη στο δυτικό κομμάτι νησιού (Εικ. 5). Το πάχος της ενότητας υπερβαίνει τα 2000m. Αποτελείται από μάρμαρα, σιπολίνες, μοσχοβιτιτικούς και χαλαζιακούς σχιστόλιθους. Επίσης, συχνή είναι η εμφάνιση σχιστόλιθων με γλαυκοφανή και επίδοτο. Στη κεντρική και νότια Σάμο, ανάμεσα στου σχηματισμούς παρεμβάλλονται μεταμορφωμένα βασικά εκρηξιγενή, μεταγγάβροι και μάζες σερπεντινιτών.

Οι σχηματισμοί δημιουργούν ισοκλινείς πτυχές για αυτό το λόγο είναι δύσκολο να προσδιοριστεί η στρωματογραφική τους ακολουθία. Η ενότητα της Αμπέλου τοποθετείται τεκτονικά πάνω από την τεκτονική ενότητα του Κερκετέα και κάτω από την τεκτονική ενότητα των Βουρλιωτών – Ζωοδόχου πηγής (Εικ. 6).

2.1.4 Ενότητα Βουρλιωτών – Ζωοδόχου Πηγής

Καταλαμβάνει κυρίως το ανατολικό κομμάτι του νησιού και λιγότερο το κεντρι-

κό (Εικ. 5). Το πάχος της ενότητας υπερβαίνει τα 1000m. Αποτελείται κυρίως από μάρμαρα και σχιστόλιθους. Οι σχιστόλιθοι είναι μοσχοβιτικοί, χαλαζιακοί και κατά θέσεις γλαυκοφανιτικοί. Τα μάρμαρα που βρίσκονται στα κατώτερα στρώματα τις ακολουθίας είναι μαζώδη και ερυθρωπά και διαφοροποιούνται από τα μάρμαρα της ενότητας της Αμπέλου. Τα ανώτερα στρώματα του μοσχοβιτικού σχιστόλιθου μεταξύ των Άνω Κρητιδικών μαρμάρων ίσως αντιπροσωπεύουν το μετά φλύσχη της ενότητας Βουρλιωτών-Ζωοδόχου Πηγής.

Η εύρεση παραμορφωμένων ρουδιστών μεταξύ των (τεφρών – μαύρων) μαρμάρων και η ύπαρξη μικρών βωξιτικών ή μεταβωξιτικών (σμύριδας) κοιτασμάτων, αποδεικνύουν ότι η ενότητα Βουρλιωτών – Ζωοδόχου Πηγής αντιπροσωπεύει ένα θαλάσσιο περιβάλλον νηριτικής φάσης.

Η ακριβής στρωματογραφική ακολουθία τη ενότητας δεν έχει τεκμηριωθεί ακόμη λόγω των ισοκλινών πτυχών που έχουν επηρεάσει του σχηματισμούς. Τεκτονικά βρίσκεται πάνω από την ενότητα της Αμπέλου και αποτελεί το ανώτερο τμήμα του Νεοελληνικού καλύμματος (Εικ. 6).

2.1.5 Ενότητα Καλλιθέας

Αποτελεί το ανώτερο τεκτονικό κάλυμμα ολόκληρης της ακολουθίας και αποτελείται από αμεταμόρφωτους σχηματισμούς που ανήκουν στην Πελαγονική ζώνη (Εικ. 5). Εντοπίζεται αποκλειστικά στη δυτική Σάμο και ιδιαίτερα στις βορειοδυτικές πλαγιές του όρους Κερκετέα (Εικ. 6). Αποτελείται κυρίως από δύο στρωματογραφικούς σχηματισμούς. Από ένα ηφαιστειο-ιζηματογενές σύστημα με ηλικία Τριαδική στη βάση και από μια νηριτική ανθρακική πλατφόρμα, ηλικίας Τριαδικό-Ιουρασικό στο ανώτερο τμήμα. Ανάμεσα στα ηφαιστειο-ιζηματογενή παρεμβάλλονται ασβεστόλιθοι της φάσης *Ammonitico rosso*, με ηλικία Μέσο Τριαδικό. Η ηλικία προσδιορίστηκε με βάση τα κωνόδοντα. Η ανθρακική πλατφόρμα αποτελείται από νηριτικούς ασβεστόλιθους με ωλιθικούς δολομιτικούς ορίζοντες. Οι ασβεστόλιθοι περιέχουν απολιθώματα από *Megalodon* και είναι ηλικίας Κάτω Τριαδικό-Ιουρασικό.

Μικρές μάζες υπερβασικών πετρωμάτων, κυρίως στη βάση της ακολουθίας α-

ντιπροσωπεύουν την δράση μιας προαλπικής τεκτονικής η οποία τοποθέτησε τους οφειόλιθους της ζώνης Αξιού πάνω στην ανθρακική πλατφόρμα. Η επαφή μεταξύ τους είναι ένα μικρής γωνίας κανονικό ρήγμα ή αλλιώς ένα εκτατικό ρήγμα Μειοκαινικής ηλικίας. Στην τεκτονική ενότητα Καλλιθέας παρατηρούνται μαγματικές διεισδύσεις στα δυτικά του νησιού που χρονολογούνται στο Κάτω Μειόκαινο.

Κατά τη διάρκεια του Μειόκαινου άρχισαν να αναπτύσσονται και οι ιζηματογενείς λεκάνες στο νησί. Την ίδια περίοδο λαμβάνει χώρα και η ηφαιστειακή δραστηριότητα κατά μήκος των περιθωρίων τους.

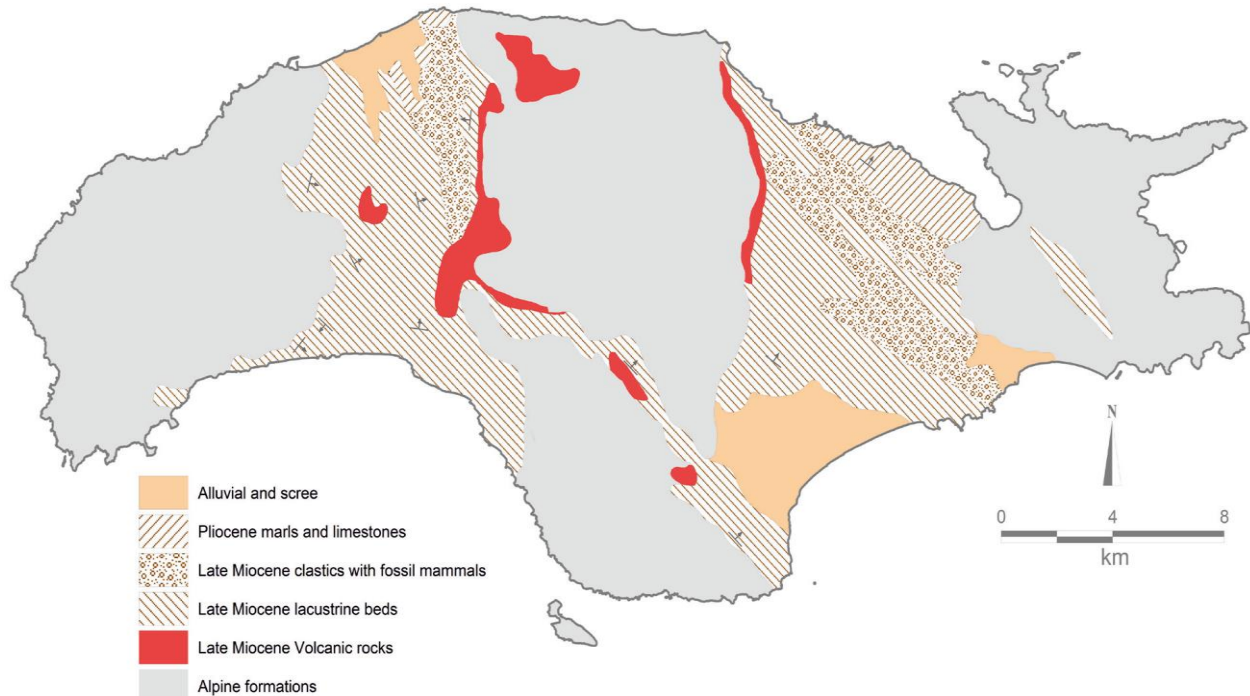
2.1.6 Ιζηματογενείς λεκάνες

Οι δύο κύριες ιζηματογενείς λεκάνες του νησιού, Μειοκαινικής ηλικίας, αναπτύσσονται πάνω στο Μεσοζωικό υπόβαθρο (Εικ. 7). Η λεκάνη των Μυτιληνίων βρίσκεται στα ανατολικά και η λεκάνη του Καρλοβασίου βρίσκεται στα δυτικά του νησιού (Theodoropoulos 1979). Οι δύο λεκάνες κατά το άνω Μειόκαινο συγκοινωνούσαν διαμέσου ενός διαύλου στη περιοχή του Πύργου (Paranikolaou 1979, Theodoropoulos 1979). Επίσης, στην ανατολική Σάμο στη περιοχή του Παλαιοκάστρου αναπτύχθηκε και μια μικρότερη σε έκταση λεκάνη.

Το χαρακτηριστικό των μετά Αλπικών σχηματισμών της Ν. Σάμου είναι ότι πρόκειται αποκλειστικά για ηπειρωτικές αποθέσεις. Τόσο η λεκάνη του Καρλοβασίου, όσο και η λεκάνη των Μυτιληνίων περιλαμβάνουν λιμναία και χερσοποτάμια ιζήματα ποικίλου παλαιοπεριβάλλοντος ανάλογα με τις κλιματικές και τις τεκτονικές μεταβολές. Ενδεικτικό στοιχείο αποτελούν οι εβαποριτικοί σχηματισμοί ανάμεσα σε συγκεκριμένα στρωματογραφικά διαστήματα στη δυτική λεκάνη με ηλικία κάτω Μειόκαινο.

Γενικά, η στρωματογραφική ακολουθία αποτελείται από τρία επίπεδα. Το πρώτο κατώτερο επίπεδο περιλαμβάνει ένα βασικό λατυποπαγές/κροκαλοπαγές. Ο σχηματισμός αυτός ακολουθείται από ένα καλά διαστρωμένο στρωματογραφικό ορίζοντα με λιμναίες αποθέσεις όπως μάργκες/ασβεστόλιθους ηλικίας κάτω Μειόκαινο (περίπου 12-8,5 Ma). Το δεύτερο επίπεδο αποτελείται από χερσοποτάμιες αποθέ-

σεις που περικλείουν απολιθώματα θηλαστικών κάτω Μειόκαινου (περίπου 8 -5 Ma). Το τρίτο και ανώτερο επίπεδο αποτελείται από λιμναίες αποθέσεις μάργας και ασβεστολιθικά λατυποπαγή με ηλικία Πλειόκαινο (περίπου 5-3(;) Ma).



Εικ 7. Μετα-αλπικές αποθέσεις της Ν. Σάμου (Stamatakis et al. 2013).

1: Αλλουβιακές αποθέσεις και σάρρες, 2: Πλειοκαινικές μάργες και ασβεστόλιθοι (Σχηματισμός Κοκκάρι), 3: Άνω Μειοκαινικά κλαστικά ιζήματα με απολιθώματα θηλαστικών (Σχηματισμός Μυτιληνιοί), 4: Άνω Μειοκαινικά λιμναία στρώματα (Σχηματισμός Πυθαγόρειο και σχηματισμός Χώρα), 5: Άνω Μειοκαινικά ηφαιστειακά πετρώματα, 6: Αλπικοί σχηματισμοί.

Στην αρχή της ανάπτυξης των δύο ιζηματογενών λεκανών υπήρξαν συγκεκριμένες χρονικές περίοδοι που χαρακτηρίζονται από ηφαιστειακή δραστηριότητα. Βασικά και όξινα σώματα διεισδυσαν κυρίως κατά μήκος των περιθωρίων του όρους Άμπελος. Τα μαγματικά σώματα μαζί με ένα πλάγιο κανονικό σύστημα διάρρηξης με διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ, που διανύει την περιοχή του Πύργου στη κεντρική Σάμο, συνυπήρχαν με τους παλαιότερους ιζηματογενείς σχηματισμούς με ηλικία περίπου στην αρχή του κάτω Μειόκαινου (12-8,5 Ma) (Weidmann et al., 1984; Pe-Piper & Piper, 2002). Οι μαγματικοί όγκοι διεισδύουν σε λιμναίες αποθέσεις και συνιζηματογενή στρώματα, μέσα στα οποία βρέθηκαν τα απολιθώματα θηλαστικών με ηλικία στο Μεσσήνιο (Weidmann et al., 1984).

2.1.7 Λεκάνη Καρλοβασίου

Κατά τη διάρκεια του Μειόκαινου, πάνω στο προ-Νεογενές υπόβαθρο του νησιού αναπτύχθηκε η λεκάνη του Καρλοβασίου. Ανθρακικοί σχηματισμοί, ηφαιστειακή τέφρα και τοφφίτες, μάργες, αργιλικές αποθέσεις, πυριτικοί ασβεστόλιθοι και διατομίτες αποτέθηκαν ασύμφωνα στο υπόβαθρο πάνω σε ένα βασικό κροκαλοπάγες. Στα ανατολικά περιθώρια της λεκάνης διείσδυσαν όξινα μαγματικά σώματα, ενώ μικρότερα σώματα με ενδιάμεση σύσταση διείσδυσαν στα δυτικά.

Οι ιζηματογενείς αποθέσεις της λεκάνης του Καρλοβασίου διαχωρίζονται σε τέσσερις διακριτές στρωματογραφικές ενότητες (Stamatakis 1986). Η κατώτερη στρωματογραφική ενότητα των Νεογενών σχηματισμών, αποτελείται από ασβεστόλιθους και μάργες με μικρές λιγνιτικές εμφανίσεις. Οι σχηματισμοί αποτέθηκαν πάνω στο βασικό κροκαλοπάγες. Εμφανίζονται στα δυτικά, ανατολικά και νότια περιθώρια της λεκάνης. Ορυκτολογικά περιλαμβάνουν ασβεστίτη, χαλαζία, μοσχοβίτη, χλωρίτη, ιλλίτη, αλβίτη και ανορθόκλαστο. Ανάλκιμο και κλινοπτιλόλιθος έχουν βρεθεί σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις.

Η επόμενη στρωματογραφική ενότητα αποτελείται από τόφους, τοφίτες και μαργαϊκούς σχηματισμούς. Το μεγαλύτερο μέρος των τοφικών σχηματισμών αποτελείται από λεπτόκοκκο υλικό για αυτό μπορεί να χαρακτηριστεί και ως ηφαιστειακή τέφρα. Η ενότητα είναι πλούσια σε αυθιγενή πυριτικά ορυκτά και περιέχει θραύσματα από ενυδατωμένους κρυστάλλους καλιούχων αστρίων. Η κύρια ορυκτολογική σύσταση αποτελείται από αυθιγενή καλιούχο άστριο, κλινοπτιλόλιθο, ανάλκιμο, μορντενίτη, σμεκτίτη και ιλλίτη. Σε μικρότερο βαθμό εμφανίζονται εριονίτης, χαμπαζίτης, φιλλιψίτης και αλβίτης.

Στη συνέχεια η ενότητα που καλύπτει τους ηφαιστειοκλαστικούς σχηματισμούς στο βόρειο τμήμα αποτελείται από δολομιτικούς αργίλους, τοφίτες με τοπικές εμφανίσεις εβαποριτικών ορυκτών. Η άργιλος ορυκτολογικά αποτελείται από δολομίτη, χαλαζία, χλωρίτη, ιλλίτη και ασβεστίτη. Στις επαφές με τα ηφαιστειοκλαστικά ιζήματα σχηματίζονται ανάλκιμο, σανίδινο, σμεκτίτης και ιλλίτης. Επίσης, ως ακανόνιστες σφαιροειδείς μάζες εμφανίζονται βορικά άλατα (κυρίως κολεμανίτης και δευτερευόντως ουλεξίτης), γύψος, σελεσίτης και θεναρδίτης (Stamatakis 1989a&b,

Stamatakis et al. 1989, Stamatakis and Economou 1991, Helvaci et al. 1993, Kantiranis et al. 2007).

Η τελευταία και ανώτερη ενότητα των σχηματισμών του κάτω Νεογενούς αποτελείται από πυριτιωμένους ασβεστόλιθους, πορσελανίτες, κερατόλιθους, μαργαϊκούς σχηματισμούς και ασβεστόλιθους. Έχει διατηρηθεί μόνο στο βόρειο τμήμα της ακολουθίας. Ορυκτολογικά αποτελείται από ασβεστίτη, οπάλιο, χαλκηδόνιο, χλωρίτη, ιλλίτη, σμεκτίτη και χαλαζία (Stamatakis 1986).

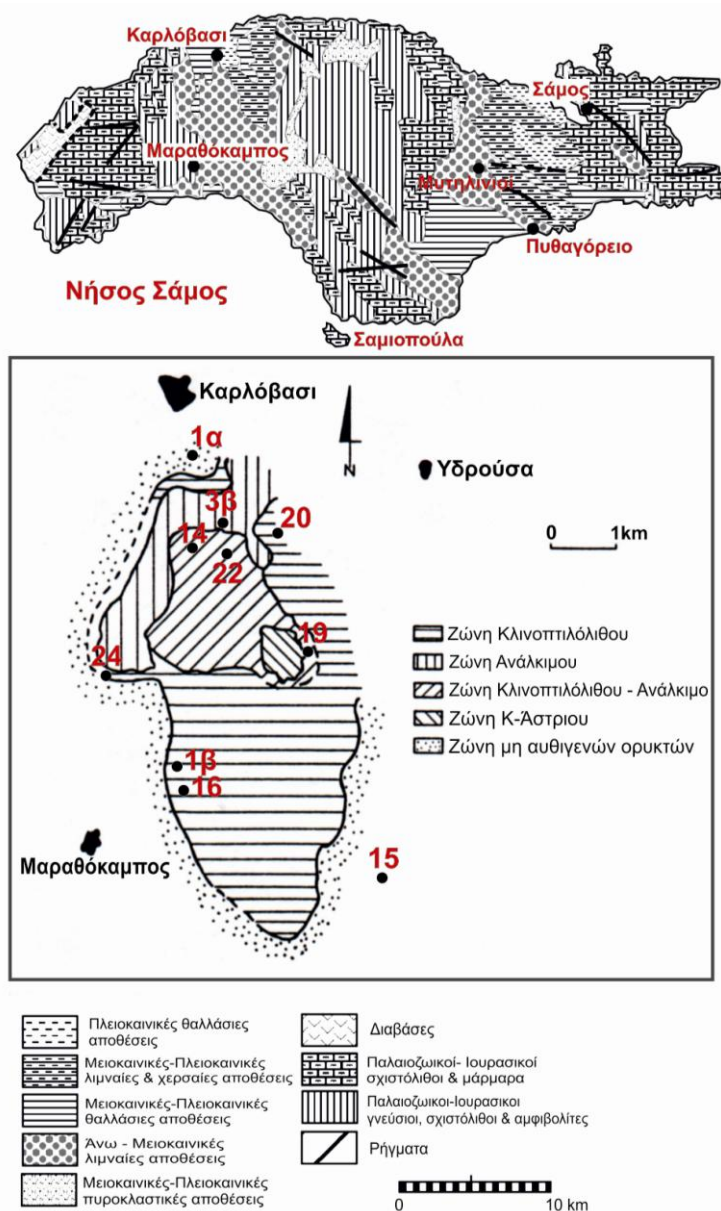
2.1.8 Λεκάνη Μυτιληνίων

Η λεκάνη των Μυτιληνίων δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια του άνω Νεογενούς. Τα ιζήματα του άνω Νεογενούς διαχωρίζονται στο βασικό κροκαλοπαγές και σε τέσσερις λιμναίους-χερσοποτάμιους σχηματισμούς (Kostopoulos et al. 2003). Στη βάση της ακολουθίας έχουν αποτεθεί ασβεστόλιθοι, βιτουμενούχοι ασβεστόλιθοι, μαργαϊκοί σχηματισμοί, πορσελανίτες, τόφοι και λίγες λιγνιτικές εμφανίσεις στα κατώτερα σημεία. Η παραπάνω λιθολογία αποτελεί το σχηματισμό του Πυθαγορείου, είναι τοποθετημένη πάνω στο κροκαλοπαγές και έχει πάχος 200m. Υπερκείμενα του σχηματισμού του Πυθαγορείου βρίσκεται ο σχηματισμός της Χώρας. Αποτελείται από ιζήματα πλούσια σε διάτομα, μαργαϊκούς σχηματισμούς και τοφίτες. Το πάχος τους φτάνει τα 50m και έχουν ηλικία μέσω-άνω Τουρόλιο. Στη συνέχεια ακολουθεί ο σχηματισμός των Μυτιληνίων. Περιέχει κλαστικά ιζήματα και τόφους. Ο σχηματισμός Κοκκάρι είναι ο ανώτερος της ακολουθίας και αποτελείται από Πλειοκαινικούς τόφους και τραβερτινοειδής σχηματισμούς με πάχος 200m (Stamatakis et al. 1989).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

3.1 Δειγματοληψία

Για την εκπόνηση της παρούσης εργασίας, συλλέχθηκαν δείγματα από την ιζημογενή λεκάνη του Καρλοβασίου, στα δυτικά της Ν. Σάμου (Εικ. 8). Η ηλικία των ιζηματογενών σχηματισμών από τους οποίους πάρθηκαν τα 10 εξεταζόμενα δείγματα ανήκει στο Τεταρτογενές. Παρακάτω δίνεται το γεωλογικό σκαρίφημα της Ν. Σάμου καθώς και της λεκάνης του Καρλοβασίου. Στο σκαρίφημα της ιζηματογενούς λεκάνης σημειώνεται η τοποθεσία λήψης του κάθε δείγματος.



Εικ. 8. Γεωλογικό σκαρίφημα της Ν. Σάμου και της λεκάνης του Καρλοβασίου με τις θέσεις δειγματοληψίας (Kantiranis et al. 2007).

3.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD)

Αντιπροσωπευτική ποσότητα από κάθε δείγμα κονιοποιήθηκε στο χέρι σε αχάτινο γουδί μέχρι να ομογενοποιηθεί. Η κονιοποίηση με το χέρι προτιμήθηκε συγκριτικά με τους μηχανικούς κονιοποιητές, για την αποφυγή φαινομένων διαστροφής ή και καταστροφής του πλέγματος ευαίσθητων ορυκτών στην κονιοποίηση, όπως είναι π.χ. τα αργιλικά ορυκτά και ο ασβεστίτης.

Η μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης των εξεταζόμενων δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ. Χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου PHILIPS PW1820/00, εξοπλισμένο με μικροεπεξεργαστή PW1710/00, λυχνία Cu και φίλτρο Ni για τη λήψη CuKα ακτινοβολίας, ενώ η περιοχή σάρωσης γωνίας 2θ ήταν 3-63° και η ταχύτητα σάρωσης 1,2°/min. Πριν την ακτινογράφιση των δειγμάτων έγινε έλεγχος της ευαισθησίας και της ακρίβειας του περιθλασίμετρου με ειδικό πρότυπο καθαρού πυριτίου. Ο τρόπος προετοιμασίας των τυχαία προσανατολισμένων παρασκευασμάτων, οι δειγματολήπτες και οι συνθήκες σάρωσης όλων των δειγμάτων ήταν ακριβώς οι ίδιες. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων έγινε με βάση τις απαριθμήσεις συγκεκριμένων ανακλάσεων, που δεν επηρεάζονται από καμία άλλη ανάκλαση και λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και το συντελεστή απορρόφησης μάζας των ορυκτολογικών φάσεων. Διορθώσεις των ποσοστών των ορυκτών που αναγνωρίστηκαν έγιναν με χρήση εξωτερικών πρότυπων μιγμάτων των περισσότερων ορυκτών που συμμετέχουν στα εξεταζόμενα δείγματα.

Από τη μορφολογική εξέταση του περιθλασιογράμματος μπορούμε να αντιληφθούμε την παρουσία άμορφου υλικού ως μια ή περισσότερες πλατιές ανακλάσεις (αναθόλωση του υποβάθρου) μεταξύ 10-50° 2θ (Guinier 1963), αλλά πιο συχνά ως μια κύρια πλατιά ανάκλαση μεταξύ 10-18° 2θ (Kantiranis et al. 1999). Η ποσοτική εκτίμηση του συνολικού ποσοστού του άμορφου υλικού που περιέχουν τα εξεταζόμενα δείγματα επιτεύχθηκε με τη σύγκριση του εμβαδού κάθε πλατιάς ανάκλασης, που αντιπροσώπευσε το άμορφο υλικό σε κάθε δείγμα, με την ανάλογη περιοχή πρότυπων μιγμάτων ορυκτών και διαφορετικών ποσοστών φυσικού άμορφου υλικού (Kantiranis et al. 2004, Δρακούλης κ.α 2005). Σύμφωνα με τους Kantiranis et al.

(2006) το όριο ανίχνευσης της μεθόδου είναι $\pm 2\%$ κ.β.

Η διάκριση των αργιλικών ορυκτών και ο προσδιορισμός των μεταξύ τους αναλογιών γίνεται με τη χρήση μιας σειράς ειδικών παρασκευασμάτων που προετοιμάζονται για το σκοπό αυτό. Αναλυτικά, έγιναν διαδοχικά οι παρακάτω κατεργασίες:

A) Προετοιμάστηκε από υδατικό αιώρημα κάθε δείγματος παράλληλα προσανατολισμένο παρασκεύασμα. Τα παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα (Oriented) βοηθούν στην ενίσχυση των βασικών ανακλάσεων (κυρίως των 001) των φυλλοπυριτικών ορυκτών. Επειδή σ' αυτά τα παρασκευάσματα οι ρυθμοί καθίζησης των αργιλικών ορυκτών δεν διαφέρουν σημαντικά, οι σχετικές αναλογίες των ανακλάσεών τους δεν επηρεάζονται ουσιαστικά κατά τη διάρκεια αυτής της μεθόδου προετοιμασίας. Τα δείγματα αφήνονται να στεγνώσουν σε θερμοκρασία δωματίου και κατόπιν σαρώνονται με τη μέθοδο XRD.

B) Παρασκευάσματα διαποτισμένα με αιθυλενογλυκόλη (Glycolated). Αφού σαρωθούν τα παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα τοποθετούνται σε θάλαμο με ατμούς αιθυλενογλυκόλης για τουλάχιστον 24 ώρες. Ορισμένα αργιλικά ορυκτά (π.χ. σμεκτίτες) προσροφούν στο πλέγμα τους μόρια αυτού του διπολικού υγρού, αυξάνοντας τις ενδοστοιβαδικές τους αποστάσεις, με αποτέλεσμα τη μετατόπιση των ανακλάσεών τους στο περιθλασιόγραμμα. Τα διπολικά μόρια προτιμούνται στη μελέτη των αργιλικών ορυκτών, γιατί συντελούν στην αύξηση των εντάσεων της δεύτερης, τρίτης κ.λπ. ανάκλασής τους και στην ανάπτυξη, σε θερμοκρασία δωματίου, σχετικά σταθερών συμπλεγμάτων δύο στρωμάτων μεταξύ όλων των ποικιλιών των διοκταεδρικών σμεκτιτών. Τα γλυκοποιημένα παρασκευάσματα σαρώνονται αμέσως μόλις απομακρυνθούν από το θάλαμο, διότι οι ατμοί της αιθυλενογλυκόλης είναι ιδιαίτερα πτητικοί και τα αργιλικά ορυκτά σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση.

Γ) Παρασκευάσματα πυρωμένα στους 550 °C (Heated). Τα γλυκοποιημένα παρασκευάσματα μετά την ολοκλήρωση της σάρωσής τους στο περιθλασίμετρο τοποθετούνται σε φούρνο που ελέγχεται ηλεκτρονικά και σταδιακά επιτυγχάνεται θερμοκρασία 550 ± 2 °C. Στη θερμοκρασία αυτή παραμένουν για 2,5 ώρες. Κατόπιν

απομακρύνονται από το φούρνο και ψύχονται σε θερμοκρασία δωματίου. Η κατεργασία αυτή πραγματοποιείται όταν χρειάζεται να γίνει διάκριση του χλωρίτη από τα υπόλοιπα αργιλικά ορυκτά. Η ανάκλαση πρώτης τάξης του χλωρίτη αυξάνει σε ένταση και μετατοπίζεται ελαφρά από τα $\sim 14,3\text{\AA}$ στα $\sim 13,9\text{\AA}$, ενώ όλων των άλλων από τα $12,5\text{-}15,5\text{\AA}$ στα $10\text{\AA}$ περίπου.

3.3 Κορεσμός με οξικό αμμώνιο (AMAS)

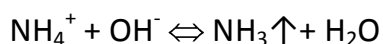
Η μέθοδος AMAS (Ammonium Acetate Saturation) χρησιμοποιήθηκε από τους Bain & Smith (1987) για την μέτρηση καταρχήν της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας κρυσταλλικών υλικών. Η δεσμευτική ικανότητα αναφέρεται στην ικανότητα ρόφησης χημικών ειδών από τα υδατικά τους διαλύματα και αποδίδεται στις παρακάτω χημικές διεργασίες: α) απορρόφηση, η οποία πραγματοποιείται κυρίως με αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής, β) προσρόφηση και γ) επιφανειακή επικάθιση. Η προσρόφηση και η επιφανειακή επικάθιση έχουν να κάνουν με διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των κόκκων των υλικών.

Αρχικά, παρασκευάζεται διάλυμα 1N οξικού αμμωνίου ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) και το pH του διαλύματος επιδιώκεται να είναι 7,0. Για το κάθε δείγμα κοκκομετρίας $<63\text{ }\mu\text{m}$ δημιουργούνται 4 επιμέρους δείγματα βάρους 100-150 mg το καθένα και τοποθετούνται σε δοκιμαστικούς σωλήνες των 15 ml. Στη συνέχεια προσθέτονται 10 ml διαλύματος $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ και αναδεύουμε για λίγα δευτερόλεπτα έντονα με το χέρι. Κατόπιν τοποθετούνται σε περιστροφικό αναδευτήρα για 24 ώρες. Ακολουθεί φυγοκέντρωση στις 1500 στροφές/λεπτό για 4 λεπτά, αποχύνουμε το υπερκείμενο διαυγές διάλυμα και προσθέτουμε νέα 10 ml διαλύματος $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ακολουθώντας την ίδια διαδικασία. Πραγματοποιείται συνολικά 10ήμερος κορεσμός (Kantiranis et al. 2004). Με τη διαδικασία αυτή δεσμεύονται ιόντα αμμωνίου στο εξεταζόμενο υλικό με μηχανισμούς που θα περιγραφούν παρακάτω.

Αφού ολοκληρωθεί ο κορεσμός με διάλυμα $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, ακολουθεί πλύση των δειγμάτων με 99% ισοπροπυλική αλκοόλη για την απομάκρυνση της περίσσειας NH_4^+ . Συγκεκριμένα, προσθέτονται 10 ml ισοπροπυλικής αλκοόλης σε κάθε δοκιμα-

στικό σωλήνα και αναδεύουμε έντονα με το χέρι. Ακολουθεί φυγοκέντριση στις 2500 στροφές/λεπτό για 5 λεπτά. Η διαδικασία της πλύσης επαναλαμβάνεται συνολικά 6 φορές. Μετά την 6^η πλύση συλλέγουμε το υπερκείμενο διάλυμα σε ποτήρι ζέσης και ελέγχουμε με προσθήκη αντιδραστηρίου Nessler (αλκαλικό διάλυμα $K_2[HgI_4]$) και πυκνό διάλυμα NaOH, εάν σχηματίζεται καστανό ίζημα ή καστανοκίτρινο διάλυμα. Η παρουσία του ιζήματος ή του διαλύματος σημαίνει ότι εξακολουθεί να υπάρχει περίσσεια ιόντων NH_4^+ , οπότε πρέπει να επαναληφθεί η διαδικασία της πλύσης. Τέλος, τα δείγματα αφήνονται να ξεραθούν σε θερμοκρασία δωματίου.

Για τη μέτρηση της δεσμευτικής ικανότητας χρησιμοποιήθηκε ιοντόμετρο τύπου JENWAY 3340 Ion/pH Meter συνδυασμένο με ηλεκτρόδιο αμμωνίας τύπου ORION. Αρχικά μεταφέρουμε το ξηραμένο υλικό σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml εφοδιασμένο με πώμα και προσθέτουμε 50 ml H_2O ελεύθερο αζώτου. Αναδεύουμε σε μαγνητικό αναδευτήρα μέχρι το υλικό να έρθει σε αιώρηση και βυθίζουμε το ηλεκτρόδιο της αμμωνίας λαμβάνοντας προφυλάξεις για την αποφυγή παγίδευσης φυσαλίδων αέρα στην μεμβράνη του ηλεκτροδίου. Κατόπιν προσθέτουμε στο αιώρημα 0,5 ml 10M NaOH και το pH του διαλύματος ανέρχεται σε τιμές >11. Σε αυτή την περιοχή pH το δεσμευμένο στο δείγμα αμμώνιο μετατρέπεται σε αέρια αμμωνία σύμφωνα με την αντίδραση:



Εξαιτίας της παραγωγής αέριας φάσης δημιουργείται δυναμικό στην επιφάνεια αιωρήματος και μεμβράνης ηλεκτροδίου το οποίο καταγράφεται από το ιοντόμετρο και μετατρέπεται σε συγκέντρωση ιόντων αμμωνίου. Περιμένουμε να σταθεροποιηθούν οι ενδείξεις του οργάνου και καταγράφουμε τις τιμές. Η ακρίβεια του ηλεκτροδίου ελέγχεται κάθε δύο ώρες με τη χρήση πρότυπου διαλύματος NH_4Cl συγκέντρωσης 1, 0,1 και 0,01 M.

Η δεσμευτική ικανότητα του δείγματος (UA) δίνεται από τον τύπο:

$$UA = \frac{M \times V}{W} \times 100, \quad (meq/100g)$$

όπου M η ένδειξη του ιοντόμετρου σε moles/l, V ο όγκος (σε L) του ελεύθερου από άζωτο νερού που προστίθεται και W το αρχικό βάρος (σε g) του δείγματος. Για το

καθένα από τα εξεταζόμενα υλικά προκύπτουν 4 τιμές, από τις οποίες εξάγεται ο μέσος όρος μεταξύ της μικρότερης και μεγαλύτερης τιμής. Από την τιμή αυτή και από τις άλλες δύο τιμές που απομένουν εξάγεται ο σταθμισμένος μέσος όρος, ο οποίος αντιπροσωπεύει τη δεσμευτική ικανότητα του εξεταζόμενου δείγματος. Η μέθοδος πιστοποιήθηκε με πρότυπα μίγματα άμορφου υλικού και κρυσταλλικών φάσεων και η τυπική απόκλιση της βρέθηκε 5 meq/100g (Δρακούλης 2005).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Ορυκτολογική σύσταση

Στον πίνακα 1 δίνεται η ορυκτολογική σύσταση των 10 εξεταζόμενων δειγμάτων. Η μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης έγινε με περιθλασιμετρία ακτίνων – Χ.

Προκύπτει ότι, στα δείγματα κυρίαρχη είναι η παρουσία των μικροποροδών ορυκτών. Από αυτά βασική ομάδα αποτελούν οι ζεόλιθοι. Ο κλινοπτιλόλιθος, ο μορντενίτης, το ανάλκιμο και ο φιλλιψίτης είναι οι ζεόλιθοι που αναγνωρίστηκαν. Εξαιρέση αποτελεί το δείγμα Sam 20 στο οποίο την κύρια φάση αποτελούν τα διογκούμενα αργιλικά ορυκτά.

Δευτερεύοντα λόγο στην σύσταση των μικροποροδών ορυκτών έχουν τα αργιλικά ορυκτά με τη μορφή διογκούμενων αργιλικών ορυκτών και μαρμαρυγίων.

Σε μικρότερα ποσοστά εντοπίστηκε χαλαζίας και καλιούχος άστριος. Ενώ, ο οπάλιος- Α και το ηφαιστειακό γυαλί αποτελούν τις μη κρυσταλλικές φάσεις.

Πίνακας 1. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των εξεταζόμενων δειγμάτων.													
Δείγμα	Cpt	Mor	Ana	Phi	Σύνολο	Αργιλικά ορυκτά		TMM	Q	Kf	Μη κρυσταλλικά		Σύνολο
						SC	M				O-A	VG	
Sam 1a	58	20			78	8	5	91	5	4			9
Sam 1b			70		70	2	5	77	4	9		10	23
Sam 3b	34				34	28	10	72	3	16		9	28
Sam 14			31		31		3	34		38			38
Sam 15		64			64			64		12	14	10	36
Sam 16	21		29		50	14	8	72		28			28
Sam 19	34				34	4	23	61		31		8	39
Sam 20	18			28	46	42	2	90		10			10
Sam 22	89				89		4	93		7			7
Sam 24	51				51	5	14	70		30			30

Cpt: Κλινοπτιλόλιθος, Mor: Μορντενίτης, Ana: Ανάλκιμο, Phi: Φιλλιψίτης, SC: Διογκούμενα αργιλικά ορυκτά, M: Μαρμαρυγίας, TMM: Σύνολο μικροποροδών ορυκτών, Q: Χαλαζίας, Kf: Κ-ούχος άστριος, O-A: Οπάλιος-Α, VG: Ηφαιστειακό γυαλί.

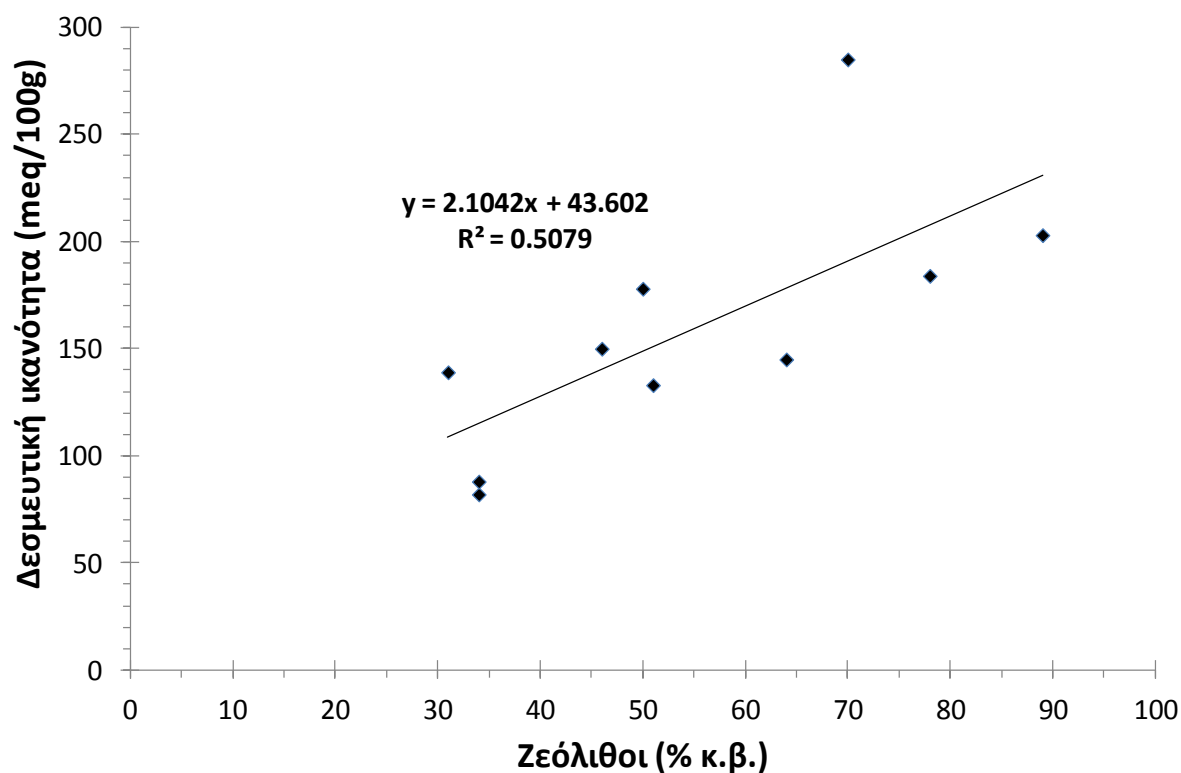
4.2 Δεσμευτική ικανότητα

Στον πίνακα 2 δίνεται η δεσμευτική ικανότητα των εξεταζόμενων δειγμάτων όπως αυτή προέκυψε από τη μέθοδο AMAS (Ammonium Acetate Saturation), καθώς και η τυπική απόκλιση, η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή κάθε δείγματος.

Συγκεκριμένα, η δεσμευτική ικανότητα που μετρήθηκε βρέθηκε μεταξύ 82 ± 3 meq/100g (δείγμα Sam 3b) και 285 ± 4 meq/100g (δείγμα Sam 1b). Τα δείγματα που εμφανίζουν χαμηλή δεσμευτική ικανότητα είναι φτωχά σε ζεόλιθο (π.χ. δείγματα Sam 3b και Sam 19), ενώ στα δείγματα που μετρήθηκε υψηλή δεσμευτική ικανότητα είναι εμφανής η επίδραση του τύπου του ζεόλιθου στην τιμή αυτή. Η θεωρητική δεσμευτική ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου είναι 254 meq/100g, του μορντενίτη 229 meq/100g, του φιλλιψίτη 387 meq/100g και του ανάλκιμου 454 meq/100 (Holmes 1994).

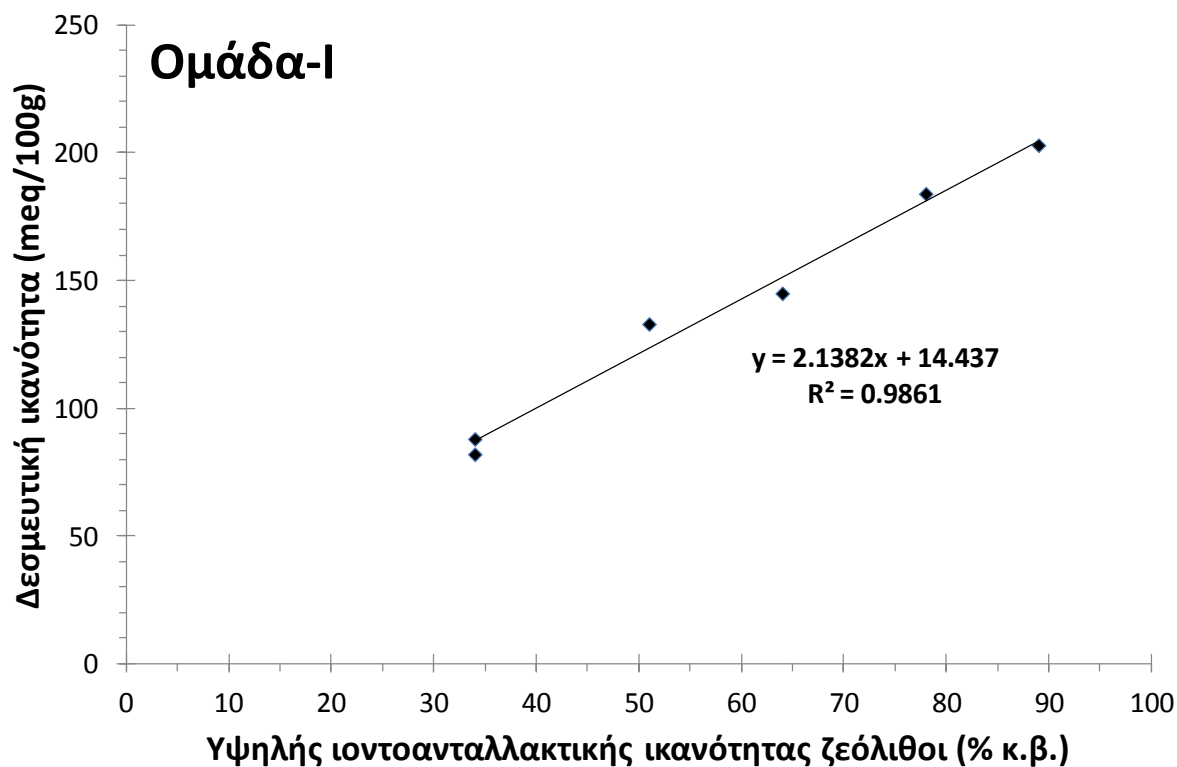
Πίνακας 2. Δεσμευτική ικανότητα (meq/100g) των εξεταζόμενων δειγμάτων.				
Δείγμα	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	Ελάχιστο	Μέγιστο
Sam 1a	184	5	178	189
Sam 1b	285	4	280	290
Sam 3b	82	3	78	85
Sam 14	139	4	133	142
Sam 15	145	3	141	148
Sam 16	178	3	175	181
Sam 19	88	3	85	91
Sam 20	150	4	146	155
Sam 22	203	4	199	208
Sam 24	133	3	130	136

Στην εικόνα 9 παρουσιάζεται η συσχέτιση της δεσμευτικής ικανότητας με το ποσοστό των ζεόλιθων. Διαπιστώνουμε ότι υπάρχει σχετικά καλή γραμμική συσχέτιση, ενώ από το μορφολογική αξιολόγηση του διαγράμματος φαίνεται ότι ο εξεταζόμενος πληθυσμός δειγμάτων μπορεί να χωριστεί σε δύο ομάδες ανάλογα με τη θεωρητική δεσμευτική ικανότητα του τύπου του ζεόλιθου που περιέχεται σε αυτά.

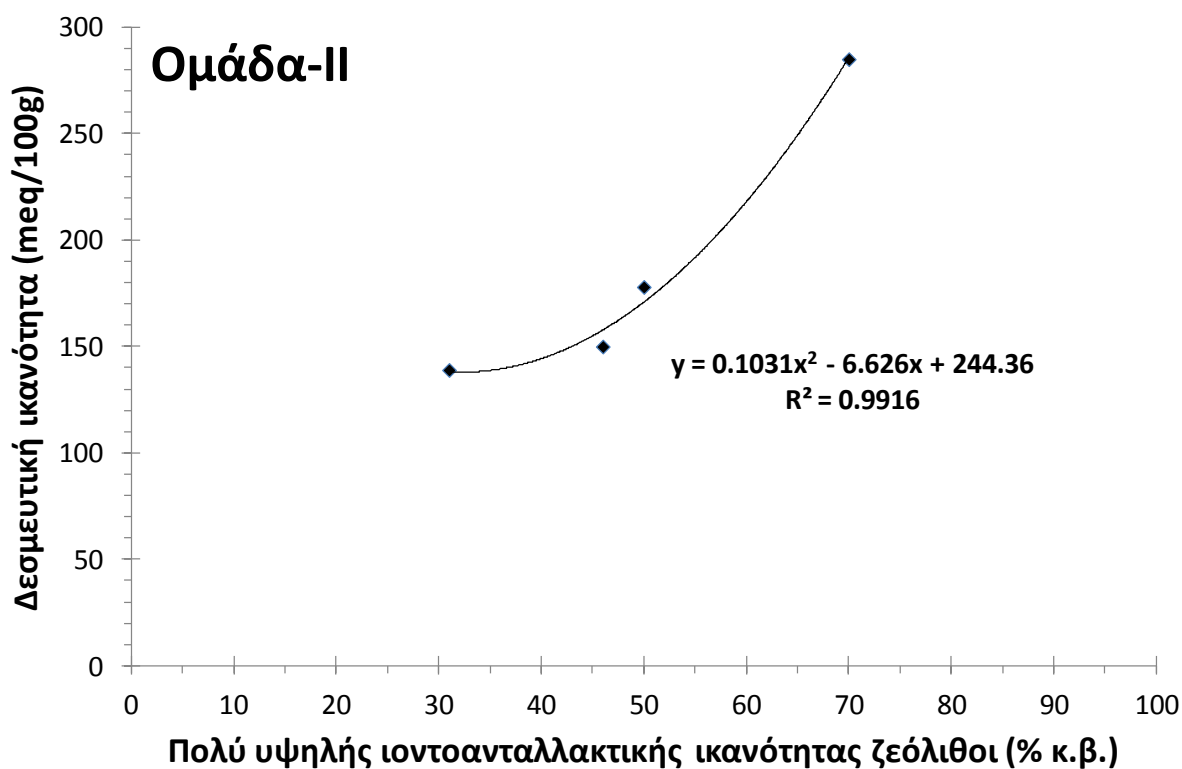


Εικόνα 9. Συσχέτιση ποσοστού περιεχόμενου ζεόλιθου με τη δεσμευτική ικανότητα.

Στις εικόνες 10 και 11 παρουσιάζεται η κατανομή της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας ανάλογα με το επί τις εκατό ποσοστό κατά βάρος των ζεόλιθων με υψηλή (κλινοπτιλόλιθος και μορντενίτης) και πολύ υψηλή (φιλλιψίτης και ανάλκιμο) ιοντοανταλλακτική ικανότητα, αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι υπάρχει πολύ καλή συσχέτιση και στις δύο περιπτώσεις, γεγονός που δείχνει ότι η κύρια διεργασία που ρυθμίζει την δεσμευτική ικανότητα που μετρήθηκε στα εξεταζόμενα δείγματα είναι η ιοντοανταλλακτική ικανότητα του περιεχόμενου ζεόλιθου.

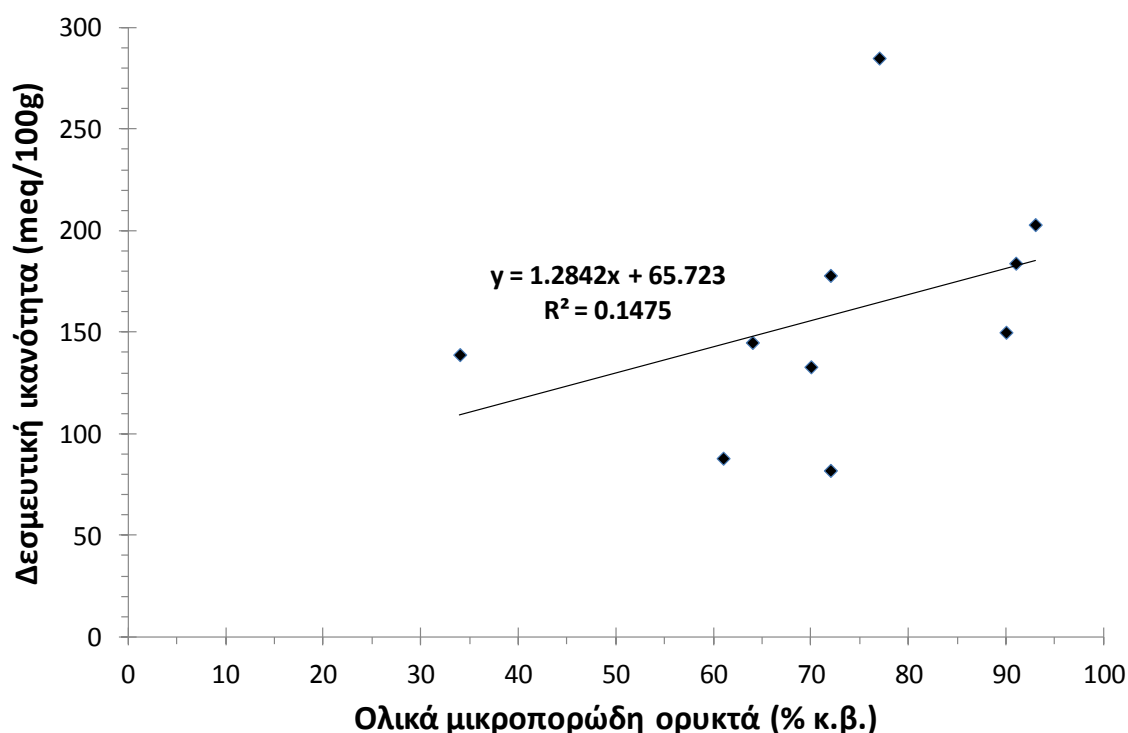


Εικόνα 10. Συσχέτιση ποσοστού περιεχόμενου υψηλής ιοντοανταλλακτικής ικανότητας ζεόλιθου με τη δεσμευτική ικανότητα.



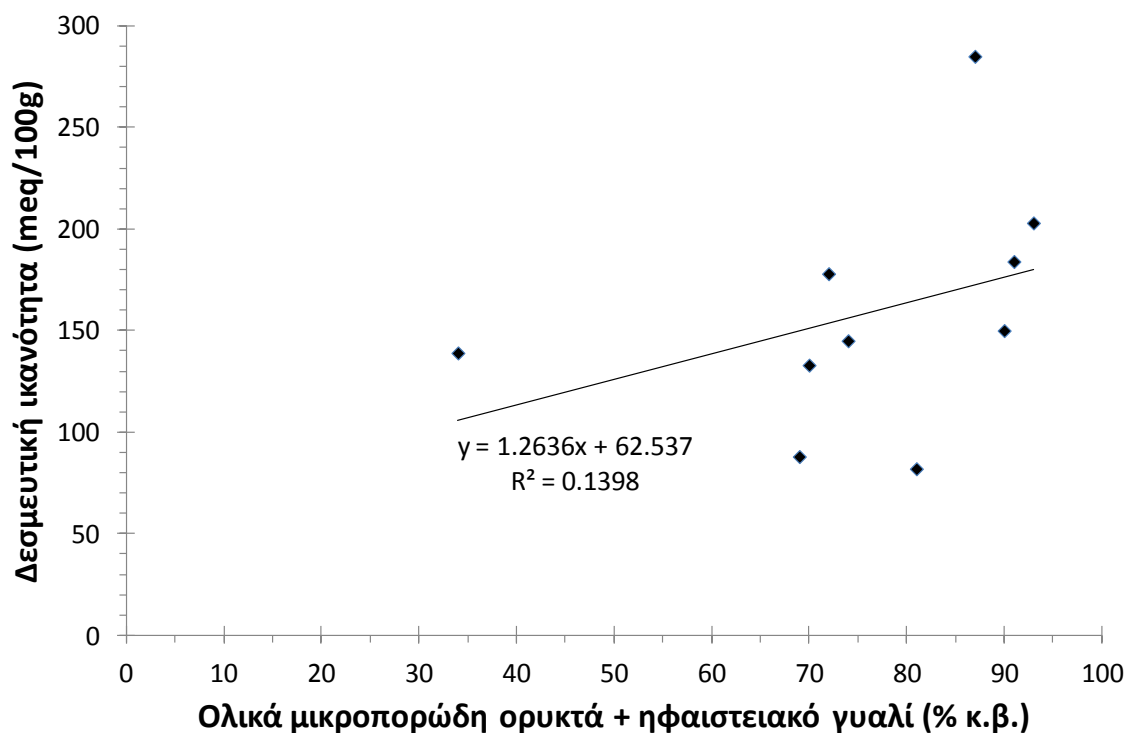
Εικόνα 11. Συσχέτιση ποσοστού περιεχόμενου πολύ υψηλής ιοντοανταλλακτικής ικανότητας ζεόλιθου με τη δεσμευτική ικανότητα.

Ιδιαίτερα στα δείγματα που περιέχουν πολύ υψηλής ιοντοανταλλακτικής ικανότητας ζεόλιθους η συσχέτιση μεταξύ του ποσοστού τους και της δεσμευτικής ικανότητας που μετρήθηκε είναι εκθετική. Σε παρόμοια παρατήρηση κατέληξαν και οι Kantiranis et al. (2010) μελετώντας της δεσμευτική ικανότητα πλούσιων σε ανάλκιμο τόφφων από τη Ν. Σάμο. Αυτό δείχνει ότι, συγκριτικά με τα αντίστοιχα δείγματα που περιέχουν υψηλής δεσμευτικής ικανότητας ζεόλιθους, είναι δυνατόν ένα υλικό με χαμηλότερα ποσοστά περιεχόμενου ζεόλιθου να έχει σημαντικές χρήσεις.



Εικόνα 12. Συσχέτιση ποσοστού ολικών μικροπορώδων ορυκτών με τη δεσμευτική ικανότητα.

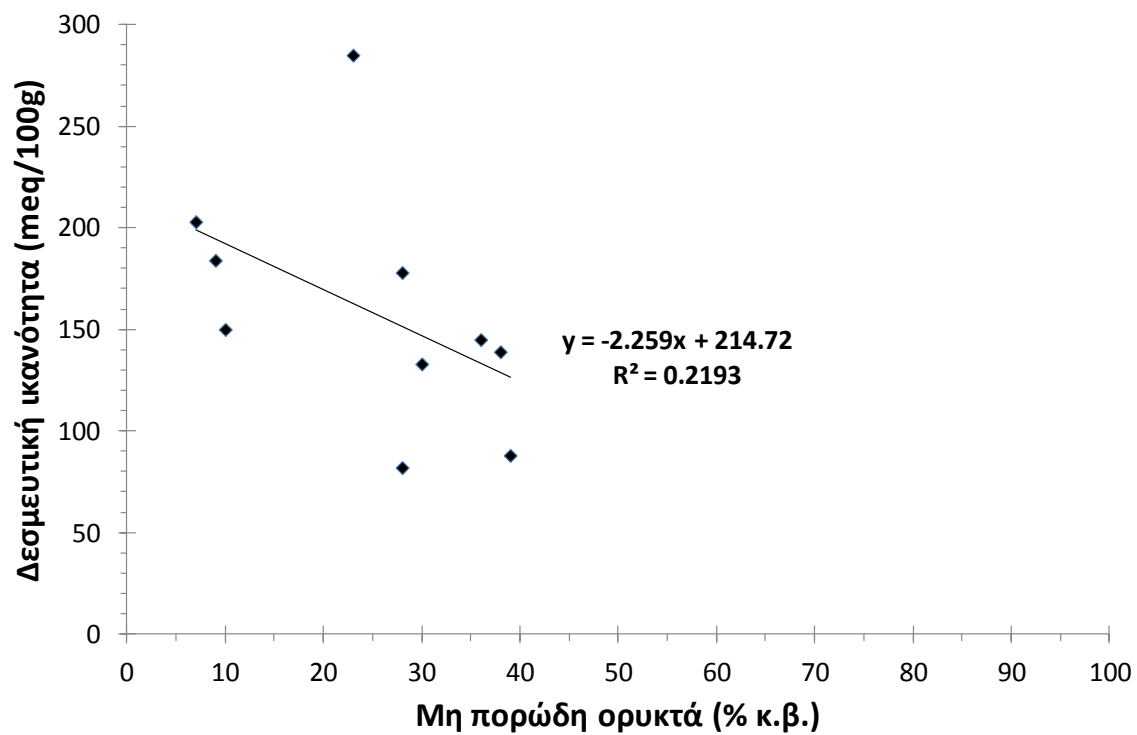
Στην Εικ. 12 παρουσιάζεται η κατανομή της δεσμευτικής ικανότητας σε σχέση με το ποσοστό του συνόλου των μικροπορώδων ορυκτών. Διαπιστώνουμε πως, σε σύγκριση με το διάγραμμα της Εικ. 9, η γραμμική συσχέτιση είναι πολύ χαμηλότερη, γεγονός που οφείλεται στην ύπαρξη των αργιλικών ορυκτών σε σημαντική ποσότητα σε αρκετά δείγματα και στη χαμηλή συνεισφορά σε ιοντοανταλλακτική ικανότητα που έχουν αυτά (Deer et al. 1992) σε σύγκριση με τους περιεχόμενους ζεόλιθους.



Εικόνα 13. Συσχέτιση ποσοστού ολικών μικροπορώδων ορυκτών+ηφαιστειακού γυαλιού με τη δεσμευτική ικανότητα.

Στην Εικ. 13 παρουσιάζεται η συσχέτιση της δεσμευτικής ικανότητας με το συνολικό ποσοστό των μικροπορώδων ορυκτών και του ηφαιστειακού γυαλιού. Παρατηρείται πως τόσο η κατανομή των δεδομένων, όσο και ο συντελεστής συσχέτισης των διαγραμμάτων των εικ. 10 και 11 είναι παρόμοια, γεγονός που δείχνει πως το ηφαιστειακό γυαλί στα εξεταζόμενα δείγματα δεν επηρεάζει τη δεσμευτική τους ικανότητα. Σύμφωνα με του Δρακούλης κ.α. (2005) το ηφαιστειακό γυαλί δεν αυξάνει τη δεσμευτική ικανότητα ενός δείγματος ανάλογα με το ποσοστό του, αλλά η χημική του σύσταση είναι αυτή που καθορίζει κυρίως τη συμπεριφορά του στη δεσμευτική ικανότητα.

Στην Εικ. 14 παρουσιάζεται η συσχέτιση της δεσμευτικής ικανότητας με το ποσοστό των μη πορώδων ορυκτών. Παρατηρούμε πως σε αυτή τη περίπτωση η γραμμική συσχέτιση είναι χαμηλή και αρνητική. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα μη πορώδη ορυκτά δεν εμφανίζουν ιοντοανταλλακτική ικανότητα.



Εικόνα 14. Συσχέτιση ποσοστού των μη-πορώδων με τη δεσμευτική ικανότητα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν 10 ζεολιθοφόρα πετρώματα τα οποία προέρχονται από ιζηματογενούς και ηφαιστειο-ιζηματογενούς σύστασης σχηματισμούς της Ν. Σάμου. Η δειγματοληψία έγινε από τη λεκάνη του Καρλοβασίου, στη δυτική Σάμο. Τα δείγματα μελετήθηκαν για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης και της δεσμευτικής ικανότητας τους.

Από την ορυκτολογική ανάλυση, αναγνωρίστηκαν σε όλα τα δείγματα ζεόλιθοι. Πιο συγκεκριμένα βρέθηκε, στο μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων, κλिनοπτιλόλιθος με ποσοστά από 18 έως 89 % κ.β, μορντενίτης σε δύο δείγματα με ποσοστά 20 % κ.β και 64 % κ.β αντίστοιχα, φιλλιψίτης σε ένα δείγμα με ποσοστό 28 % κ.β και ανάλκιμο σε τρία δείγματα με ποσοστά από 29 έως 70 % κ.β.

Από τον υπολογισμό της δεσμευτικής ικανότητας των εξεταζόμενων δειγμάτων προκύπτει ότι το δείγμα Sam 3b με περιεκτικότητα 34 % κ.β σε κλινοπτιλόλιθο παρουσιάζει τη μικρότερη τιμή δεσμευτικής ικανότητας με 82 ± 3 meq/100g. Αντίθετα το δείγμα Sam 1b με περιεκτικότητα 70% κ.β σε ανάλκιμο παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή δεσμευτικής ικανότητας με 285 ± 4 meq/100g.

Διαπιστώθηκε ότι η κύρια διεργασία που λαμβάνει χώρα στα πειράματα μέτρησης της δεσμευτικής ικανότητας είναι η ιοντοανταλλαγή. Τα δείγματα χωρίζονται σε δύο μεγάλες ομάδες ανάλογα με τη θεωρητική δεσμευτική ικανότητα του περιεχόμενου ζεόλιθου. Η πρώτη ομάδα αφορά τους υψηλής ιοντοανταλλακτικής ικανότητας ζεόλιθους (κλινοπτιλόλιθο και μορντενίτη), ενώ η δεύτερη ομάδα αφορά τους πολύ υψηλής ιοντοανταλλακτικής ικανότητας ζεόλιθους (ανάλκιμο και φιλλιψίτη). Προκύπτει ότι, συγκριτικά με τα αντίστοιχα δείγματα που περιέχουν υψηλής δεσμευτικής ικανότητας ζεόλιθους, είναι δυνατόν ένα υλικό με χαμηλότερα ποσοστά περιεχόμενου ζεόλιθου να έχει σημαντικές χρήσεις.

Τα εξεταζόμενα δείγματα, λαμβάνοντας υπόψη την ορυκτολογική σύσταση και τη μέση τιμή της δεσμευτικής ικανότητας μπορούν να αξιολογηθούν όσον αναφορά την καταλληλότητά τους για διάφορες χρήσεις. Τα δείγματα Sam 1b, Sam 22, και Sam 16 μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ποικίλες βιομηχανικές – γεωκτηνοτροφικές

και περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως: σε ζωοτροφές ως συμπληρώματα διατροφής, ως βελτιωτικό αγροτικών καλλιεργειών, ως υπόστρωμα θερμοκηπίων, ως βελτιωτικό ποιότητας πόσιμου νερού.

Ακόμα χρησιμοποιούνται για περιβαλλοντικούς σκοπούς σε τεχνητούς υγροβιότοπους και σε μονάδες διατήρησης υδάτων. Επιπλέον η ρίψη τους σε κλειστά υδρολογικά συστήματα όπως σε λίμνες συμβάλει στον εμπλουτισμό σε οξυγόνο του νερού, στη μείωση του ευτροφισμού βελτιώνοντας έτσι τη διαβίωση των οργανισμών στα υδάτινα οικοσυστήματα.

Απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση των συγκεκριμένων ζεολιθοφόρων ιζηματογενών σχηματισμών προκειμένου να αποτυπωθεί πλήρως η έκτασή τους, τα ποιοτικά και τα ποσοτικά χαρακτηριστικά τους και τελικά να εκτιμηθεί το οικονομικό τους ενδιαφέρον.

Αντίθετα τα υπόλοιπα ζεολιθικά δείγματα, εκτός αυτών που περιέχουν μορντενίτη και υψηλό ποσοστό σε διογκούμενα αργιλικά ορυκτά, θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογή σε χαμηλότερων ποιοτικών απαιτήσεων χρήσεις όπως σε οικοδομικές δραστηριότητες, ως υποκατάστατα στην άμμου ή ως ελαφροβαρή αδρανή υλικά στα παραδοσιακά κονιάματα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Bain C. and Smith L., 1987. Chemical analysis. In: Wilson M. (ed.), A handbook of determinative methods in clay mineralogy, Glasgow, Blackie, 248-274.
- Brady P.V., 1996. Physics and Chemistry of Mineral Surfaces. CRC Press, New York.
- Γκοντελίτσας Α., Μισαηλίδης Π., Φιλιππίδης Α., Παυλίδου Ε. και Καντηράνης Ν., 2000. Διερεύνηση της αλληλεπίδρασης τοξικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων με τον μαργαϊκό ασβεστόλιθο του λιγνιτικού κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. 1ο Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας Ε.Γ.Ε., Κοζάνη, Πρακτικά, 96-110.
- Δρακούλης Α., 2005. Ο ρόλος του ηφαιστειακού γυαλιού στη δεσμευτική ικανότητα των βιομηχανικών πετρωμάτων της Μήλου. Διατριβή Ειδίκευσης, Α.Π.Θ., 43 σ.
- Δρακούλης Α., ΚΑΝΤΗΡΑΝΗΣ Ν., Φιλιππίδης Α. και Στεργίου Α., 2005. Δεσμευτική ικανότητα πλούσιων σε άμορφες φάσεις βιομηχανικών υλικών της νήσου Μήλου. 2ο Συνέδριο Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας Ε.Γ.Ε., Θεσσαλονίκη, Πρακτικά, 55-63.
- Deer W.A., Howie R.A. and Zussman J., 1992. An Introduction to the Rock-Forming Minerals, 2nd edn. London, Longman, 696pp.
- Filippidis A., 1993. New find of moissanite in the Metaxades zeolite-bearing volcanoclastic rocks, Thrace County, Greece, Neues Jahrbuch fur Mineralogie Monatshefte, 11, 521-527.
- Filippidis A., and Kantiranis N., 2005. Industrial, agricultural and environmental uses of the natural zeolites of Thrace, Bull. Geol. Soc. Greece, 37, 90-101. (in Greek with English summary)
- Filippidis A., and Kassoli-Fournaraki A., 2000. Environmental uses of natural zeolites from Evros district, Thrace, Greece, Proc. 5th Int. Conf. on Environmental Pollution, Thessaloniki, 28 August-1 September, 149-155.
- Guinier A., 1963. X-Ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies, San Francisco, Freeman H.W. and Company, 378 p.

- Helvaci C., Stamatakis M.G., Zagourogrou K. and Kanaris J., 1993. Borate minerals and related authigenic silicates in northeastern Mediterranean Late Miocene Continental Basins. *Exploration and Mining Geology* 2, 171-178.
- Hochella Jr. M.F. and White A.F., 1990. Mineral-Water Interface Geochemistry. Mineralogical Soc. of America, Reviews in Mineralogy, 23, Washington D.C.
- Holmes D., 1994. Zeolites. In: Car D. (senior ed.), *Industrial Minerals and Rocks*, Michigan, Braun-Brumfield, Inc., Ann Arbor, 1129-1158.
- Jenne E., 1998. Adsorption of Metals by Geomedia. Academic Press, New York.
- Καντηράνης Ν., Στεργίου Χ.Α., Φιλίππιδης Α. και Δρακούλης Α., 2004. Υπολογισμός του ποσοστού του άμορφου υλικού με τη χρήση περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-Χ. 10ο Διεθνές Συνέδριο Ε.Γ.Ε., Θεσσαλονίκη, Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 36/1: 446-453.
- Kantiranis N., Chrissafis C., Filippidis A. and Paraskevopoulos K.M., 2006. Thermal distinction of HEU-type mineral phases contained in Greek zeolite-rich volcanoclastic tuffs. *European Journal of Mineralogy*, 18: 509-516.
- Kantiranis N., Filippidis A., Stamatakis M, Tzamos E. and Drakoulis A., 2007. A preliminary study of the colemanite-rich tuff layer from the Sourides Area, Karlovassi Basin, Samos Island, Hellas. *Proceedings of the 11th International Congress, Athens, May, 2007, Bulletin of the Geological Society of Greece* 40, 769-774.
- Kantiranis N., Sikalidis C., Papastergios G., Squires C. and Filippidis A., 2010. Continuous extra-framework Na^+ release from Greek analcime-rich tuffs on exchange with NH_4^+ . XIX Congress of the Carpathian Balkan Geological Association Thessaloniki, Greece, 23-26 September 2010, *Scientific Annals, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, Spec. Publ.*, 100, 81-87
- Kantiranis N., Tsirambides A., Filippidis A. and Christaras B., 1999. Technological characteristics of the calcined limestone from Agios Panteleimonas, Macedonia, Greece. *Materials and Structures*, 32: 546-551.
- Kassoli-Fournaraki A., Stamatakis M., Hall A., Filippidis A., Michailidis K., Tsirambides A., and Koutles Th., 2000. The Ca-rich clinoptilolite deposit of Pentalofos,

- Thrace, Greece. In C. Colella and Mumpton (eds), *Natural Zeolites for the Third Millennium*, 193-202, Napoli, De Frede, 481pp
- Kirov G.N., Filippidis A., Tsirambidis A., Tzvetanov R.G., and Kassoli-Fournaraki A., 1990. Zeolite-bearing rocks in Petrota area (Eastern Rhodope Massif, Greece), *Geologica Rhodopica*, 2, 500-511.
- Kostopoulos D.S., Sen S., and Koufos G.D., 2003. Magnetostratigraphy and revised chronology of the late Miocene localities of Samos, Greece. *International Journal of Earth Sciences* 92, 779-794.
- Koutles Th., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A. and Tsirambides A., 1995. Geology and geochemistry of the Eocene zeolitic-bearing volcanoclastic sediments of Metaxades, Thrace, Greece, *Estudios Geologicos*, 51, 19-27
- Mumpton F.A., 1973. Scanning electron microscopy and the origin of sedimentary zeolites. *Proc. 3rd Int. Molecular Sieve Conf.* pp. 159-161.
- Munson R.A. and Sheppard R.A., 1974. Natural zeolites: Their properties, occurrence, and uses. *Mineral Sci. Engineering*, 6, 19-34.
- Oates J.A.H., 1998. Lime and limestone. Chemistry and technology, production and uses. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, p. 455.
- Papanikolaou D., 1979. Unités tectoniques et phases de déformation dans l'île de Samos, Mer Egée, Grèce. *Bulletin de la Société Géologique de France* 21, 745-752.
- Pe-Piper G. and Piper J.W.D., 2002. The igneous rocks of Greece. The anatomy of an orogen. *Beitrage zur regionalen geologie der erde*. Gebruder Borntraeger, 573 pp.
- Sheppard R.A., 1973. Zeolites in sedimentary rocks. *Professional Paper 820*, US Geological Survey, pp. 689-695.
- Stamatakis G.M., 1986. Boron distribution in thermal springs and volcanic emanations, marine evaporites and Cenozoic sedimentary and volcanic rocks of Greece. PhD Thesis, University of Athens, 465 p.

- Stamatakis M., Papanikolaou D., Evelpidou N., Calvo J.P., Schack Pedersen S.A. and Karkani A., 2013. Geological Setting, Mineral Resources and ancient works of Samos and adjacent islands of the Aegean Sea, Fieldtrip Guide, 26-30 August 2013, Karlovassi, Samos Island, Greece
- Stamatakis M.G. and Economou G.S., 1991. A colemanite and ulexite occurrence in Late Miocene saline-alkaline lake of west Samos, Greece. *Economic Geology* 86, 166-172.
- Stamatakis M.G., 1989a. Authigenic silicates and silica poly-morphs in the Miocene saline-alkaline deposits of the Karlovassi Basin, Samos, Greece. *Economic Geology* 84, 788-798.
- Stamatakis M.G., 1989b. A boron-bearing potassium feldspar in volcanic ash and tuffaceous rocks from Miocene lake deposits, Samos Island, Greece. *American Mineralogist* 74, 230-235.
- Stamatakis M.G., Hein J., Magganas A., 1989. Geochemistry and diagenesis of Miocene lacustrine siliceous sedimentary and pyroclastic rocks, Mytilinii basin, Samos Island, Greece. *Sed Geol* 64: 65–78.
- Stumm W., 1992. *Chemistry of the Solid-Water Interface; Processes at the Mineral Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*. J. Wiley, New York.
- Theodoropoulos, D., 1979. Geological map of Greece. Sheet: Neon Karlovassi, scale 1:50.000. IGME, Athens, Greece.
- Tsirambides A., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A., and Soldatos K., 1989. Preliminary results on clinoptilolite-containing volcanoclastic sediments from Metaxades, NE Greece, *Bull. Geol. Soc. Greece*, 23, 451-460.
- Vaughan D.J. and Pattrick, 1995. *Mineral Surfaces*. Mineralogical Society Monograph, Chapman & Hall, London.
- Weidmann M., Solounias N., Drake R.E and Curtis G.H., 1984. Neogene Stratigraphy of the Eastern Basin, Samos Island, Greece. *Geobios* 17 (4), 477-490.