

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



ΜΑΛΑΜΑΤΕΝΙΑ Γ. ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΟΥ Πτυχιούχος Γεωλόγος

## ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ, ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΥΠΕΡΒΑΣΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΣΚΟΥΜΤΣΑΣ ΓΡΕΒΕΝΩΝ ΚΑΙ Η ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑ ΤΟΥΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΠΟΥΦΡΙΤΗ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



#### ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2016





### ΜΑΛΑΜΑΤΕΝΙΑ Γ. ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΟΥ

Πτυχιούχος Γεωλόγος

## ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ, ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΥΠΕΡΒΑΣΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΣΚΟΥΜΤΣΑΣ ΓΡΕΒΕΝΩΝ ΚΑΙ Η ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑ ΤΟΥΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΠΟΥΦΡΙΤΗ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ – ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ" Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 22/12/2016

#### Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Νικόλαος Καντηράνης, Επίκ. Καθηγητής, Επιβλέπων

Ανέστης Φιλιππίδης, Καθηγητής, Μέλος

Λαμπρινή Παπαδοπούλου, Επίκ. Καθηγήτρια, Μέλος



Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

# ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ, ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΥΠΕΡΒΑΣΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΣΚΟΥΜΤΣΑΣ ΓΡΕΒΕΝΩΝ ΚΑΙ Η ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑ ΤΟΥΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΠΟΥΦΡΙΤΗ

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

# Πίνακας περιεχομένων

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

|   | ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ                                 | v          |
|---|---------------------------------------------------|------------|
| 1 | ΠΡΟΛΟΓΟΣ                                          | X          |
|   | ПЕРІАНҰН х                                        | <i>c</i> i |
|   | ABSTRACTxi                                        | ii         |
|   | 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ                                       | 1          |
|   | 1.1 Γενικά                                        | 1          |
|   | 1.2 Σύντομη αναφορά στους οφιόλιθους              | 2          |
|   | 1.3 Οι οφιολιθικές εμφανίσεις στην Ελλάδα         | 4          |
|   | 1.4 Ολιβίνης                                      | 7          |
|   | 1.4.1 Δομή Του Ολιβίνη                            | 8          |
|   | 1.4.2 Η χημεία του ολιβίνη1                       | 0          |
|   | 1.4.3 Οι ιδιότητες του ολιβίνη1                   | 1          |
|   | 1.4.4 Περιβάλλοντα σχηματισμού ολιβίνη1           | 1          |
|   | 1.4.5 Κοιτάσματα – Χώρες παραγωγής1               | 2          |
|   | 1.4.6 Χρήσεις1                                    | 3          |
|   | 1.5 Σκοπός της Διατριβής1                         | 5          |
|   | 2. ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ      | 7          |
|   | 2.1 Γεωγραφική τοποθέτηση Βούρινου1               | 7          |
|   | 2.2 Οφιόλιθοι της Πελαγονικής1                    | 8          |
|   | 2.3 Οφιολιθικό σύμπλεγμα Βούρινου1                | 8          |
|   | 3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ                      | 3          |
|   | 3.1 Δειγματοληψία                                 | 3          |
|   | 3.2 Απώλεια πύρωσης (L.O.I.)                      | 4          |
|   | 3.3 Μικροσκοπική μελέτη2                          | 5          |
|   | 3.4 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ2                    | 5          |
|   | 3.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης2              | 7          |
|   | 3.6 Πειράματα pH2                                 | 8          |
|   | 3.6.1 Διάλυμα προσομοίωσης όξινων λιμνών2         | 8          |
|   | 3.6.2 Δοκιμές σε απόβλητο με ακραία περίπτωση pH2 | 9          |
|   | 3.7 X murée avalúzere 24                          | 0          |
|   | ש. א דאוואוגב מאמגטטפול                           | υ          |

| Ψηφιακή συλλογή<br>Βιβλιοθήκη                   |    |
|-------------------------------------------------|----|
| 3.7.1 Κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία           |    |
| 3.7.2 Χημική ανάλυση αποβλήτου και εκπλυμάτων   |    |
| 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ                    |    |
| 4.1 Μικροσκοπική μελέτη                         |    |
| 4.2 Μελέτη περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD)   |    |
| 4.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία – Μικροανάλυση      |    |
| 4.3.1 Ολιβίνης                                  | 45 |
| 4.3.2 Πυρόξενοι                                 |    |
| 4.3.3 Σπινέλλιοι                                |    |
| 4.3.4 Σερπεντίνης                               |    |
| 4.4 Απώλεια πύρωσης (L.O.I.)                    |    |
| 4.5 Χημικές αναλύσεις                           |    |
| 4.6 Πειράματα pH                                |    |
| 4.6.1 Προσομοίωση όξινου υδατικού περιβάλλοντος | 51 |
| 4.6.2. Δοκιμές σε ακραίες περιπτώσεις pH        |    |
| 4.7 Χημική ανάλυση εκπλύματος                   |    |
| 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ                                 |    |
| 5.1 Μικροσκοπική μελέτη                         | 67 |
| 5.2 Μελέτη περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD)   | 67 |
| 5.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία – Μικροανάλυση      |    |
| 5.4 Απώλεια πύρωσης (L.O.I.)                    |    |
| 5.5 Χημικές αναλύσεις                           |    |
| 5.6 Πειράματα ρύθμισης του pH                   |    |
| 5.7 Αξιολόγηση χαρτσβουργίτη                    |    |
| 5.7.1 Βιομηχανικές χρήσεις                      | 70 |
| 5.7.2 Περιβαλλοντικές χρήσεις                   | 71 |
| 6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ                                 | 73 |
| 6.1 Ξενόγλωσση βιβλιογραφία                     | 73 |
| 6.2 Ελληνική Βιβλιογραφία                       |    |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: Πίνακες Ορυκτοχημικών Αναλύσεων      |    |

# **ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ**

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

| Αριθμός | Σελίδα | Λεζάντα                                                                                                                                                           |
|---------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3.1     | 31     | Όρια ανιχνευσιμότητας (ppm, εκτός εάν αναγράφεται διαφιορετικά των μετρημένων ιχνοστοιχείων                                                                       |
| 4.1     | 42     | Ημιποσοτική ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των εξεταζόμενων<br>δειγμάτων                                                                                           |
| 4.2     | 49     | Αποτελέσματα των πειραμάτων υπολογισμού της απώλειας πύρω-<br>σης                                                                                                 |
| 4.3     | 50     | Οι χημικές αναλύσεις (% κ.β.) των κύριωμ στοιχείων του εξεταζό-<br>μενου χαρτσβουργίτη, καθώς και της παγκόσμιας μέσης σύστασης<br>περιδοτιτών και χαρτσβουργιτών |
| 4.4     | 50     | Η κατανομή των ιχνοστοιχείων (ppm) του εξεταζόμενου χαρ-<br>τσβουργίτη                                                                                            |
| 4.5     | 51     | Αποτελέσματα μετρήσεων pH του πειράματος προσομοίωσης όξι-<br>νων λιμνών                                                                                          |
| 4.6     | 53     | Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) του στερεού πριν και μετά τις δι-<br>εργασίες pH                                                                                    |
| 4.7     | 57     | Μεταβολή του pH των εξεταζόμενων υλικών στις ακραίες συνθήκες<br>του αποβλήτου                                                                                    |
| 4.8     | 59     | Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) του στερεού υπολείμματος μετά<br>την επεξεργασία του αποβλήτου                                                                      |
| 4.9     | 64     | Οι συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων στο διάλυμα πριν το πεί-<br>ραμα                                                                                           |
| 4.10    | 65     | Οι συγκεντρώσεις (mg/l) των χημικών στοιχείων στο διάλυμα μετά το πέρας του πειράματος                                                                            |

# ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

| Αριθμός | Σελίδα | Λεζάντα                                                                |
|---------|--------|------------------------------------------------------------------------|
| 1 1     | 3      | Απλοποιημένη στρωματογραφική ακολουθία ενός ιδανικού οφιολιθικού συ-   |
| 1.1     |        | μπλέγματος                                                             |
| 1.2     | 5      | Χάρτης με τις κύριες οφιολιθικές εμφανίσεις στον Ελληνικό και ευρύτερο |
| 1.2     |        | βαλκανικό χώρο συνοδευόμενες από τις ηλικίες όπως έχουν προσδιοριστεί  |
| 1.3     | 8      | Η δομή του ολιβίνη                                                     |
| 1.4     | 9      | Η δομή του ολιβίνη παράλληλα στο (100) επίπεδο, που δείχνει την σχέση  |
| 1.4     |        | μεταξύ του ιδανικού μοντέλου και της πραγματικής δομής                 |
| 2.1     | 17     | Γεωμορφολογικός χάρτης του όρος Βούρινος                               |
| 2.2     | 19     | Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης του οφιολιθικού συμπλέγματος του       |
| 2.2     |        | Βούρινου                                                               |
| 23      | 20     | Η τεκτονοστρωματογραφική διάρθρωση το οφιολιθικού συμπλέγματος του     |
| 2.5     |        | Βούρινου                                                               |
| 31      | 23     | Το λατομείο της ΘΕΡΜΟΛΙΘ Α.Ε. στη Σκούμτσα του Βούρινου όπου           |
| 5.1     | 25     | πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία                                       |
|         | 25     | Ξηραντήρας και ηλεκτρικός φούρνος του τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολο-    |
| 3.2     |        | γίας – Κοιτασματολογίας του τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πα-   |
|         |        | νεπιστημίου Θεσσαλονίκης                                               |
| 33      | 26     | Περιθλασίμετρο τύπου PHILIPS PW1710 του Τομέα Ορυκτολογίας-            |
| 5.5     |        | Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας.                                          |
| 3.4     | 28     | Σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) του διατμηματικού εργαστηρί-    |
| 5.4     |        | ου ηλεκτρονικής μικρο-σκοπίας του Α.Π.Θ.                               |
|         |        | Αναμίκτης Heidolph τύπου Reax 20/12 θέσεων του τομέα Ορυκτολογίας –    |
| 3.5     | 30     | Πετρολογίας – Κοιτα-σματολογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσ-   |
|         |        | σαλονίκης.                                                             |
| 4.1     | 34     | Πετρογραφικά χαρακτηριστικά της τομής 550                              |
| 4.2     | 36     | Πετρογραφικά χαρακτηριστικά της τομής 530Σ2                            |
| 4.3     | 38     | Πετρογραφικά χαρακτηριστικά της τομής 520                              |
| 4.4     | 40     | Πετρογραφικά χαρακτηριστικά της τομής 520-2                            |
| 4.5     | 41     | Εικόνες χρωμιτών σε ανακλώμενο φως του εξετάζομενου πετρώματος         |
| 4.6     | 42     | Ταξινόμηση και ονοματολογία υπερβασικών πετρωμάτων.                    |
| 47      | 43     | Περιθλασιόγραμμα XRD του εξεταζόμενου χαρτσβουργίτη με κοκκομετρι-     |
| т./     | υ      | κό μέγεθος 1-3 mm.                                                     |
| 4.8     | 43     | Περιθλασιόγραμμα XRD του εξεταζόμενου χαρτσβουργίτη με κοκκομετρι-     |

| Ψηφιακή συλλογή<br>Βιβλιοθήκη |              |                                                                                             |  |  |
|-------------------------------|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|
| "OEC                          | <b>₽</b> PAΣ | κά μέχεθος 0.5-1 mm                                                                         |  |  |
| No. 24                        | μα Γεωλο     |                                                                                             |  |  |
| 4.9                           | A. 44.0      | Περιθλασιογραμμα XRD του εζεταζομενου χαρτσμουργιτη με κοκκομετρι-<br>κό μέγεθος 150-500μm. |  |  |
|                               |              | Πεοιθλασιόνοαιμα XRD του εξεταζόμενου γαρτσβουργίτη με κοκκομετοι-                          |  |  |
| 4.10                          | 44           | κό μέγεθος <150μm.                                                                          |  |  |
|                               | 1            | Περιθλασιόγραμμα XRD του εξετάζομενου χαρτσβουργίτη με κοκκομετρι-                          |  |  |
| 4.11                          | 45           | κό μέγεθος <63μm.                                                                           |  |  |
| 4.12                          | 16           | Διάγραμμα ταξινόμησης των κρυστάλλων του ολίβινη από τον χαρτσβουρ-                         |  |  |
| 4.12                          | 40           | γίτη του Βούρινου.                                                                          |  |  |
| 112                           |              | Προβολή των μικροαναλυμένων πυρόξενων του χαρτσβουργίτη Βούρινου                            |  |  |
| 4.13                          | 47           | στο διάγραμμα Wo – En – Fs                                                                  |  |  |
| 4.14                          | 48           | Ταξινόμηση των σπινελλίων του χαρτσβουργίτη του Βούρινου                                    |  |  |
| 4.15                          | 52           | Μεταβολή του pH με τον χρόνο σε συνθήκες όξινου περιβάλλοντος για τα                        |  |  |
| 4.13                          | 32           | δύο κοκκομετρικά μεγέθη που επιλέχθηκαν.                                                    |  |  |
| 4.16                          | 54           | Περιθλασιογράμματα XRD χαρτσβουργίτη 1-3mm πριν και μετά το πείρα-                          |  |  |
| 4.10                          | 54           | μα ρύθμισης του pH.                                                                         |  |  |
| 4 17                          | 55           | Περιθλασιογράμματα XRD χαρτσβουργίτη -0.51mm πριν και μετά το πεί-                          |  |  |
| 4.1/                          | 55           | ραμα ρύθμισης του pH.                                                                       |  |  |
| 4 1 9                         | 54           | Ο προτεινόμενος μηχανισμός της διάλυσης του φορστερίτη σε όξινα διαλύ-                      |  |  |
| 4.10                          | 50           | ματα.                                                                                       |  |  |
| 1.10                          |              | Μεταβολή του pH με το χρόνο σε ακραίες όξινες συνθήκες για τα διάφορα                       |  |  |
| 4.19                          | 57           | κοκκομετρικά μεγέθη.                                                                        |  |  |
| 4 20                          | 60           | Περιθλασιογράμματα XRD χαρτσβουργίτη 1-3mm πριν και μετά το πείρα-                          |  |  |
| 4.20                          | 00           | μα ρύθμισης του pH.                                                                         |  |  |
| 4 21                          | 61           | Περιθλασιογράμματα XRD χαρτσβουργίτη <150 μm πριν και μετά το πεί-                          |  |  |
| 7.21                          | 01           | ραμα ρύθμισης του pH.                                                                       |  |  |
| 4.22                          | 62           | Περιθλασιογράμματα XRD χαρτσβουργίτη <63 μm πριν και μετά το πείρα-                         |  |  |
| 7.22                          |              | μα ρύθμισης του pH.                                                                         |  |  |



Ζούμε σε έναν κόσμο με τεράστια τρέχουσα τεχνολογική ανάπτυξη, που όλα τα υλικά και προϊόντα που χρησιμοποιούμε αποτελούνται από ορυκτά. Έτσι, κρίνεται αναγκαία η μελέτη και η έρευνα των ορυκτών και πετρωμάτων για τις διάφορες κατασκευαστηκές και βιομηχανικές χρήσεις, αλλά ακόμη και για την επίλυση διάφορων περιβαλλοντικών προβλημάτων.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία (ΜΔΕ) εστιάζεται στην μελέτη της ορυκτολογίας και της χημείας ενός υπερβασικού πετρώματος του όρους Βούρινου, στη θέση Σκούμτσα Γρεβενών, στη Δυτική Μακεδονία. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην μελέτη της ορυκτοχημείας του ολιβίνη ώστε να εξεταστεί η καταλληλότητα του για χρήση στην ουδετεροποίηση όξινων υδατικών περιβαλλόντων με την μορφή του μπουφρίτη, αλλά και σε διάφορες άλλες περιβαλλοντικές και βιομηχανικές εφαρμογές.

Από αυτή τη θέση, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όποιον με βοήθησε με οποιοδήποτε τρόπο να ολοκληρώσω την ΜΔΕ. Αυτή η ΜΔΕ αποτελεί τον επίλογο των μεταπτυχιακών μου σπουδών στον κλάδο Ορυκτοί Πόροι – Περιβάλλον του τμήματος Γεωλογίας, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

Αρχικά, ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Επίκουρο Καθηγητή και Επιβλέποντα της παρούσας ΜΔΕ κ. Ν. Καντηράνη. Αρχικά διότι μου προσέφερε το δικαίωμα να ενταχθώ τόσο στο συγκεκριμένο μεταπτυχιακό πρόγραμμα, όσο και μετέπειτα στην δική του ομάδα έρευνας. Τέλος, τον ευχαριστώ θερμά για το αδιάκοπο ενδιαφέρον του και την ηθική υποστήριξη που μου προσέφερε σε όλη διάρκεια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (ΠΜΣ).

Επίσης, να ευχαριστήσω τον Καθηγητή και μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής Α. Φιλιππίδη για τις πολύτιμες συμβουλές του, καθώς και για την παραχώρηση χρήσιμων επιστημονικών συγγραμάτων για την ολοκλήρωση της διατριβής μου.

Να ευχαριστήσω την Επίκουρη Καθηγήτρια και μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής κα. Λ. Παπαδοπούλου για την επικοδομιτική συνεργασία που είχαμε καθόλη τη διάρκεια εκπόνησης της ΜΔΕ.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Στ. Οικονομίδη, ΙΔΑΧ του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας για τη σημαντική βοήθεια που μου προσέφερε στο εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας και Μικροανάλυσης. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω την εταιρεία ΘΕΡΜΟΛΙΘ Α.Ε. στη Σκούμτσα Γρεβενών, που μας παραχώσαν την άδεια για τη συλλογή αντιπροσωπευτικών δειγμάτων από το λατομείο τους, καθώς και από τα διαβαθμισμένα εμπορικά προϊόντα τους.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τέλος, τις βαθύτερες ευχαριστίες μου θα ήθελα να τις εκφράσω στην οικογένειά μου, για την αμέριστη συμπαράσταση και την ηθική αλλά και οικονομική στήριξη που μου προσέφεραν για να πραγματοποιήσω τους στόχους μου.

> Μαλαματένια Τριανταφύλλου Θεσσαλονίκη, 22/12/2016

Η ορυκτολογική χημική σύσταση καθώς και η ορυκτοχημεία του υπερβασικού πετρώματος της Σκούμτσας (Βούρινος) μελετήθηκαν με πολωτικό και μεταλλογραφικό μικροσκόπιο, τη μέθοδο περιθλασσιμετρίας ακτίνων Χ, σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο με σύστημα μικροανάλυσης EDS, ICP-OES, ICP-MS και INAA.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Με τη χρήση διαφορετικών κοκκομετρικών κλασμάτων του υπερβασικού πετρώματος της Σκούμτσας, εκτελέστηκαν πειράματα μεταβολής του pH σε διαλύματα προσομοίωσης όξινων λιμνών (pH 2,7) και σε υγρά απόβλητα μπαταριών με αρνητικό (pH) -0,19.

Το υπερβασικό πέτρωμα της Σκούμτσας αποτελείται κυρίως από ολιβίνη (44-61%), ορθοπυρόξενο (12-29%), σερπεντίνη (10-14%), κλινοπυρόξενο (2-4%), χρωμίτη (1-3%) και άμορφη φάση (10-16%). Σύμφωνα με τα ποσοστά συμμετοχής των ορυκτών το υπερβασικό πέτρωμα της Σκούμτσας ταξινομείται οριακά ως χαρτσβουργίτης.

Οι μικροαναλύσεις έδειξαν ότι οι ολιβίνες είναι μαγνησιούχοι (φορστερίτης Fo<sub>92,6-94.6</sub>), οι ορθοπυρόξενοι έχουν σύσταση ενστατίτη, ενώ οι κλινοπυρόξενοι έχουν σύσταση διοψιδίου και διοψιδικού αυγίτη. Οι χρωμίτες έχουν σύσταση Cr – σπινελλίου και οι σερπεντίνες περιέχουν Fe και Ni.

Από τα πειράματα ρύθμισης του pH, στην περίπτωση της δημιουργίας προσομοίωσης όξινων λιμνών, προέκυψε ότι ο χαρτσβουργίτης ρύθμισε το pH περίπου στο ουδέτερο (σε περίπου 20 ώρες). Το υπερβασικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε μετά τις κατεργασίες δεν μεταβλήθηκε ορυκτολογικά.

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε αρνητικό pH, υπήρξε αύξηση του pH (από -0,19 σε 0,15 εντός 90 ωρών περίπου). Σε αυτή την περίπτωση, υπήρξαν μεταβολές στην ορυκτολογική σύσταση του υπερβασικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε μετά τις κατεργασίες, όπου ο ολιβίνης και ο σερπεντίνης διαλυτοποιήθηκαν πλήρως και δημιουργήθηκε το ορυκτό κιζερίτης.

Ο χαρτσβουργίτης της Σκούμτσας είναι κατάλληλο υλικό για πολλές βιομηχανικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές, καθώς και για τη χρήση ως μπουφρίτης (κονιοποιημένος δουνίτης, >90% ολιβίνης).

### MINERALOGICAL, CHEMICAL AND MINERAL-CHEMICAL STUDY OF THE ULTRAMAFIC ROCKS OF SKOUMTSIA AREA, GREVENA AND THEIR SUITABILITY FOR BUFFRITE PRODUCTION

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

μα Γεωλογίας

ABSTRACT

By Malamatenia G. Triantafyllou

(MSc-thesis, Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Faculty of Sciences, Aristotle University of Thessaloniki, Greece)

The mineralogical, chemical and mineral-chemical composition of the Skoumtsa (Vourinos) ultramafic rock have been investigated by polarized and reflected light microscopy, X - Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy with EDS microanalyser (SEM-EDS), ICP-OES, ICP-MS and INAA.

Using the Skoumtsa ultramafic rock of different gray sizes, pH tests were performed in acidic lake simulation solution (pH 2.7) and in battery wastewaters of negative (pH) -0,19.

The ultramafic rock of Skoumtsa consists mainly of olivine (44-61%), orthopyroxene (12-29%), serpentine (10-14%), clinopyroxene (2-4%), chromite (1-3%) and amorphous phase (10-16%). According to the mineralogical composition the ultramafic rock of Skoumtsa can be classified marginally as hartzbourgite.

The microanalyses showed that olivines are Mg-rich (forsterite,  $Fo_{92,6-94.6}$ ), orthopyroxenes have enstatitic and clinopyroxenes diopsidic - augitic compositions. The chromites have Cr – spinel composition and serpentines contain Fe and Ni.

In the experiments of controlling the pH, in the case of the acidic lake simulation hartzbourgite adjusted the pH approximately to neutral (in ca 20 hours). In the ultramafic material used mineralogical changes were not observed after the treatments.

In the experiments of negative pH, an increase in the pH were observed (from -0,19 to 0,15 in ca 90 hours). In this case, mineralogical changes were observed in the ultramafic material used, after the treatments, where olivine and serpentine were dissolved and the mineral, kieserite, was formed.

The hartzbourgite of Skoumtsa is suitable for numerous industrial and environmental applications and for the use as buffrite (powdered dunite, >90% olivine).



Ο άνθρωπος σε καθημερινή βάση χρησιμοποιεί τις Ορυκτές Πρώτες Ύλες (ΟΠΥ), όπως τα βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα, τα μεταλλεύματα και τις ενεργειακές ορυκτές πρώτες ύλες. Από την αρχαιότητα, βασικό γνώρισμα της ανάπτυξης ενός πολιτισμού ήταν οι διάφορες κατασκευές που απαιτούσαν μεγάλες ποσότητες ορυκτών πρώτων υλών.

Εξαιτίας της τρέχουσας τεχνολογικής και οικονομικής ανάπτυξης, υπάρχει αυξανόμενη χρήση, ζήτηση και εκμετάλλευση των ορυκτών. Η χρησιμότητα των ορυκτών είναι τεράστια, καθώς αποτελούν πηγές μετάλλων και πολύτιμων στοιχείων και είναι αναγκαία για τις διάφορες γεωργο-κτηνοτροφικές, υδατικές, περιβαλλοντικές και βιομηχανικές εφαρμογές. Επίσης, είναι απαραίτητα για οικιακή χρήση και πολλές φορές αποτελούν υλικά των τροφών του ανθρώπου, αλλά και για την παραγωγή καλλυντικών. Τεράστια είναι η σημασία της χρήσης των ορυκτών για την επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων.

Για την πραγματοποίηση όλων των παραπάνω, η βιομηχανία στηρίζεται στην μεταποίηση και στην εκμετάλλευση των εξειδικευμένων φυσικομηχανικών ιδιοτήτων ορισμένων ορυκτών. Είναι φανερό λοιπόν ότι οι ορυκτοί πόροι είναι ζωτικής σημασίας για την βιωσιμότητα της οικονομικής ανάπτυξης και την καλύτερη ποιότητα ζωής και αυτόματα καθίστανται ανεκτίμητες πλουτοπαραγωγικές πηγές.

Η Ελλάδα αποτελεί μια από τις χώρες τις Ευρώπης που διαθέτει σημαντικό ορυκτό πλούτο και μαζί με την ποικιλία, την ποσότητα και την ποιότητα που διαθέτει, η εξόρυξή τους αποτελεί μια προσοδοφόρα δραστηριότητα. Αυτός ο κλάδος είναι που τροφοδοτεί την χώρα με πρώτες ύλες για την παραγωγή ενέργειας, για την τσιμεντοβιομηχανία, για την οικοδομική βιομηχανία κτλ. Οι εξειδικευμένες χρήσεις των ορυκτών που διαθέτει η Ελλάδα, θα μπορούσαν να προσελκύσουν το ενδιαφέρον της διεθνούς αγοράς και κυρίως των χωρών της Ευρωπαϊκής Ένωσης, προσφέροντας πάρα πολλά οικονομικά πλεονεκτήματα στην χώρα.

Η Ελλάδα θεωρείται προνομοιούχα για τον ορυκτό πλούτο (βιομηχανικά ορυκτά και πε-τρώματα, μεταλλεύματα και ενερειακές πρώτες ύλες) που διαθέτει. Η Ελλάδα με την παραγωγή βιομηχανικών ορυκτών και πετρωμάτων όπως βωξίτη, περλίτη, κίσσηρης, μαγνησίτη, χουντίτη, ατταπουλγίτη, μπετονίτη και καυστικής μαγνησίας κατέχει ηγετική θέση στην Ευρωπαϊκή αγορά, με εξαγωγές που φτάνουν και μέχρι το 65% της παραγωγής (Tsirambides & Filippidis 2012a-d, Τσιραμπίδης & Φιλιππίδης 2013).

#### 1.2 Σύντομη αναφορά στους οφιόλιθους

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Στις αρχές του 1960, διατυπώθηκαν δύο απόψεις. Η Ευρωπαϊκή σχολή υποστήριζε πως τα οφιολιθικά πετρώματα σχηματίζονται από μεγάλες υποθαλάσσιες βασικές μαγματικές εκχύσεις με τη μορφή θύλακος που σχετίζονται με ρήγματα, σε σημαντικό βάθος κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας. Με βάση αυτή τη θεωρία, κάτω από το στρώμα των ηφαιστειακών πετρωμάτων, σχηματίζεται με κλασματική κρυστάλλωση η ακολουθία των περιδοτιτών και των γάββρων. Αντιθέτως, η Αμερικανική σχολή αρνήθηκε οποιαδήποτε συσχέτιση των ηφαιστειακών πετρωμάτων με τους υποκείμενους περιδοτίτες και γάββρους, θεωρώντας τους ως ανεξάρτητους σχηματισμούς (Thayer 1963).

Με τη διατύπωση της θεωρίας των λιθοσφαιρικών πλακών, καθώς και της θεωρία της κλασματικής κρυστάλλωσης δόθηκε το έναυσμα για τη σύγκλιση του διεθνούς συνεδρίου Penrose της Γεωλογικής Εταιρείας της Αμερικής (Anonymous, 1972). Στο συνέδριο αυτό καθορίστηκε η έννοια του όρου «οφιόλιθοι» ως εξής: «Οι οφιόλιθοι αποτελούν ένα συγκεκριμένο σύμπλεγμα μαφικών και υπερμαφικών πετρωμάτων συνοδευόμενα πολλές φορές από ιζήματα βαθιάς θάλασσας. Ο όρος «οφιόλιθοι» δεν πρέπει να χρησιμοποιείται για την ονομασία ενός πετρώματος ή λιθολογικής μονάδας κατά τη χαρτογράφηση, αλλά αντίθετα για ένα σύμπλεγμα συγκεκριμένων.

Τα κύρια μοντέλα γένεσης των οφιολίθων είναι δύο (Robertson 2002): το μοντέλο καταβύθισης και το μοντέλο μεσοωκεάνιας ράχης ή διάνοιξης. Τα τελευταία χρόνια η ερμηνεία της γένεσης και εξέλιξης των οφιολιθικών συμπλεγμάτων στηρίζεται σε γεωτεκτονικά περιβάλλοντα περιθωριακών λεκανών πάνω από καταβυθιζόμενη λιθόσφαιρα σε ωκεάνιο φλοιό, που αποτελεί συνδυασμό των δύο προαναφερθέντων μοντέλων. Η ανάπτυξη των μοντέλων αυτών βασίστηκε σε γεωχημικά δεδομένα οφιλιθικών εμφανίσεων προερχόμενα από περιβάλλοντα ενεργών περιθωριακών λεκανών, όπου χαρακτηρίζονται από συνθήκες εφελκυσμού και υψηλής θερμικής ροής (Moores & Twiss 1995, Taylor & Natland 1995).

Μια πλήρης λιθοστρωματογραφική διάρθρωση μιας ολοκληρωμένης οφιολιθικής ακολουθίας από τα κατώτερα προς τα ανώτερα μέλη (Anonymous 1972) έχει ως εξής (Εικ. 1.1):

- Υπερβασικοί τεκτονίτες (λερζόλιθοι, χαρτσβουργίτες, δουνίτες)
- Υπερβασικοί σωρείτες
- Γαββρικά πετρώματα (με σωρειτικούς και μη σωρειτικούς χαρακτήρες)



(pillow lavas)

Πελαγικές ιζηματογενείς ακολουθίες (κερατόλιθοι, αργιλικοί σχίστες, ασβεστόλιθοι)



Εικόνα 1.1. Απλοποιημένη στρωματογραφική ακολουθία ενός ιδανικού οφιολιθικού συμπλέγματος (Moores 1982 τροποποιημένη από Πομώνη 2003).

Λίγα χρόνια αργότερα ο Moores (1982), συμπλήρωσε στη βάση του συμπλέγματος στην παραπάνω λιθοστρωματογραφική ακολουθία, μείγματα οφιολιθικών πετρωμάτων διάφορων λιθολογιών (οφιολιθικά mélange), καθώς και μεταμορφωμένα πετρώματα υψηλής θερμοκρασίας.

Είναι φανερό λοιπόν, εξαιτίας του μεγάλου αριθμού λιθότυπων που συναντώνται σε μια οφιολιθική ακολουθία, ότι ορισμένοι από αυτούς παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως βιο-

μηχανικά πετρώματα. Κυρίως οι βασικοί λιθότυποι (γάββροι, δολερίτες), έχουν μεγάλη οικονομική σημασία για την κατασκευαστική βιομηχανία. Όταν βρίσκονται σε υγιείς εμφανίσεις θεωρούνται από τα πιο ανθεκτικά σκληρά αδρανή υλικά και μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα τεχνικά έργα, κυρίως στον τομέα της οδοστρωσίας.

Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον από τους υπερβασικούς λιθότυπους, το παρουσιάζει ο δουνίτης, ο οποίος αποτελείται κυρίως από ολιβίνη που λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων του χρησιμοποιείται ως πυρίμαχο υλικό. Επιπλέον, οι δουνίτες φιλοξενούν τα κοιτάσματα χρωμίτη, ο οποίος χρησιμοποιείται στη βιομηχανία χρωμιούχου χάλυβα, ως πυρίμαχο υλικό, στη βιομηχανία χρωμάτων κλπ. Επίσης, ο χρωμίτης μπορεί να φιλοξενεί συγκεντρώσεις πλατινοειδών ορυκτών, τα οποία σε μεγάλες περιεκτικότητες έχουν τεράστια οικονομική σημασία.

#### 1.3 Οι οφιολιθικές εμφανίσεις στην Ελλάδα

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι οφιόλιθοι στην Ελλάδα αποτελούν παράλληλα επωθημένα τμήματα του ωκεάνιου φλοιού πάνω στον ηπειρωτικό φλοιό, με γενική διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ. Διακρίνονται σε δυο ευδιάκριτες ζώνες, την ανατολική και την δυτική, όχι μόνο γεωγραφικά, αλλά και με βάση τα κοινά γεωλογικά, πετρολογικά και γεωχημικά τους χαρακτηριστικά. Οι ζώνες αυτές γεωλογικά χωρίζονται από την Πελαγονική ζώνη, η οποία διαχωρίζει ταυτόχρονα τις Εξωτερικές από τις Εσωτερικές Ελληνίδες (Εικ. 1.2).

Οσον αφορά τη δυτική ζώνη (Εξωτερικές Ελληνίδες) περιλαμβάνονται οι οφιολιθικές εμφανίσεις της Πίνδου (Capedri et al. 1978, Kostopoulos 1989, Jones & Robertson 1991, Jones et al. 1991, Rassios 1991, Economou-Eliopoulos & Vacondios 1995, Tarkian et al. 1996, Economou-Eliopoulos et al. 1999, Rassios et al. 1999, Saccani & Photiades 2004, Al-Boghdady & Economou-Eliopoulos 2005, Rassios & Moores 2006, Ρηγόπουλος 2009, Kapsiotis 2013), του Βούρινου (Rassios 1981, Economou 1983b, Rassios et al. 1983, Beccaluva et al. 1984, Κωνσταντοπούλου 1990, Filippidis 1996, 1997a, Filippidis et al. 2000, Rassios & Smith 2000, Liati et al. 2004, Καψιώτης 2008, Kapsiotis 2014, Τζάμος 2016, Tzamos et al. 2016a,b), της Όθρυος (Smith et al. 1975, Rassios & Konstantopoulou 1993, Economou-Eliopoulos et al. 1997, Barth et al. 2008) και της Εύβοιας (Simantov-Bertrand 1987, Robertson 1991, Danelian & Robertson 2001). Μικρότερες οφιολιθικές εμφανίσεις α-ποτελούν τα συμπλέγματα της Οίτης (Καρίπη 2004, Καιτρί et al. 2006, 2007), του Κόζιακα (Πομώνης 2003, Pomonis et al. 2005, 2007), της ανατολικής Θεσσαλίας (Migiros & Economou 1988), του Βερμίου (Economou 1983a, Tsoupas & Economou-Eliopoulos 2005, 2005, 2007),

2008), της Αργολίδας (Hatzipanagiotou 1990, Bortolotti et al. 2002) και της Καστοριάς (Mountrakis 1982, 1984, 1986).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Στην ανατολική ζώνη (Εσωτερικές Ελληνίδες) απαντώνται οι οφιολιθικές εμφανίσεις της ζώνης Αξιού και πιο συγκεκριμένα της Γευγελής, της Χαλκιδικής (κεντρικά), του Ωραιόκαστρου, της Κασσάνδρας και της Σιθωνίας (Bebien 1982, Haenel-Remy & Bebien 1985). Παρότι αυτές οι εμφανίσεις παρουσιάζουν κυρίως ηλικιακές διαφορές, κοινό χαρακτηριστικό τους είναι οι μεγάλες γρανιτικές διεισδύσεις πλούσιες σε K (Bebien et al. 1986) που τις έχουν επηρεάσει.



Εικόνα 1.2. Χάρτης με τις κύριες οφιολιθικές εμφανίσεις στον Ελληνικό και ευρύτερο βαλκανικό χώρο συνοδευόμενες από τις ηλικίες όπως έχουν προσδιοριστεί (Zachariadis 2007).

Στην Σερβομακεδονική ζώνη βρίσκονται μικρότερες οφιολιθικές εμφανίσεις (Dixon & Dimitriadis 1984), όπως και στη Περιροδοπική ζώνη, όπου εντοπίζονται οι οφιολιθικές εμφα-

νίσεις της Ξάνθης, του Έβρου και της Σαμοθράκης (Magganas & Economou 1988, Dimadis et al. 1990, Τσικούρας 1992, Kassoli-Fournaraki et al. 1995, Filippidis 1997b, Tsikouras & Hatzipanagiotou 1998a,b). Επίσης, υπάρχουν μικρές οφιολιθικές εμφανίσεις σε πολλά ελληνικά νησιά στο κεντρικό και νότιο Αιγαίο, όπως στην Κρήτη, στην Κάρπαθο, στην Ρόδο, στη Σκύρο, στη Τήνο και στη Λέσβο (Hatzipanagiotou 1983, 1988, 1991, Koepke et al. 1985, 2002, Tarkian et al. 1992, Hatzipanagiotou & Pe-Piper 1995, Βακόνδιος 1997).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οσον αφορά την προέλευση των Ελληνικών οφιολίθων, διατυπώθηκαν τρείς κύριες θεωρείες. Η πρώτη θεωρεία υποστηρίζει ότι οι οφιολιθικές εμφανίσεις των Ελληνίδων και των Δειναρίδων προήλθαν από τον ωκεανό του Αξιού (Bernoulli & Laubsche 1972, Zimmerman 1972, Vergely 1976, 1977, Jacobshagen 1986), που βρισκόταν ανατολικά της Πελαγονικής ζώνης και επανατοποθετήθηκαν στη θέση που εμφανίζονται σήμερα από την επίδραση της πρώτης συμπιεστικής παραμορφωτικής φάσης του Άνω Ιουρασικού – Κάτω Κρητιδικού. Το κάλυμμα αυτό είναι γνωστό ως Ηωελληνικό οφιολιθικό κάλυμμα.

Η δεύτερη θεωρεία, η οποία υποστηρίζεται από τους περισσότερους ερευνητές (Hynes 1972, Smith et al. 1979, Jones & Robertson 1991, Doutsos et al.1993, Smith 1993), ισχυρίζεται ότι οι οφιολιθικές εμφανίσεις της Πίνδου, του Βούρινου, της Χαλκιδικής και της Όθρυος, είναι επωθημένα τμήματα του πυθμένα του ωκεανού της Πίνδου, ο οποίος βρισκόταν κατά το Μεσοζωϊκό στα δυτικά περιθώρια της Πελαγονικής ζώνης. Έτσι, ο ωκεανός της Πίνδου σχηματίστηκε κατά το Ιουρασικό πάνω από μια ζώνη καταβύθισης τύπου B, η οποία διαμορφώθηκε εντός του ήδη διανοιγόμενου Ωκεανού της Πίνδου και έκλινε προς τα δυτικά. Με βάση τα παραπάνω, θεωρείται ότι οι οφιόλιθοι της Υποπελαγονικής δημιουργήθηκαν σε περιβάλλον υποβύθισης με κέντρο διάνοιξης πάνω από καταβυθιζόμενη λιθόσφαιρα.

Σύμφωνα με την τρίτη θεωρεία (Smith & Spray 1984), οι δυο οφιολιθικές λωρίδες αποτελούσαν μια ενιαία ζώνη που διαχωρίστηκε από ένα αριστερόστροφο οριζόντιο ρήγμα στο ανατολικό περιθώριο της Πελαγονικής ζώνης. Όμως, ένα τέτοιο μοντέλο προϋποθέτει μία μετακίνηση των σκελών του ρήγματος με πολύ μεγάλους ρυθμούς κάτι που υπερβαίνει τους ρυθμούς που προκύπτουν από τις σύγχρονες μελέτες της μετακίνησης ζωνών και τεκτονικών πλακών.

Τελικά, η θεωρεία που έχει επικρατήσει αναφέρει ότι ο σχηματισμός των οφιολίθων της Ελλάδας πραγματοποιήθηκε στο νότιο τμήμα της ωκεάνιας λεκάνης της Πίνδου. Κατά το Άνω Τριαδικό – Κάτω Ιουρασικό έλαβε χώρα η επέκταση του ωκεανού σε μεσοωκεάνια ράχη αργού βαθμού διάνοιξης και ακολουθήθηκε από την μετατροπή της σε ζώνη καταβύθισης προς τα ΝΔ, κι έτσι σχηματίστηκαν οι οφιόλιθοι. Λόγω συνέχισης της καταβύθισης της ωκεάνιας λιθόσφαιρας, συγκρούστηκε με την Πελαγονική μικροπλάκα και οι οφιόλιθοι τοποθετήθηκαν πάνω στην Πελαγονική ζώνη προς τα ΒΑ.

Βέβαια, όλα αυτά τα γεωτεκτονικά μοντέλα και τα μοντέλα τοποθέτησης των οφιολίθων είναι εν μέρει προβληματικά, διότι δεν είναι σε θέση να αναλύσουν πλήρως τον πολύπλοκο δομικό χαρακτήρα των οφιόλιθων και να προσδιορίσουν με ακρίβεια τον χρόνο και το τεκτονικό περιβάλλον σχηματισμού τους. Επιπλέον, ακόμη και τα μοντέλο της διπλής οφιολιθικής λωρίδας παρουσιάζει κάποια προβλήματα όπως:

- Για κάποια συμπλέγματα δεν έχει γίνει οριστική ένταξη τους στην μια ή στην άλλη ζώνη (π.χ. Βούρινος).
- > Κάποια συμπλέγματα φαίνεται να συνθέτουν ένα τρίτο μικρότερο οφιολιθικό κλάδο.
- Υπάρχουν οφιολιθικές εμφανίσεις που βρίσκονται στο νοτιοανατολικό τμήμα του Ελληνικού τόξου (Κρήτη, Κάρπαθος, Ρόδος).

#### 1.4 Ολιβίνης

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Ο όρος ολιβίνης χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά το 1790 από τον J. Werner και ονομάστηκε έτσι εξαιτίας του ελαιοπράσινου χρώματός του (Hunter 1941). Το ορυκτό που ονομάζεται ολιβίνης χρησιμοποιείται συχνά για να ορίσει μια ισόμορφη ομάδα νησοπυριτικών (ορθοπυριτικών) ορυκτών με ισόμορφες παραμείξεις μεταξύ των ακραίων μελών, του φορστερίτη (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), του φαϋαλίτη (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), του τεφροϊτη (Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) και του μοντισελλίτη (CaMgSiO<sub>4</sub>). Έχουν την ίδια δομική κατασκευή, στην οποία συμμετέχουν αυθυπόστατα τετράεδρα SiO<sub>4</sub> που συνδέονται με δισθενή ιόντα σε εξαπλή σύνταξη. Το τετραεδρικό πυρίτιο δεν αντικαθιστάται από αργίλιο με αποτέλεσμα οι οκταεδρικές θέσεις να καταλαμβάνονται σχεδόν αποκλειστικά από δισθενή ιόντα όπως Ca, Mn, Zn, Co και Ni (Brown 1980, Annersten et al. 1982, 1984, Filippidis 1982a, 1989, 1990, Nord et al. 1982, Annersten & Filippidis 1984, Ericsson & Filippidis 1986, Deer et al. 1992, 1997).

Οι σιδηρομαγνησιούχοι ολιβίνες, αποτελούν χαρακτηριστικά ορυκτά των υπερβασικών και βασικών πυριγενών πετρωμάτων και η σύστασή τους πολλές φορές είναι χρήσιμη ένδειξη για το στάδιο διαφοροποίησης τους μάγματος στο οποίο κρυσταλλώνονται. Ο μοντισελλίτης δεν είναι διαδεδομένο ορυκτό και βρίσκεται σε μερικά υπερβασικά πετρώματα και σε περι-

βάλλοντα μεταμόρφωσης από επαφή ασβεστολιθικών πετρωμάτων με βασικές και όξινες διεισδύσεις. Ο τεφροΐτης είναι ακόμη πιο σπάνιο ορυκτό και έχει ορισμένες μόνο παραγενέσεις.

#### 1.4.1 Δομή Του Ολιβίνη

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η δομή του ολιβίνη και γενικά της ομάδας αυτού του ορυκτού, αποτελείται από απομονωμένα μεταξύ τους τετράεδρα, τα οποία ενώνονται με κατιόντα σε οκταεδρική συνδιάταξη και τοποθετούνται με τις κορυφές τους εναλλάξ πάνω και κάτω. Οι σειρές των τετραέδρων εναλλάσσονται ευρισκόμενες σε διαφορετικά επίπεδα και τα δυο αυτά επίπεδα έχουν μεταξύ τους σχέση κατοπτρισμού και ολίσθησης κατά τον άξονα b (Εικ. 1.3).



Εικόνα 1.3. Η δομή του ολιβίνη (Τσώλη – Καταγά & Παπούλης 2011).

Οι οκταεδρικές θέσεις που ενώνουν τα τετράεδρα του ίδιου επιπέδου κατά μήκος του άξονα c, λέγονται M1. Οι M1 και τα αντίστοιχα τετράεδρα ενώνονται με αυτά του άλλου επιπέδου με τις οκταεδρικές θέσεις M2. Το Mg και ο Fe τοποθετούνται στις οκταεδρικές θέσεις M1 και M2 (και σπανιότερα το Ni, Co, Zn, Mn και το Ca) οι οποίες αποτελούν παραμορφωμένα οκτάεδρα και η συμμετρία που προκύπτει είναι ορθορομβική (Εικ. 1.4). Η μέση απόσταση M-O είναι μεγαλύτερη για την θέση M2 (π.χ. για τον φορστερίτη M2-O = 2,135 Å και M1-O = 2,103 Å). Στη θέση M1 δείχνει ελαφριά προτίμηση ο Fe<sup>2+</sup> και στη θέση M2 το Mg<sup>2+</sup>. To Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> και Zn<sup>2+</sup> δείχνουν προτίμηση στη θέση M1, ενώ το Mn<sup>2+</sup> και το Ca<sup>2+</sup> στη θέση M2. Στον (Mg, Fe, Ni)-ολιβίνη το Mg<sup>2+</sup> και ο Fe<sup>2+</sup> δείχνουν προτίμηση στη θέση M2 και το Ni<sup>2+</sup> στη θέση M1 (Brown 1980, Annersten et al. 1982, 1984, Filippidis 1982a, 1989, 1990, Nord et al. 1982, Annersten & Filippidis 1984, Ericsson & Filippidis 1986, Deer et al. 1992, 1997).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων που επικρατούν στον μανδύα η δομή του ολιβίνη γίνεται ασταθής και κατά συνέπεια μετατρέπεται σε άλλες πολύμορφες ορυκτολογικές φάσεις. Έτσι, ο ολιβίνης από το βάθος των 410 km και πάνω μετατρέπεται στο πολύμορφο του βαντσλεϋίτη και όταν φτάσει σε βάθος 520 km περίπου στο πολύμορφο του ρινγκουδίτη, ο οποίος έχει δομή σπινελλίου. Η κατανομή των κατιόντων στις θέσεις M1 και M2, μετατρέπουν την ελεύθερη ενέργεια Gibbs των ανταλλαγών αυτών σε υψηλές θερμοκρασίες στον ολιβίνη, με τις πολύμορφες μετατροπές των ορυκτών φάσεων να οδηγούν σε μια ασυνεχή αύξηση της πυκνότητας του μανδύα συμβάλλοντας στη διερεύνηση της σύστασης και της δομής του μανδύα (Brown 1980, Annersten et al. 1982, 1984, Filippidis 1982a, 1989, 1990, Nord et al. 1982, Annersten & Filippidis 1984, Ericsson & Filippidis 1986, Deer et al. 1992, 1997).



Εικόνα 1.4. Η δομή του ολιβίνη παράλληλα στο (100) επίπεδο, που δείχνει την σχέση μεταξύ του ιδανικού μοντέλου (αριστερά) και της πραγματικής δομής (δεξιά) (Hazen 1976).

Οι ολιβίνες αποτελούν μια ομάδα ορυκτών με ακραία μέλη τον φορστερίτη  $Mg_2SiO_4$ και τον φαϋαλίτη  $Fe_2SiO_4$  με πλήρη αντικατάσταση μεταξύ του  $Mg^{2+}$  και του  $Fe^{2+}$  στην δομή τους. Τα ονόματα του φορστερίτη (Fo) και του φαϋαλίτη (Fa) χρησιμοποιούνται για τις συστάσεις  $Fo_{100-90}$  και  $Fa_{10-0}$ , αντίστοιχα.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

1.4.2 Η χημεία του ολιβίνη

Το σημείο τήξης του φορστερίτη είναι στους 1890±20 °C, το οποίο κάτω από άνυδρες συνθήκες αυξάνεται με την πίεση και κάτω από ένυδρες συνθήκες, μειώνεται με την πίεση. Το σημείο τήξης του φαϋαλίτη είναι χαμηλότερο στους 1205 °C.

Ο ολιβίνης είναι πολύ ευαίσθητος στην υδροθερμική εξαλλοίωση σε επιφανειακές συνθήκες ή χαμηλού βαθμού μεταμόρφωση. Τα προϊόντα της εξαλλοίωσης είναι ποικίλα, όπως ο σερπεντίνης, ο τάλκης, ο χλωρίτης, ο ιδδινγκσίτης και άλλα σιδηροξείδια. Η εξαλλοίωση του ολιβίνη προκαλείται από ιόντα υδρογόνου, τα οποία προσκολλόνται με ασθενείς δεσμούς στα οξυγόνα της δομής του ολιβίνη, απελευθερώνοντας Mg, Fe, Ni και Si.

Η σερπεντινίωση είναι η συνηθέστερη μορφή εξαλλοίωσης του ολιβίνη και η πιο συχνή διαδικασία μεταμόρφωσης των πλούσιων σε ολιβίνη πετρωμάτων (δουνίτες και περιδοτίτες). Τα ορυκτά που προέρχονται από την εξαλλοίωση, κυρίως του μαγνησιούχου ολιβίνη, είναι τα τρία πολύμορφα του σερπεντίνη, ο λιζαρδίτης, ο αντιγορίτης και ο χρυσοτίλης μαζί με βρουσίτη, τάλκη και ανθρακικά άλατα. Η σερπεντινίωση μπορεί να περιγραφεί με τις παρακάτω αντιδράσεις (Deer et al. 1992, 1997):

 $2Mg_2SiO_4 + 3H_2O \rightarrow Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + Mg(OH)_2$ 

φορστερίτης σερπεντίνης βρουσίτης

 $3Mg_2SiO_4 + SiO_2 + 3H_2O \rightarrow 2Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ 

φορστερίτης

σερπεντινίτης

 $2Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 3CO_2 \rightarrow Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 3MgCO_3 + 3H_2O$ 

σερπεντίνης τάλκης μαγνησίτης

Η σερπεντινίωση του (Mg, Fe, Ni) ολιβίνη, ανάλογα με την μερική πίεση του οξυγόνου και του θείου, ανακατανέμει το Mg, το Fe και το Ni στον σερπεντίνη, βρουσίτη, μαγνητίτη,

σουλφίδια και κράματα, σύμωνα με τη σχηματική αντίδραση (Filippidis & Annersten 1981, Filippidis 1982a,b, 1985, 1991, Τζάμος 2016, Tzamos et al. 2016a,b):

(Mg, Fe, Ni) ολιβίνης + H<sub>2</sub>O + S<sub>2</sub>  $\rightarrow$  σερπεντίνης + βρουσίτης + μαγνητίτης + σουλφίδια + αβαρουϊτης.

#### 1.4.3 Οι ιδιότητες του ολιβίνη

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι φυσικοί κρύσταλλοι του ολιβίνη έχουν χρώμα από πολύ ανοιχτό πράσινο έως και πρασινόμαυρο, αναλόγως με την περιεκτικότητα σιδήρου και μαγνησίου στην δομή τους και παρουσιάζουν κογχώδη θραυσμό (Deer et al. 1992, 1997).

Ο φορστερίτης έχει σκληρότητα 7 στην κλίμακα του Mohs και πυκνότητα 3,22 gr/cm<sup>3</sup>, ενώ ο φαϋαλίτης παρουσιάζει σκληρότητα 6,5 στην κλίμακα του Mohs και έχει πυκνότητα 4,39 gr/cm<sup>3</sup>. Το ειδικό του βάρος κυμαίνεται από 3,2 μέχρι 4,2 gr/cm<sup>3</sup>. Η θερμοκρασία τήξης του φορστερίτη είναι 1890 °C ενώ του φαϋαλίτη 1205 °C.

Επιπρόσθετα, έχει χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής που φτάνει το 1,1% μέχρι τους 1200 °C, ισχυρή αντίσταση σε απότομη πτώση της θερμοκρασίας και εξαιρετικά υψηλή κράτηση της θερμότητας. Επιπλέον, παρουσιάζει πολύ καλές μονωτικές ιδιότητες, υψηλή αντοχή σε αλκαλικά οξείδια και αντοχή σε χημικά αντιδραστήρια. Επομένως, με όλες αυτές τις ιδιότητες που παρουσιάζει ο ολιβίνης, τον καθιστά βασικό ορυκτό για την χρήση του στην βιομηχανία.

#### 1.4.4 Περιβάλλοντα σχηματισμού ολιβίνη

Ο ολιβίνης, εμφανίζεται κατά κύριο λόγο σε πυριγενή πετρώματα, αλλά μπορεί να βρεθεί και με περιορισμένες μεταμορφικές παραγενέσεις. Οι σιδηρομαγνησιούχοι ολιβίνες εμφανίζονται στα υπερβασικά και βασικά πυριγενή πετρώματα, πλουτωνικά και ηφαιστειακά. Ο ολιβίνης είναι το κύριο συστατικό του δουνίτη με περιεκτικότητα πάνω από 90%. Στον περιδοτίτη, η περιεκτικότητα του ολιβίνη κυμαίνεται από 50 – 90%. Επίσης, σιδηρομαγνησιούχοι ολιβίνες ενδιάμεσης σύστασης είναι κοινά ορυκτά σε γάββρους, βασάλτες και πυροξενίτες (Deer et al. 1992, 1997).

Πιο πλούσιοι σε σίδηρο ολιβίνες μπορούν να βρεθούν σε λιγότερο βασικά πετρώματα, όπως συηνίτες, τραχείτες, φωνόλιθους, ανδεσίτες και δακίτες. Επιπλέον, σε πολύ σπάνιες περιπτώσεις, φαϋαλίτης μπορεί να βρεθεί και μέσα σε γρανίτες και ρυόλιθους, σε πλούσια σε σίδηρο μεταμορφωμένα ιζήματα, καθώς και με νατριούχους αμφιβόλους και πυροξένους.

Οι μαγγανιούχοι ολιβίνες, βρίσκονται μέσα σε Skarns, σιδηρομαγγανιούχα κοιτάσματα και σε μεταμορφωμένα πετρώματα που είναι πλούσια σε μαγγάνιο.

Τέλος, οι ολιβίνες που έχουν στην δομή τους κατά κύριο λόγο μαγνήσιο, αποτελούν κατεξοχήν συστατικά μανδυακής προέλευσης εγκλεισμάτων των βασαλτικών λαβών.

#### 1.4.5 Κοιτάσματα – Χώρες παραγωγής

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Κοιτάσματα ολιβίνη και δουνίτη υπό εκμετάλλευση βρίσκονται στην Νορβηγία, στην Ιαπωνία, στην Ινδία, στην Ιταλία, στην Αμερική, στη Σουηδία, στην Αυστρία, στο Πακιστάν και στο Μεξικό. Επιπλέον, άλλα κοιτάσματα βρίσκονται στην Νέα Ζηλανδία, στην Νότια Αφρική, στην Νέα Καληδονία, στην Ελλάδα, στην Βραζιλία και στον Καναδά. Η παρούσα αγορά του ολιβίνη χαρακτηρίζεται από χαμηλή τιμή προϊόντος, μεγάλη ζήτηση και μεγάλο κόστος μεταφοράς και για αυτό λίγα κοιτάσματα είναι εμπορικά βιώσιμα (Frithjofson 1977, Carr 1994, Harben 2002).

Το μεγαλύτερο κοίτασμα ολιβίνη βρίσκεται στην Νορβηγία στην περιοχή Aaheim, όπου τα αποθέματα εκτιμάται ότι είναι περίπου 2000 Mt. Μερικά ακόμη κοιτάσματα στην Νορβηγία περιέχουν περισσότερους από 5 Mt.

Στην Αμερική, εμφανίζονται πολυάριθμοι φακοί ολιβίνη οι οποίοι εκτείνονται από την Georgia έως τη North Carolina, των οποίων τα αποθέματα εκτιμώνται από 125 Mt έως 200 Mt. Το μεγαλύτερο κοίτασμα της Αμερικής βρίσκεται στο βουνό Twin Sisters στην πολιτεία της Washington και υπολογίζεται ότι τα αποθέματα του φτάνουν τους 1800 Mt. Ακόμη, υπάρχουν έξι ολιβινικά συμπλέγματα στην Αλάσκα, μερικά από τα οποία περιέχουν πυρήνες με ολιβίνη που φτάνουν μέχρι τα 1.6 Km.

Στην Ιαπωνία, η παραγωγή υπερβασικών πετρωμάτων ανέρχεται στους 6 Mt, αλλά το μεγαλύτερο μέρος αυτής της παραγωγής είναι σερπεντινίτης. Υπολογίζεται ότι μόνο το 17% αυτής της παραγωγής είναι ολιβινίτης και δουνίτης. Το μεγαλύτερο κοίτασμα της Ιαπωνίας βρίσκεται στο Horoman Hill και εκτιμάται ότι τα αποθέματά του φτάνουν τους 100 Mt.

Η Ισπανία αποτελεί μια από τις μεγαλύτερες παραγωγούς δουνίτη, με αποθέματα που φτάνουν τους 100 Mt στην περιοχή της La Coruna στην βορειοδυτική Ισπανία. Η Ινδία απο-

τελεί επίσης μεγάλη δύναμη στην παραγωγή δουνίτη, με ένα τεράστιο κοίτασμα που διαθέτει στο Salem στο Tamil Nadu.

Η παραγωγή δουνίτη και ολιβίνη στην Ιταλία γίνεται από ένα κοίτασμα κοντά στο Turin. Στην Σουηδία, τα σημαντικότερα κοιτάσματα βρίσκονται στο Gallivare, Bredsjonas, Askersund και Handol.

Στην Ελλάδα ο ολιβίνης περιέχεται στους οφιολιθικούς σχηματισμούς που περιλαμβάνουν δουνίτες, ολιβινίτες και περιδοτίτες. Αποθέσεις υψηλής ποιότητας ολιβίνη βρίσκονται στο Λιβάδι Θεσσαλονίκης, στο Βούρινο Κοζάνης, στο Βάβδο Χαλκιδικής και το Περιβόλι Γρεβενών. Σήμερα, εξόρυξη ολιβίνη γίνεται στην Σκούμτσα Γρεβενών από τη ΘΕΡΜΟΛΙΘ Α.Ε. και τα αποθέματα μαζί με αυτά της Βάβδου Χαλκιδικής της ίδιας εταιρίας υπολογίζονται περίπου στους 50 Mt.

#### 1.4.6 Χρήσεις

#### 1.4.6.1 Βιομηχανικές χρήσεις

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Πολυάριθμες είναι οι χρήσεις του ολιβίνη (Harben 2002). Η μεγαλύτερη χρήση του ολιβίνη είναι στους κλιβάνους ηλεκτρικού τόξου ως ρυθμιστής της σκωρίας. Όταν προστεθεί ολιβίνης στον κλίβανο, συμβάλλει στην παραγωγή μια τεχνητής αφρώδους σκωρίας για την αποτελεσματική απομάκρυνση του θείου και την προστασία των ηλεκτροδίων, ελέγχοντας ταυτόχρονα τον όγκο και το ιξώδες της.

Εξαιτίας του μεγάλου σημείου τήξης του ολιβίνη, της χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας και της υψηλής αντίστασης στην επίδραση όξινων και βασικών σκωριών, είναι κατάλληλος για την παραγωγή πυρίμαχων μαζών, για την κατασκευή ή για την επένδυση φούρνων, υψικαμίνων ή άλλων βιομηχανικών μονάδων που λειτουργούν σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών.

Λόγω των εξαιρετικών πυρίμαχων ιδιοτήτων του ολιβίνη, τον καθιστούν ιδανικό για χρήση ως άμμου χυτηρίου για την κατασκευή καλουπιών στη χύτευση μετάλλων. Με την χρήση του ολιβίνη, η άμμος παρουσιάζει ομοιόμορφη διαστολή κι έτσι επιτυγχάνεται καλύτερη χύτευση και πιο λείες επιφάνειες. Επιπλέον, έχει υψηλή θερμική απορρόφηση, αγωγιμότητα και με το σχήμα των κόκκων που προσδίδει πορώδες, διευκολύνεται η απελευθέρωση των αερίων κατά τη χύτευση. Αλλη μια χρήση του ολιβίνη είναι στην παραγωγή προϊόντων διήθησης και αποξεστικής σκόνης για αμμοβολή ή για υδροαμμοβολή. Αποτελεί ένα δυναμικό φυσικό αποξεστικό υλικό εξαιτίας της μεγάλης σκληρότητας και του κογχώδη σχισμού του και τον καθιστά κατάλληλο για την αποκατάσταση προσόψεων από αλουμίνιο, πολυεστέρα, πέτρα, μάρμαρο, ξύλο και στη συντήρηση χαλύβδινων κατασκευών. Με την χρήση του ολιβίνη στην αμμοβολή δεν απαιτούνται ιδιαίτερα μέτρα για την απομάκρυνσή του ως απόβλητο.

Εξαιτίας του ανοιχτού χρώματος της σκόνης του ολιβίνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υλικό πλήρωσης στην παρασκευή χρωμάτων, ασφαλτομιγμάτων, πλαστικών, κεραμικών και υλικών στέγασης. Επίσης, λόγω του ειδικού βάρους του είναι κατάλληλος και στην κατασκευή ειδικών τύπων σκυροδέματος.

Η κιτρινοπράσινη ποικιλία του ολιβίνη, γνωστή και ως χρυσόλιθος χρησιμοποιείται ως ημιπολύτιμος λίθος. Η πρασινοκίτρινη ποικιλία του φορστερίτη που η εμπορική του ονομασία είναι περίδοτο, παίρνει αυτό το χρώμα εξαιτίας της παρουσίας των ιόντων του σιδήρου, καθώς και ιχνών νικελίου.

#### 1.4.6.2 Περιβαλλοντικές χρήσεις

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Σημαντικές είναι και η περιβαλλοντικές χρήσεις του ολιβίνη (Harben 2002). Τα τελευταία χρόνια, ο ολιβίνης χρησιμοποιείται για περιβαλλοντικούς λόγους. Ο ολιβίνης είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί ως ρυθμιστής όξινων pH σε περιβαλλοντικές εφαρμογές. Η σκόνη του ολιβίνη είναι ουδετεροποιητικός παράγοντας των όξινων αποβλήτων και καθιστά την τοποθέτησή του σε Χ.Υ.Τ.Α. ως ένα ξεχωριστό στρώμα πολύ χρήσιμη. Έτσι, τα απόβλητα που θα διέρχονται από αυτό το στρώμα θα ουδετεροποιούνται και θα αμβλύνονται τα περιβαλλοντικά προβλήματα που δημιουργούνται.

Η χρήση του μπουφρίτη, όπως αποκαλείται ο κονιοποιημένος δουνίτης (> 90% ολιβίνη) ή περιδοτίτης (50-90% ολιβίνη), βρίσκει εφαρμογή στην ουδετεροποίηση του pH των όξινων λιμνών. Το πρόβλημα των όξινων λιμνών δημιουργείται από τη ρύπανση της ατμόσφιαρας εξαιτίας της καύσης των ανθράκων και υπάρχουν τουλάχιστον 10.000 λίμνες στον κόσμο στις οποίες θεραπεύεται αυτό το πρόβλημα με κονιοποιημένο ολιβίνη. Η χρήση του επιφέρει ομαλή αύξηση του pH, σε αντίθεση με τα ανθρακικά τα οποία επιφέρουν απότομη αύξηση του pH, δημιουργώντας έτσι βλάβη στα οικοσυστήματα. Το μαγνήσιο που περιέχεται στον ολιβίνη αντιδρά με το όξινο νερό με αποτέλεσμα να εξουδετερώνει το όξινο pH μέσα από μια σειρά αντιδράσεων. Ο φορστερίτης αρχικά αντιδρά με το όξινο περιβάλλον μέσω της αντίδρασης:

$$Mg_2SiO_4 + 4H^+ \rightarrow 2Mg^{2+} + H_4SiO_4$$

Επίσης, ο μπουφρίτης έχει μεγαλύτερη διάρκεια δράσης συγκριτικά με την ασβεστολιθική σκόνη. Όμως, για την χρήση του μπουφρίτη θα πρέπει ο ολιβίνης να είναι όσο το δυνατόν μαγνησιούχος και ελεύθερος από βαρέα μέταλλα, όπως Ni, Zn και Mn και θα πρέπει να δοθεί μεγάλη βαρύτητα στις παραμέτρους που καθορίζουν τον ρυθμό της ουδετεροποίησης (π.χ. το μέγεθος των κόκκων) και την ποσότητα του ολιβίνη που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί.

Τέλος, ο πολύ λεπτόκοκκος ολιβίνης (< 80μm) χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια ως εδαφοβελτιωτικό στις καλλιέργειες. Η προσθήκη του ολιβίνη στο έδαφος προσδίδει το απαραίτητο μαγνήσιο και σίδηρο που χρειάζονται τα φυτά. Επιπλέον, εξαιτίας των ιδιοτήτων του ο ολιβίνης μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην εξυγίανση όξινων και ακατάλληλων εδαφών.

#### 1.5 Σκοπός της Διατριβής

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η παρούσα ΜΔΕ αφορά τη μελέτη των πλούσιων σε ολιβίνη πετρωμάτων του οφιολιθικού συμπλέγματος του όρους Βούρινος, στη θέση Σκούμτσα Γρεβενών, Δυτική Μακεδονία. Η έρευνα επικεντρώνεται στην ιδιότητα του ολιβίνη να ουδετεροποιεί τα όξινα υδατικά περιβάλλοντα, με πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε προσομοιώσεις όξινων λιμνών, αλλά και σε ακραίες περιπτώσεις όξινων αποβλήτων.

Δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στην μελέτη της ορυκτολογίας και χημείας του πετρώματος και της ορυκτοχημείας του ολιβίνη, καθώς εμφανίζεται σε μεγάλες εκτάσεις στην περιοχή και η ταξινόμησή του έχει μεγάλο πετρολογικό ενδιαφέρον. Επιπλέον, οι χρήσεις ενός τέτοιου πετρώματος εξαρτώνται από την περιεκτικότητά του σε ολιβίνη, αλλά και τη χημική σύσταση που εμφανίζει τόσο το πέτρωμα, όσο και το ίδιο το ορυκτό.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη του υλικού πριν και μετά την χρήση του ως ρυθμιστικός παράγοντας του pH, για να ερευνηθούν οι διεργασίες της επίδρασης του ολιβίνη στα οξέα, αν ο τύπος του πετρώματος είναι κατάλληλος για αυτό, καθώς και μελέτη καταλληλό-





Η οροσειρά του Βούρινου τοποθετείται μεταξύ των νομών Κοζάνης και Γρεβενών, στη Δυτική Μακεδονία, καταλαμβάνει συνολική έκταση περίπου 450 km<sup>2</sup> και η υψηλότερη κορυφή είναι το ομώνυμο όρος με υψόμετρο 1866 m (Εικ. 2.1).



Εικόνα 2.1. Γεωμορφολογικός χάρτης του όρους Βούρινος (Ψηφιακό Μοντέλο Εδάφους – DEM από MGDS).

Το μορφολογικό ανάγλυφο της ευρύτερης περιοχής είναι ήπιο, έχει περιορισμένες εξάρσεις που περιβάλλονται από επίπεδες τεκτονικές λεκάνες και διαμορφώνεται από τρεις επιμήκεις οροσειρές με διεύθυνση από βορειοδυτικά προς νοτιοανατολικά. Δυτικά τοποθετείται η οροσειρά που σχηματίζεται από το όρος Βόιο, από το κέντρο και μέχρι τα βόριεα η οροσειρά που σχηματίζει το όρος Άσκιο και ο Βούρινος στα νότια. Οι βορειοανατολικές πλαγιές του Βούρινου έχουν μεγάλη βλάστηση, διασχίζονται από κοιλάδες και καταλήγουν στο οροπέδιο της Κοζάνης. Αντίθετα, οι νοτιοδυτικές πλαγιές είναι γυμνές και καταλήγουν στο οροπέδιο των Βεντζίων (περιοχή Κνίδης).

#### 2.2 Οφιόλιθοι της Πελαγονικής

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι οφιόλιθοι μαζί με τα συνοδά ιζήματα της Πελαγονικής ζώνης είναι μάζες, οι οποίες είναι τοποθετημένες κυρίως στα δύο περιθώρια της ζώνης, ενώ μερικές εμφανίσεις τοποθετούνται στο εσωτερικό της.

Οι οφιόλιθοι της Πελαγονικής είναι αλλόχθονοι και προέρχονται από τις ωκεάνιες περιοχές της ζώνης του Αξιού και της Πίνδου. Από αυτές τις περιοχές οι οφιόλιθοι, μαζί με τα συνοδά ιζήματα βαθειάς θάλασσας, επωθήθηκαν πάνω στα Τριαδικοϊουρασικά ανθρακικά καλύμματα των δύο περιθωρίων της Πελαγονικής. Οι οφιολιθικές μάζες αποτελούνται από όλα τα πετρώματα της οφιολιθικής ακολουθίας, δηλαδή από σερπεντινιωμένους δουνίτες, χαρτσβουργίτες και άλλα υπερβασικά, επίσης γάββρους, νορίτες και άλλα βασικά, καθώς και pillow lavas, διαβάσες, άλλα διάφορα ηφαιστειακά και τόφφους. Τα συνοδά ιζήματα είναι κλαστικά ιζήματα με υλικά που προέρχονται από βασικά μαγματικά πετρώματα.

Κατά την επώθηση των οφιολίθων πάνω στα Τριαδικοϊουρασικά ανθρακικά καλύμματα των δύο περιθωρίων της Πελαγονικής σχηματίστηκαν τεκτονικά οφιολιθικά μίγματα (mélanges). Πιο συγκεκριμένα, μικρά και μεγάλα τεμάχη αποσαθρώθηκαν από τα υποκείμενα ανθρακικά πετρώματα και σφηνώθηκαν μέσα στη βάση του οφιολιθικού καλύμματος προκαλώντας ταυτόχρονα και μία τεκτονική ανάμειξη των οφιολίθων με τα ιζήματα βαθιάς θλασσας. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό των πολύχρωμων τεκτονικών μιγμάτων.

#### 2.3 Οφιολιθικό σύμπλεγμα Βούρινου

Το οφιολιθικό σύμπλεγμα του Βούρινου έχει περίπου 30 Km μήκος και 15 Km πλάτος και αποτελείται κυρίως από μανδυακά πετρώματα και από μια διατηρημένη μαγματική ακολουθία που κλίνει απότομα προς τα δυτικά (Εικ. 2.2). Είναι επωθημένο προς τα BA πάνω σε μια μεταϊζηματογενή ακολουθία Τριαδικής ηλικίας με ανθρακικά πετρώματα ηπειρωτικής πλατφόρμας και από ένα σχιστοποιημένο ιζηματογενή σχηματισμό που αποτελείται από αργίλους, αργιλοψαμμίτες, τόφφους, κερατόλιθους και φυλλίτες. Η επώθηση είναι εμφανής σε πολλά σημεία του συμπλέγματος, από το βόρειο μέχρι το νοτιοανατολικό του τμήμα. Ροδιολαρίτες του Άνω Ιουρασικού επικαλύπτουν το σύμπλεγμα στα δυτικά, ακολουθούμενοι στρωματογραφικά από επικλυσιγενείς ασβεστόλιθους του Άνω Κρητιδικού (Brunn 1956). Στους ανώτερους στρωματογραφικούς ορίζοντες επικρατούν τα πελαγικά και νηριτικά ιζήματα, τα οποία υποδεικνύουν περιβάλλον ηπειρωτικής κατωφέρειας πριν την επίκλυση του Άνω Κρητιδικού και την απόθεση της μολάσσας (Rassios 1981, Rassios et al. 1983, Beccaluva et al. 1984, Rassios & Smith 2000, Pe-Piper & Piper 2002 Liati et al. 2004, Kapsiotis 2014, Τζάμος 2016).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Εικόνα 2.2. Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης του οφιολιθικού συμπλέγματος του Βούρινου (Τζάμος 2016, τροποποιημένος από Moores 1969, Rassios 1981 και Ghikas et al. 2010).

Οι λιθολογικές ενότητες στο οφιολιθικό σύμπλεγμα του Βούρινου περιλαμβάνουν ποικιλία σχηματισμών διαφορετικής ηλικίας, οι οποίοι συνθέτουν το πλαίσιο των γεωδυναμικών διαδικασιών που πραγματοποιήθηκαν, οδηγώντας έτσι όλη την περιοχή στη σημερινή δομική εμφάνιση και σύνδεση των επιμέρους λιθολογιών μεταξύ τους (Εικ. 2.3).

Το κατώτερο στρωματογραφικό μέρος αποτελείται από το πελαγονικό υπόβαθρο, με γνεύσιους και σχιστόλιθους του Ορθοβίσιου–Δεβονίου και έχουν σχηματιστεί σε συνθήκες πρασινοσχιστολιθικής–αμφιβολιτικής φάσης, κατά την Ερκύνεια μεταμόρφωση (Moores 1969). Έπειτα, ακολουθούν μάρμαρα Τριαδικο–Ιουρασικής ηλικίας όπου στους ανώτερους ορίζοντες καλύπτονται από πελαγικούς σχηματισμούς παθητικού περιθωρίου (ενότητα Αγίου Νικολάου), αποτελούμενους από αργίλους, τόφφους, τουρβιδίτες, ραδιολαρίτες και ολισθο-

Επί αυτών, εμφανίζεται η επωθημένη οφιολιθική ακολουθία Ιουρασικής ηλικίας, με κυρίαρχη λιθολογία τους φολιωμένους μανδυακούς χαρτσβουργίτες. Οι χαρτσβουργίτες καταλαμβάνουν μεγάλο πάχος και εντός αυτών βρίσκονται εμφανίσεις αδρόκοκκου δουνίτη και μεταλλοφορία χρωμίτη (Ayrton 1968, Moores 1969, Jackson et al. 1975, Harkins et al. 1980, Rassios et al. 1983). Οι σχηματισμοί αυτοί βρίσκονται σε τεκτονική επαφή με δουνίτες, γάββρους, νορίτες και βερλίτες της σωρειτικής ενότητας (Moores 1969). Στα κατώτερα επίπεδα της σωρειτικής σειράς απαντώνται κυρίως υπερβασικοί λιθότυποι, ενώ η ανώτερη ενότητα αποτελείται κυρίως από γαββρικούς λιθότυπους. Επίσης, στα ανώτερα τμήμα της σωρειτικής σειράς εμφανίζονται συμπαγείς διορίτες, διεισδύσεις πλαγιογρανιτών και σμήνος δολεριτικών φλεβών, διαβάσες, δακίτες και γρανοφύρες (Beccaluva et al. 1984). Τέλος, εμφανίζονται ηφαιστειακοί λιθότυποι στον δυτικό Βούρινο, βασαλτικής – ανδεσιτικής σύστασης. Έχουν συνήθως συμπαγή ή μαξιλαροειδή μορφή, παρουσιάζουν κατά τόπους ενδιαστρώσεις ή επικαλύπτονται από ραδιολαριτικούς κερατόλιθους και ασβεστόλιθους Κιμμερίδιας ηλικίας.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Εικόνα 2.3. Η τεκτονοστρωματογραφική διάρθρωση του οφιολιθικού συμπλέγματος του Βούρινου (Moores 1969 και Jackson et al. 1975, τροποποιημένη από Ρηγόπουλος 2009).

Ο Βούρινος ανήκει στα οφιολιθικά συμπλέγματα που έχουν δημιουργηθεί και αναπτυχθεί πάνω από καταβυθιζόμενη λιθοσφαιρική πλάκα. Με βάση πετρολογικά δεδομένα, υπάρχουν ενδείξεις παρουσίας πολλών μαγματικών θαλάμων και ο χαρτσβουργίτης αντιπροσωπεύει το μανδυακό υλικό που παρέμεινε μετά από την υψηλού βαθμού μερική τήξη. Η πρωταρχική φολίωση των περιδοτιτών εκτιμάται ότι έχει σχηματιστεί σε βάθος περίπου 60 km και σε θερμοκρασία 900-1200 °C. Με βάση τα γεωχημικά δεδομένα, προκύπτει ότι τα ένυδρα ρευστά προερχόμενα από την καταβυθιζόμενη λιθόσφαιρα προκάλεσαν 20-30% μερική τήξη του αποπλυμένου λερζόλιθου και δημιούργησαν έναν υπολειμματικό μανδύα χαρτσβουργιτικής – δουνιτικής σύστασης (Jackson et al. 1975, Rassios 1981, Economou 1983b, Rassios et al. 1983, Beccaluva et al. 1984, Κωνσταντοπούλου 1990, Filippidis 1996, 1997a, Filippidis et al. 2000, Rassios & Smith 2000, Liati et al. 2004, Καψιώτης 2008, Kapsiotis 2014, Τζάμος 2016, Tzamos et al. 2016a,b).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τμήμα Γεωλογίας




Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στο λατομείο της εταιρίας ΘΕΡΜΟΛΙΘ Α.Ε. στη Σκούμτσα Γρεβενών (Εικ. 2.2 και 3.1). Τα δείγματα πάρθηκαν σε τυχαία κατανομή, τόσο στην οριζόντια όσο και στην κατακόρυφη διάσταση αντιπροσωπεύοντας όλο το χώρο του λατομείου. Σε κάθε θέση δειγματοληψίας συλλέχθηκαν τεμάχη πετρωμάτων τα οποία αποσπάστηκαν με σφυρί. Η κατακόρυφη δειγματοληψία διευκολύνθηκε από τις βαθμίδες του λατομείου που εκμεταλλεύεται τον εξεταζόμενο υπερβασικό λιθότυπο (Εικ. 3.1). Επιπλέον, πάρθηκε από τις εγκαταστάσεις του εργοστασίου στη Σκούμτσα Γρεβενών διαβαθμισμένο υλικό από τις διάφορες εμπορικές ποιότητες της εταιρίας. Συνολικά, συλλέχθηκαν δείγματα ολικού



Εικόνα 3.1. Το λατομείο της ΘΕΡΜΟΛΙΘ Α.Ε. στη Σκούμτσα του Βούρινου όπου πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία.

Τα κοκκομετρικά μεγέθη που συλλέχθηκαν από τις εργοστασιακές εγκαταστάσεις ήταν τα 1-3 mm, 0,5-1 mm, 150-500 μm και <150 μm. Από το δείγμα με κοκκομετρικό μέγεθος <150 μm πραγματοποιήθηκε κοσκίνισμα με κόσκινο βροχίδας <63μm ώστε να παραχθούν δύο επιπλέον κλάσματα, το 150-63 μm και το <63 μm.

Έπειτα από την δειγματοληψία και την θραύση του υλικού, πραγματοποιήθηκε η διαδικασία του τετραμερισμού. Το προς εξέταση δείγμα αδειάζετε σε επίπεδη επιφάνεια ώστε να σχηματιστεί ένας κώνος και στην συνέχεια το δείγμα αναδεύεται λαμβάνοντας υλικό από τη βάση του κώνου μεταφέροντάς το στην κορυφή του. Στην πορεία, επιπεδώνεται και χωρίζεται σε τέσσερα τεταρτημόρια και απομακρύνονται δύο αντιδιαμετρικά τεταρτημόρια και λαμβάνεται το υλικό των δύο άλλων. Η παραπάνω διαδικασία συνεχίζεται μέχρις ότου το τελικό προς εξέταση δείγμα να είναι το ένα έκτο του αρχικού δείγματος. Στόχος της συγκεκριμένης δειγματοληψίας ήταν η εξασφάλιση αντιπροσωπευτικής ποσότητας υλικού για να χρησιμοποιηθεί στις μετρήσεις που ακολουθούν.

# 3.2 Απώλεια πύρωσης (L.O.I.)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η απώλεια πύρωσης (L.O.I., Loss on Ignition) αποτελεί την επί τοις % απώλεια βάρους του δείγματος επί του αρχικού ξηρού βάρους μετά από πύρωση σε υψηλή θερμοκρασία. Με την απώλεια πύρωσης γίνεται ένας έμμεσος προσδιορισμός της ποιότητας του πετρώματος. Η μέτρηση αυτή αποτελεί αξιόπιστο δείκτη του βαθμού σερπεντινίωσης των υπερβασικών πετρωμάτων γιατί τα ορυκτά της ομάδας του σερπεντίνη (12-15% κ.β. H<sub>2</sub>O) και λιγότερο ο τάλκης ( $\approx$ 5% κ.β. H<sub>2</sub>O), περιέχουν σημαντική ποσότητα νερού στη σύστασή τους.

Αφού πραγματοποιήθηκε ξήρανση στους 105  $^{0}$ C για 24 ώρες σε φούρνο (MMM Ecocel) προκείμενου να απομακρυνθεί η υγρασία των εξεταζομένων δειγμάτων, αυτά προστέθηκαν σε ειδικές πυρίμαχες κάψες (5g υλικού από κάθε κοκκομετρικό μέγεθος) και τοποθετήθηκαν σε ηλεκτρονικά ελεγχόμενο φούρνο υψηλής θερμοκρασίας (Nabertherm, τύπου Multitherm N11/HR θmax: 1260° C, ±2° C) στους 1050 °C για 2,5 ώρες. Έπειτα, τα δείγματα αφέθηκαν σε αφυγραντήρα ώστε να έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για να σταθεροποιηθεί το βάρος τους. Μετά από 24 ώρες τα δείγματα ζυγίστηκαν και υπολογίστηκε η απώλεια πύρωσης % ως προς το αρχικό βάρος του δείγματος. Ο εξοπλισμός είναι του Τομέα Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. (Εικ. 3.2).



Εικόνα 3.2. Ξηραντήρας (αριστερά) και ηλεκτρικός φούρνος (δεξιά) του τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας του τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

# 3.3 Μικροσκοπική μελέτη

Από αντιπροσωπευτικά δείγματα του υπερβασικού λιθότυπου της Σκούμτας Γρεβενών, κατασκευάστηκαν στο εργαστήριο παρασκευής λεπτών – στιλπνών τομών του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, τέσσερις λεπτές – στιλπνές τομές για εξέταση στο πολωτικό μικροσκόπιο και μικροανάλυση των ορυκτών.

Η μικροσκοπική εξέταση πραγματοποιήθηκε ώστε να προσδιοριστεί η ορυκτολογική σύσταση και τα ιστολογικά χαρακτηριστικά του πετρώματος. Μέσω της μικροσκοπικής μελέτης προσδιορίζονται όλες εκείνες οι παράμετροι, οι οποίες δεν καθορίζουν μόνο την ταξινόμηση και την ονοματολογία των πετρωμάτων, αλλά ακόμη μπορούν να εκτιμηθούν οι γεωμετρικές, μηχανικές, φυσικές και φυσικομηχανικές τους ιδιότητες.

# 3.4 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να προσδιοριστεί ποιοτικά και ποσοτικά η ορυκτολογική σύσταση των εξεταζόμενων δειγμάτων και να υπολογιστεί το ποσοστό των μη κρυσταλλικών φάσεων.

Για την εφαρμογή της μεθόδου πάρθηκε αντιπροσωπευτικό υλικό από τα εξεταζόμενα δείγματα, το οποίο κονιοποιήθηκε με το χέρι σε αχάτινο γουδί, σε μέγεθος κόκκων <20 μm. Ακολούθησε η τοποθέτηση των κονιοποιημένων δειγμάτων σε ειδικές αντικειμενοφόρες πλάκες και η δημιουργία παρασκευάσματος κόνεως, τυχαίου προσανατολισμού.

Για την ακτινογραφική εξέταση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία CuK<sub>α</sub> με φίλτρο Ni, περιθλασίμετρο τύπου PHILIPS PW1710/00, με συνθήκες λειτουργίας 35 kV και 25 mA, ταχύτητα γωνιομέτρου 1,2 °/min και περιοχή σάρωσης 3-63° 2θ. Το περιθλασιόμετρο ακτίνων-X βρίσκεται στον τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας του τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (Εικ. 3.3).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Εικόνα 3.3. Περιθλασίμετρο τύπου PHILIPS PW1710 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών έγινε με βάση τις απαριθμήσεις συγκεκριμένων ανακλάσεων, οι οποίες δεν επηρεάζονται από άλλη ανάκλαση, λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και τον συντελεστή απορρόφησης μάζας για ακτινοβολία CuKa των ορυκτών που προσδιορίστηκαν. Διόρθωση των αποτελεσμάτων έγινε με την αξιολόγηση πρότυπων μιγμάτων από τα ορυκτά που αναγνωρίστηκαν στα εξεταζόμενα δείγματα, μετά από σάρωση στις ίδιες συνθήκες. Από τη μορφολογική αξιολόγηση των περιθλασιογραμμάτων ήταν σαφής η παρουσία μη κρυσταλλικών φάσεων ως αναθόλωση του υποβάθρου στην περιοχή 10-30 °2θ, περίπου. Για την εκτίμηση του ποσοστού των άμορφων φάσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος που περιγράφεται από τους Καντηράνης κ.ά. (2004) με ακρίβεια ±2% κ.β.

## 3.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι το όργανο σχηματισμού εικόνας και μικροανάλυσης από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια και είναι εφοδιασμένο με σύστημα διασπορά της ενέργειας (SEM-EDS). Αποτελείται από τα εξής μέρη: α) το ηλεκτρονικό τηλεβόλο, β) τον έλεγχο ευθυγράμμισης, γ) την αεροστεγής βαλβίδα, δ) τους συμπυκνωτές φακούς, ε) το διάφραγμα, στ) τα πηνία σάρωσης, ζ) τον αντικειμενικό φακό, η) την τράπεζα και θ) τον θάλαμο δείγματος.

Η πηγή φωτός για το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι το ηλεκτρονικό τηλεβόλο. Αποτελεί τον χώρο όπου παράγονται, επιταχύνονται και εστιάζονται τα ηλεκτρόνια της ηλεκτρονικής δέσμης. Το νήμα βολφραμίου με σχήμα "V" παράγει την ηλεκτρονική δέσμη και αυτό αποτελεί την κάθοδο (αρνητικό δυναμικό). Στο νήμα εφαρμόζεται ρεύμα, αυτό πυρακτώνεται και εκπέμπει τη δέσμη ηλεκτρονίων. Η άνοδος (θετικό δυναμικό) έλκει τα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα αυτά να επιταχύνονται. Όταν η δέσμη περάσει από τη στήλη του μικροσκοπίου διέρχεται από το σύστημα των συμπυκνωτών φακών, οι οποίοι μειώνουν την διάμετρο της δέσμης και πραγματοποιούν έλεγχο της φωτεινότητας της ηλεκτρονικής δέσμης που πέφτει πάνω στο δείγμα. Ο αντικειμενικός φακός αποτελεί τον βασικό φακό του μικροσκοπίου που σχηματίζει το είδωλο του δείγματος και συνδυάζεται με το διάφραγμα. Η διάμετρος του διαφράγματος καθορίζει το ποσοστό των ηλεκτρονίων που θα εισέλθουν από αυτό και θα συνεισφέρουν στο σχηματισμό της εικόνας του δείγματος. Τα πηνία σάρωσης δημιουργούν ένα μαγνητικό πεδίο που αναγκάζει τη δέσμη να κινείται μπρος πίσω σαρώνοντας έτσι την επιφάνεια του δείγματος.

Αν οι επιφάνειες που παρατηρούνται δεν είναι αγώγιμες, όπως συμβαίνει κυρίως στα βιολογικά παρασκευάσματα, για την αποφυγή προβλημάτων από την τοπική φόρτιση του δείγματος, γίνεται εξάχνωση ενός λεπτού αγώγιμου υμενίου. Λόγω ότι το ίχνος της δέσμης μεγαλώνει από πολλαπλή σκέδαση, στο σαρωτικό μικροσκόπιο η διακριτική ικανότητα της επιφάνειας δεν είναι πολύ μεγάλη. Καλύπτει την περιοχή μεταξύ του οπτικού μικροσκοπίου και του ηλεκτρονικού διερχόμενης δέσμης και είναι της τάξης μεγέθους του 0,1 μm. Το τελικό είδωλο είναι ιδιαίτερα φωτεινό και πλούσιο σε αντίθεση.

Το διάγραμμα ενέργειας που καταγράφεται προσφέρει πληροφορίες για τη χημική σύσταση του δείγματος. Άρα, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί στοιχειομετρική ανάλυση του δείγματος και καλείται μικροανάλυση. Αν υπάρξει χρήση του διαγράμματος έντασηςενέργειας, τότε γίνεται ανάλυση ενεργειακής διασποράς σε αντίστοιχο φασματόμετρο (EDS). Η διαδικασία χρήσης μικροαναλυτή περιλαμβάνει τα εξής βήματα: α) την προετοιμασία δειγμάτων για ανάλυση, β) την προετοιμασία οργάνου, και γ) την ανάλυση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων.



Εικόνα 3.4. Σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) του διατμηματικού εργαστηρίου ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του Α.Π.Θ.

Μελετήθηκαν αντιπροσωπευτικές λεπτές στιλπνές τομές των εξεταζόμενων δειγμάτων στο εργαστήριο ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του Α.Π.Θ., με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τύπου Jeol JSM - 840 (Εικ. 3.4), ώστε να προκύψουν συμπεράσματα για τα μορφολογικά και χημικά χαρακτηριστικά των εξεταζόμενων υλικών. Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου ήταν: τάση 15 kV, ένταση ηλεκτρονικής δέσμης <3 nA και διαμέτρου 1 μm.

# 3.6 Πειράματα pH

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

## 3.6.1 Διάλυμα προσομοίωσης όξινων λιμνών

Πραγματοποιήθηκε πειραματική προσομοίωση περιβάλλοντος όξινων λιμνών και εξουδετέρωση αυτού με χρήση του υπό μελέτη υπερβασικού λιθότυπου. Για να θεωρηθεί μια λίμνη όξινη, θα πρέπει να παρουσιάζει τιμή pH <5,5. Κάτω από αυτή την τιμή pH οι οργανισμοί και τα φυτά δεν καταφέρνουν να επιβιώσουν. Αρχικά, δημιουργήθηκε το όξινο υδατικό περιβάλλον εντός μιας φιάλης ζέσεως τοποθετώντας σε 1 lt απιονισμένου νερού και 1 ml πυκνού υδροχλωρικού οξέως. Μετρήθηκε το pH αυτού του διαλύματος, βρέθηκε ότι παρουσιάζει τιμή ίση με 2,71 και διαχωρίστηκε ισόποσα σε δύο μικρότερα ποτήρια ζέσεως. Έπειτα, τοποθετήθηκαν 200 g υλικού σε κάθε ποτήρι, διαφορετικής κοκκομετρίας, στο πρώτο υλικό μεγέθους 1-3 mm και στο δεύτερο 0,5-1 mm.

Η διαδικασία μέτρησης του pH ξεκίνησε μίση ώρα μετά την τοποθέτηση του υλικού στα ποτήρια και πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Οι μετρήσεις έγιναν με την χρήση ηλεκτρονικού πεχαμέτρου και η θερμοκρασία του εργαστηρίου παρέμενε σταθερά μεταξύ 21-23,5 °C.

## 3.6.2 Δοκιμές σε απόβλητο με ακραία περίπτωση pH

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν επιπρόσθετες δοκιμές σε ακραίες περιπτώσεις pH και προσπάθεια για ουδετεροποίηση αυτού. Χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος λιθότυπος όπως και προηγουμένως, άλλα έγιναν πειράματα με περισσότερα κοκκομετρικά μεγέθη. Το απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε προέρχονταν από εργοστάσιο επεξεργασίας υγρών μπαταρίας αυτοκινήτων, με τιμές pH που μετρήθηκαν έως -0,19.

Αρχικά, τοποθετήθηκαν από 25 ml αυτού του αποβλήτου μέσα σε τέσσερις δοκιμαστικούς σωλήνες και στη συνέχεια προστέθηκαν από 5 g υλικού μέσα σε αυτούς. Σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα προστέθηκε υλικό ίδιας σύστασης, αλλά διαφορετικού κοκκομετρικού μεγέθους, 1-3 mm, 150-63 μm και <63 μm. Έπειτα, για να επιταχυνθεί η διαδικασία οι δοκιμαστικοί σωλήνες τοποθετήθηκαν στον αναμίκτη (Heidolph, τύπου Reax 20/12 θέσεων) του τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (Εικ.3.5), ώστε να βρίσκονται συνέχεια σε κατάσταση ανατάραξης.

Η διαδικασία της μέτρησης του pH ξεκίνησε μια ώρα μετά την εισαγωγή των δοκιμαστικών σωλήνων στον αναμίκτη και πραγματοποιούνταν μετρήσεις καθ' όλη την διάρκεια της πρώτης ημέρας. Η διαδικασία του πειράματος διήρκησε ένα μήνα και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με την χρήση ηλεκτρονικού πεχάμετρου με τη θερμοκρασία του εργαστηρίου να παραμένει μεταξύ 21-23,5 °C.



Εικόνα 3.5. Αναμίκτης Heidolph τύπου Reax 20/12 θέσεων του τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

Μετά το πέρας του πειράματος πραγματοποιήθηκε φυγοκέντριση στα δοκιμαστικά φιαλίδια ώστε να διαχωριστεί πλήρως το υπερκείμενο διαυγές διάλυμα από το υποκείμενο στερεό και με τη βοήθεια διήθησης διαχωρίστηκε το υγρό απόβλητο σε φιάλες ζέσεως και το στερεό υπόλειμμα σε πυρίμαχες κάψες. Το διαυγές διάλυμα στάλθηκε για χημικές αναλύσεις, ενώ το στερεό υπόλειμμα, αφού υπέστη ξήρανση, εξετάστηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων X ώστε να διερευνηθούν οι επιπτώσεις που έχουν οι διεργασίες ουδετεροποίησης του αποβλήτου στα χρησιμοποιούμενα υλικά και να αξιολογηθούν οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ στερεής και υγρής φάσης.

# 3.7 Χημικές αναλύσεις

## 3.7.1 Κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία

Η ανάγκη για την αξιολόγηση της ποιότητας του υπό μελέτη πετρώματος, ώστε να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί ως μέσο ουδετεροποίησης του pH, κάνει απαραίτητη την πλήρη γνώση της χημικής σύστασης του αρχικού υλικού.

Από το αρχικό υλικό κονιοποιήθηκε ποσότητα περίπου 500 g και έπειτα από τεταρτημόριση πάρθηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα 10 g για τις χημικές αναλύσεις. Το δείγμα στάλθηκε στα εργαστήρια της εταιρίας Activation Laboratories Ltd. στον Καναδά για να πραγματοποιηθούν οι χημικές αναλύσεις των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων. Η ανάλυση για τον προσδιορισμό του ποσοστού συμμετοχής των κύριων στοιχείων (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3T</sub>, MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> και Απώλεια πύρωσης) στα δείγματά μας έγινε με τη μέθοδο ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) με σύντηξη με μεταβορικό λίθιο (LiBO<sub>2</sub>) και τετραβορικό λίθιο (Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>). Το όριο ανίχνευσης για όλα τα κύρια στοιχεία εκτός του TiO<sub>2</sub> ήταν 0,01%, ενώ για το TiO<sub>2</sub> 0,005%. Επίσης, τα ιχνοστοιχεία Be, Sr, V, Y, Zr μετρήθηκαν με τη μέθοδο ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) με σύντηξη με μεταβορικό λίθιο (Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) και όριο ανίχνευσης 1, 2, 5, 1 και 4 ppm, αντίστοι-χα.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τα ιχνοστοιχεία Au, Br, Co, Cr, Cs, Eu, Hf, Hg, Ir, La, Lu, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, W και Yb μετρήθηκαν με τη μέθοδο INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis). Τα όρια ανιχνευσιμότητας δίνονται στον πίνακα 3.1. Τα ιχνοστοιχεία Ag, As και Ba μετρήθηκαν με τη συνδυαστική μέθοδο INAA/ολική διαλυτοποίηση και μέτρηση με ICP με όρια ανιχνευσιμότητας 0,5, 2 και 3 ppm, αντίστοιχα.

Τέλος, το S και τα ιχνοστοιχεία Bi, Cd, Cu, Mo, Ni, Pb και Zn μετρήθηκαν με ICP μετά από ολική διαλυτοποίηση σε ένα διάλυμα HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl και HF στους 200 °C μέχρι πλήρους εξάτμισης και στη συνέχεια αραίωση σε βασιλικό νερό. Τα όρια ανιχνευσιμότητας ήταν 2, 0,5, 1, 5, 1, 5 και 2 ppm, αντίστοιχα.

| Στοιχείο | Όριο ανιχνευσιμότητας | Στοιχείο | Όριο ανιχνευσιμότητας |
|----------|-----------------------|----------|-----------------------|
| Au       | 5 ppb                 | Rb       | 20                    |
| Br       | 1                     | Sb       | 0,2                   |
| Со       | 1                     | Sc       | 0,1                   |
| Cr       | 1                     | Se       | 3                     |
| Cs       | 0,5                   | Sm       | 0,1                   |
| Eu       | 0,1                   | Та       | 1                     |
| Hf       | 0,5                   | Tb       | 0,5                   |
| Hg       | 1                     | Th       | 0,5                   |
| Ir       | 2 ppb                 | U        | 0,5                   |
| La       | 0,5                   | W        | 3                     |
| Lu       | 0,05                  | Yb       | 0,1                   |
| Nd       | 5                     |          |                       |

Πίνακας 3.1. Όρια ανιχνευσιμότητας (ppm, εκτός εάν αναφέρεται διαφορετικά) των μετρημένων ιχνοστοιχείων.

3.7.2 Χημική ανάλυση αποβλήτου και εκπλυμάτων

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Για την πραγματοποίηση του πειράματος ακραίες περιπτώσεις pH χρησιμοποιήθηκε όπως αναφέρθηκε απόβλητο από εργοστάσιο επεξεργασίας υγρών μπαταρίας αυτοκινήτων. Πριν τα πείραμα, έγιναν μετρήσεις στο απόβλητο για τα βαρέα μέταλλα Cr, Cd, Pb και Zn.

Το υγρό διάλυμα που διαχωρίστηκε από το στερεό μετά το πέρας του πειράματος σε ακραίες περιπτώσεις pH, αφού τοποθετήθηκαν σε φιάλες ζέσεως, στάλθηκαν για χημικές αναλύσεις στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας τους Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Εκεί, έγιναν χημικές αναλύσεις και μετρήθηκαν οι περιεκτικότητες στο διάλυμα των βαρέων μετάλλων Cr, Ni, Fe, Mg, Ca, Cu, Mn και Zn.

Οι χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS). Η μέθοδος αυτή αποτελεί αναλυτική τεχνική για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης συγκεκριμένων στοιχείων μέσα στο διάλυμα. Το δείγμα, αφού εκτεθεί σε θερμική ενέργεια, εξαερώνεται και ατομοποιείται. Ανάλογα με το σύστημα ατομοποίησης που χρησιμοποιείται, διακρίνονται τέσσερις επιμέρους τεχνικές: φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα, με φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη, ψυχρού ατμού και με γεννήτρια υδριδίων.

Έγινε χρήση της μεθόδου της ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS). Η μέθοδος της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης με ατομοποιητή φλόγα χρησιμοποιείται ευρέως παρουσιάζοντας αρκετά καλή ευαισθησία και επαναληψιμότητα (ειδικά για στοιχεία όπως Cd, Pb, Cu και Cr).

# 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

4.1 Μικροσκοπική μελέτη

Κατά την πετρογραφική εξέταση του υπερβασικού λιθότυπου της Σκούμτσας Γρεβενών διαπιστώθηκαν κυρίως τα ορυκτά, ολιβίνης, ορθοπυρόξενος, κλινοπυρόξενος, σερπεντίνης και χρωμίτης, καθώς και ίχνη πολύ μικρών κόκκων μαγνητίτη, σουλφιδίων και κραμάτων. Παρακάτω, δίνεται η αναλυτική πετρογραφική περιγραφή των τεσσάρων τομών που κατασκευάστηκαν, των 550, 530Σ2, 520, 520-2 καθώς και εικόνες με ανακλώμενο φως των χρωμιτών που αναγνωρίστηκαν στις τομές. Η ονομασία των τομών δόθηκε από το ύψος της βαθμίδας από όπου συλλέχθηκαν τα δείγματα.

# <u>Τομή 550</u>

Πρόκειται για ένα μεσόκοκκο πέτρωμα που χαρακτηρίζεται από συμπαγή ακανόνιστη υφή, ενώ ο ιστός του είναι κυρίως κοκκώδης. Ωστόσο, σε ορισμένα σημεία ο ιστός του μπορεί να χαρακτηριστεί ως προρφυροκλαστικός, καθώς παρατηρούνται συχνά πορφυροκλάστες ολιβίνη και ορθοπυρόξενου (Εικ. 4.1). Το μέγεθος των πορφυροκλαστών του ολιβίνη κυμαίνεται από 0,5 έως 2mm, ενώ των ορθοπυρόξενων από 0,5 έως 5mm. Στην πρωτογενή του παραγένεση συμμετέχουν τα ορυκτά: ολιβίνης (55-70% κ.ο.), ορθοπυρόξενος (25-40% κ.ο.), κλινοπυρόξενος (2-4% κ.ο.) και μεταλλικά, χρωμίτης, (1-3% κ.ο.), ενώ από δευτερογενή ορυκτά αναγνωρίστηκε σερπεντίνης σε ποσοστό <3% κ.ο.

Οι κρύσταλλοι του ολιβίνη είναι κυρίως αλλοτριόμορφοι, μπορεί να φτάνουν στη μέγιστη διάστασή τους έως 2mm και φιλοξενούν εγκλείσματα καστανέρυθρου χρωμίτη. Οι κρύσταλλοι του ολιβίνη είναι παραμορφωμένοι και παρουσιάζουν θραυσμό, κυματοειδή κατάσβεση και λαμέλλες παραμόρφωσης (Εικ. 4.1).

Οι ορθοπυρόξενοι παρουσιάζονται αλλοτριόμορφοι και οι διαστάσεις τους κυμαίνονται από 0,3mm έως 5mm. Βασικό χαρακτηριστικό αυτών των πορφυροκλαστών είναι η ανάπτυξη λαμελλών απόμιξης κλινοπυρόξενου παράλληλα στο επίπεδο (100) (Εικ. 4.1, Γ,Δ).

Οι κλινοπυρόξενοι που εμφανίζονται είναι μικρού μεγέθους (έως 0,7mm) (Εικ. 4.1, A,B). Επίσης, εμφανίζονται χρωμίτες που η κρυσταλλική τους ανάπτυξη μπορεί να είναι είτε ιδιόμορφη, είτε ξενόμορφη και παρατηρούνται διάσπαρτοι σε όλη την τομή.

Τέλος, ο σερπεντίνης εμφανίζεται μεταξύ των κόκκων ολιβίνη και στις επιφάνειες του θραυσμού του ολιβίνη. Σε ίχνη εμφανίζονται η αμφίβολος ή/και τάλκης, καθώς και πολύ μικροί κόκκοι μαγνητίτη, σουλφιδίων και κραμάτων.



Εικόνα 4.1. Πετρογραφικά χαρακτηριστικά της τομής 550: Α,Β) Κοκκώδης ιστός με ολιβίνη και κλινοπυρόξενος, Γ,Δ) Πορφυροκλαστικός ιστός, όπου εντός του ορθοπυρόξενου υπάρχουν λαμέλλες απόμιξης κλινοπυρόξενου, Ε,ΣΤ) Κοκκώδης ιστός, κυματοειδής κατάσβεση και θραυσμός ολιβίνη. (Α,Γ,Ε μικροσκοπικές εικόνες με παράλληλα και Β,Δ,ΣΤ μικροσκοπικές εικόνες με διασταυρωμένα πρίσματα Nicols). OI: Ολιβίνης, Opx: Ορθοπυρόξενος, Cpx: Κλινοπυρόξενος. Κλίμακα εικόνων: Η μεγάλη διάσταση είναι 3mm.

Πρόκειται για ένα μεσόκοκκο πέτρωμα που χαρακτηρίζεται από συμπαγή ακανόνιστη υφή με κοκκώδη ιστό και πορφυροκλαστικό ιστό κατά τόπους, αφού παρατηρούνται πορφυροκλάστες ολιβίνη και ορθοπυρόξενου (Εικ. 4.2). Οι διαστάσεις του ολιβίνη κυμαίνονται από 0,3 έως 4,3mm και του ορθοπυρόξενου από 0,3 έως 4,5mm. Στην πρωτογενή παραγένεση συμμετέχουν τα ορυκτά: ολιβίνης (50-65% κ.ο.), ορθοπυρόξενος (30-45% κ.ο.), κλινοπυρόξενος (1-2% κ.ο.) και χρωμίτης (1-3% κ.ο.), ενώ από δευτερογενή ορυκτά αναγνωρίστηκε σερπεντίνης σε ποσοστό μέχρι 6% κ.ο. Σε ίχνη εμφανίζονται πολύ μικροί κόκκοι μαγνητίτη, σουλφιδίων και κραμάτων.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

μήμα Γεωλογίας

Τομή 530Σ2

Οι κρύσταλλοι του ολιβίνη είναι αλλοτριόμορφοι και ορισμένοι φτάνουν στη μεγάλη τους διάσταση 4,3mm. Οι κρύσταλλοι του ολιβίνη παρουσιάζονται με έντονα χαρακτηριστικά μανδυακής παραμόρφωσης, όπως θραυσμό, κυματοειδή κατάσβεση και λαμέλλες παραμόρφωσης (Εικ. 4.2, Γ,Δ).

Οι κρύσταλλοι του ορθοπυρόξενου εμφανίζονται αλλοτριόμορφοι με διαστάσεις που φτάνουν έως και τα 4,5mm. Βασικό χαρακτηριστικό αυτών των πορφυροκλαστών είναι η ανάπτυξη λαμελλών απόμιξης κλινοπυρόξενου παράλληλα στο επίπεδο (100) (Εικ. 4.2, A,B).

Οι κλινοπυρόξενοι σε αυτό το δείγμα έχουν ελάχιστη συμμετοχή και είναι μικρού μεγέθους (<0,6mm). Οι χρωμίτες εμφανίζονται με κρυσταλλική μορφή ιδιόμορφη και βρίσκονται διάσπαρτοι σε όλη την τομή.

Ο βαθμός σερπεντινίωσης είναι μικρός, αλλά εντονότερος από την προηγούμενη τομή. Ο σερπεντίνης εμφανίζεται μεταξύ των κόκων του ολιβίνη και στις επιφάνειες του θραυσμού του ολιβίνη (Εικ. 4.2, Γ,Δ). Σε ίχνη εμφανίζονται η αμφίβολος, ο τάλκης, καθώς και πολύ μικροί κόκκοι μαγνητίτη, σουλφιδίων και κραμάτων.



Εικόνα 4.2. Πετρογραφικά χαρακτηριστικά της τομής 530Σ2: Α,Β) Πορφυροκλαστικός ιστός, όπου εντός του ορθοπυρόξενου υπάρχουν λαμέλλες απόμιξης κλινοπυρόξενου, Γ,Δ) Κοκκώδης ιστός, κυματοειδής κατάσβεση και θραυσμός ολιβίνη και σερπεντίνης, Ε,ΣΤ) Ορθοπυρόξενος σε θέση κατάσβεσης με λαμέλλες απόμιξης κλινοπυρόξενου, (Α,Γ,Ε μικροσκοπικές εικόνες με παράλληλα και Β,Δ,ΣΤ μικροσκοπικές εικόνες με διασταυρωμένα πρίσματα Nicols). Ol: Ολιβίνης, Opx: Ορθοπυρόξενος. Κλίμακα εικόνων: Η μεγάλη διάσταση είναι 3mm.

Πρόκειται για ένα μεσόκοκκο πέτρωμα με συμπαγή ακανόνιστη υφή και ο ιστός του είναι κυρίως κοκκώδης και πορφυροκλαστικός σε ορισμένα σημεία όπου παρατηρούνται πορφυροκλάστες ολιβίνη και ορθοπυρόξενου. Οι διαστάσεις αυτών των πορφυροκλαστών όσον αφορά τον ολιβίνη κυμαίνονται από 0,2 έως 2,5mm, ενώ για τους ορθοπυρόξενους από 0,2 έως 3,5mm. Κατά τόπους το πέτρωμα παρουσιάζει τον χαρακτηριστικό κατακλαστικό ιστό, ενώ όπου υπάρχει σερπεντίνης ο ιστός είναι κυψελώδης και ταινιωτός (Εικ. 4.3). Στην κύρια ορυκτολογική παραγένεση συμμετέχουν τα ορυκτά: ολιβίνης (50-65% κ.ο.), ορθοπυρόξενος (25-35% κ.ο.), κλινοπυρόξενος (1-2% κ.ο.) και χρωμίτης (1-3%), ενώ από τα δευτερογενή ορυκτά επικρατεί ο σερπεντίνης (10-13% κ.ο.) και σπανιότερα ο τάλκης. Σε ίχνη εμφανίζονται πολύ μικροί κόκκοι μαγνητίτη, σουλφιδίων και κραμάτων.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τομή 520

Οι κρύσταλλοι του ολιβίνη είναι αλλοτριόμορφοι και η μεγάλη τους διάσταση φτάνει μέχρι τα 2,5mm. Παρουσιάζονται έντονα χαρακτηριστικά μανδυακής παραμόρφωσης, όπως θραυσμό, κυματοειδή κατάσβεση και λαμέλλες παραμόρφωσης (Εικ. 4.3).

Οι κρύσταλλοι του ορθοπυρόξενου εμφανίζονται αλλοτριόμορφοι με διαστάσεις που φτάνουν έως και τα 3,5mm. Βασικό χαρακτηριστικό αυτών των πορφυροκλαστών είναι η ανάπτυξη λαμελλών απόμιξης κλινοπυρόξενου παράλληλα στο επίπεδο (100) (Εικ. 4.3, Γ,Δ).

Οι κλινοπυρόξενοι σε αυτό το δείγμα έχουν ελάχιστη συμμετοχή και είναι μικρού μεγέθους (<0,6mm). Παρουσιάζονται υπό μορφή αλλοτριόμορφων κρυστάλλων. Επιπλέον, οι χρωμίτες εμφανίζονται ιδιόμορφοι και βρίσκονται διάσπαρτοι σε όλη την τομή.

Ο σερπεντίνης έχει κυψελώδη ιστό και αναπτύσσεται μεταξύ των κόκκων του ολιβίνη (Εικ. 4.3, Ε,ΣΤ). Σε ίχνη εμφανίζονται η αμφίβολος, ο τάλκης, καθώς και πολύ μικροί κόκκοι μαγνητίτη, σουλφιδίων και κραμάτων.



Εικόνα 4.3. Πετρογραφικά χαρακτηριστικά της τομής 520: A,B) Κοκκώδης και κυψελώδης ιστός ολιβίνη και σερπεντίνη, Γ,Δ) Πορφυροκλαστικός ιστός, με τον ορθοπυρόξενο σε θέση κατάσβεσης με λαμέλλες απόμιξης κλινοπυρόξενου, Ε,ΣΤ) Κατακλαστικός ιστός ολιβίνη, ο οποίος μετατρέπεται σε σερπεντίνη. (A,Γ,Ε μικροσκοπικές εικόνες με παράλληλα και B,Δ,ΣΤ μικροσκοπικές εικόνες με διασταυρωμένα πρίσματα Nicols). Ol: Ολιβίνης, Opx: Ορθοπυρόξενος, Srp: Σερπεντίνης. Κλίμακα εικόνων: Η μεγάλη διάσταση είναι 3mm.

Πρόκειται για ένα μεσόκοκκο πέτρωμα με συμπαγή ακανόνιστη υφή και ο ιστός του είναι κυρίως κοκκώδης (γρανιτικός) και πορφυροκλαστικός σε ορισμένα σημεία όπου παρατηρούνται πορφυροκλάστες ολιβίνη και ορθοπυρόξενου. Οι διαστάσεις αυτών των πορφυροκλαστών όσον αφορά τον ολιβίνη κυμαίνονται από 0,2 έως 2mm, ενώ για τους ορθοπυρόξενους από 0,2 έως 4mm. Κατά τόπους το πέτρωμα παρουσιάζει τον χαρακτηριστικό κατακλαστικό ιστό, όπου τα κενά έχουν πληρωθεί με σερπεντίνη (Εικ. 4.4). Στην κύρια ορυκτολογική παραγένεση συμμετέχουν τα ορυκτά: ολιβίνης (55-70% κ.ο.), ορθοπυρόξενος (30-40% κ.ο.), κλινοπυρόξενος (2-4% κ.ο.) και χρωμίτης (1-3%), ενώ από τα δευτερογενή ορυκτά επικρατεί ο σερπεντίνης (7-10% κ.ο.) και σπανιότερα ο τάλκης. Σε ίχνη εμφανίζονται πολύ μικροί κόκκοι μαγνητίτη, σουλφιδίων και κραμάτων.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τομή 520-

Οι κρύσταλλοι του ολιβίνη είναι κυρίως αλλοτριόμορφοι, μπορεί να φτάνουν σε στη μεγάλη τους διάσταση έως 2mm και φιλοξενούν εγκλείσματα καστανέρυθρου χρωμίτη. Παρουσιάζουν χαρακτηριστικά μανδυακής παραμόρφωσης, όπως θραυσμό, κυματοειδή κατάσβεση και λαμέλλες παραμόρφωσης (Εικ. 4.4, A,B).

Οι ορθοπυρόξενοι παρουσιάζονται αλλοτριόμορφοι και οι διαστάσεις τους κυμαίνονται από 0,3mm έως 5mm. Βασικό χαρακτηριστικό αυτών των πορφυροκλαστών είναι η ανάπτυξη λαμελλών απόμιξης κλινοπυρόξενου παράλληλα στο επίπεδο (100) καθώς και οι κάμψεις και η κυματοειδής κατάσβεση (Εικ. 4.4, A,B).

Οι κλινοπυρόξενοι που εμφανίζονται είναι μικρού μεγέθους (έως και 0,9mm). Οι χρωμίτες είναι σκουρόχρωμοι και η κρυσταλλική τους ανάπτυξη διαφέρει από ιδιόμορφη μέχρι και αλλοτριόμορφοι και το μέγεθός τους δεν ξεπερνάει τα 0,7mm (Εικ. 4.4, Ε,ΣΤ).

Ο σερπεντίνης έχει κυψελώδη ιστό κατά τόπους και σχηματίζει ένα πλέγμα. Επίσης, ο σερπεντίνης εμφανίζεται μεταξύ των κόκων και στις επιφάνειες του θραυσμού του ολιβίνη (Εικ. 4.4, Γ,Δ).



Εικόνα 4.4. Πετρογραφικά χαρακτηριστικά της τομής 520-2: A,B) Πορφυροκλαστικός ιστός, με τον ορθοπυρόξενο σε θέση κατάσβεσης με λαμέλλες απόμιξης κλινοπυρόξενου και υπιδιόμορφο χρωμίτη, Γ,Δ) Κατακλαστικός ιστός ολιβίνη, ο οποίος μετατρέπεται σε σερπεντίνη, Ε,ΣΤ) Κοκκώδης ιστός, ολιβίνες με κυματοειδή κατάσβεση, θραυσμό και χρωμίτες (ιδιόμορφος αριστερά, αλλοτριόμορφος δεξιά). (Α,Γ,Ε μικροσκοπικές εικόνες με παράλληλα και B,Δ,ΣΤ μικροσκοπικές εικόνες με διασταυρωμένα πρίσματα Nicols). Ol: Ολιβίνης, Opx: Ορθοπυρόξενος, Cpx: Κλινοπυρόξενος, Srp: Σερπεντίνης, Chr: Χρωμίτης. Κλίμακα εικόνων: Η μεγάλη διάσταση είναι 3mm.

Παρακάτω παρουσιάζονται χρωμίτες σε ανακλώμενο φως, από τα δείγματα των τομών που μελετήθηκαν παραπάνω. Οι χρωμίτες στο ανακλώμενο φως παρουσιάζονται ανοιχτόχρωμοι και η κρυσταλλική τους ανάπτυξη διαφέρει από ιδιόμορφη μέχρι αλλοτριόμορφη, ενώ το μέγεθός τους δεν ξεπερνάει τα 0,7mm (Εικ. 4.5)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Εικόνα 4.5. Εικόνες χρωμιτών σε ανακλώμενο φως του εξετάζομενου πετρώματος: Α) Αλλοτριόμορφος κρύσταλλος χρωμίτη, Β) Υπιδιόμορφος χρωμίτης μαζί με σερπεντίνη, Γ) Υπιδιόμορφος κρύσταλλος χρωμίτη στα αριστερά και χρωμίτης με αλλοτριόμορφη μορφή στα δεξιά, Δ) ιδιόμορφος χρωμίτης στα δεξιά και αλλοτριόμορφος αριστερά). Chr: Χρωμίτης. Κλίμακα εικόνων: Η μεγάλη διάσταση είναι 3mm.

# 4.2 Μελέτη περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD)

Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζεται η ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των εξεταζόμενων δειγμάτων διαφορετικού κοκκομετρικού μεγέθους. Το κυρίαρχο ορυκτό είναι ο φορστερίτης (μέχρι 61%), ενώ σε μεγάλο ποσοστό συμμετέχει και ο ενστατίτης (μέχρι 22%). Επίσης, σε μικρότερα ποσοστά συμμετέχουν σερπεντίνης (μέχρι 14%), κλινοπυρόξενος (μέχρι 4%) και

σε ορισμένα δείγματα τάλκης (μέχρι 1%) και αμφόβολος (μέχρι 1%). Επιπλέον, αναγνωρίστηκε και υπολογίστηκε άμορφη φάση στα εξεταζόμενα δείγματα σε ποσοστό μέχρι 16%.

| Δείγμα     | Fo | En | Srp | Di | Ta | Am | Α  |
|------------|----|----|-----|----|----|----|----|
| 1-3 mm     | 49 | 19 | 10  | 4  | 1  | 1  | 16 |
| 0,5-1 mm   | 50 | 22 | 13  | 3  | 1  | -  | 11 |
| 150-500 μm | 58 | 20 | 10  | 2  | -  | -  | 10 |
| <150 µm    | 44 | 29 | 13  | 3  | -  | -  | 11 |
| <63 µm     | 61 | 12 | 14  | 2  | -  | -  | 11 |
| Μέση τιμή  | 53 | 20 | 12  | 3  | -  | -  | 12 |

Πίνακας 4.1: Ημιποσοτική ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Fo = φορστερίτης, En = ενστατίτης, Srp = σερπεντίνης, Di = Διοψίδιος, Ta = τάλκης, Am = αμφίβολος, A = άμορφο υλικό.

Σύμφωνα με τα ποσοστά συμμετοχής των ορυκτών, η ονομασία που προκύπτει για το πέτρωμα είναι οριακά χαρτσβουργίτης (Σύμφωνα με IUGS, Streckeisen 1976) (Εικ. 4.6).



Εικόνα 4.6. Ταξινόμηση και ονοματολογία υπερβασικών πετρωμάτων. Ol = Ολιβίνης, Opx = Ορθοπυρόξενος, Cpx = Κλινοπυρόξενος (Streckeisen, 1976).

Στις εικόνες 4.7 έως 4.11 παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματα των διαφορετικών κοκκομετρικών μεγεθών του χαρτσβουργίτη, ξεκινώντας από το δείγμα 1-3 mm και καταλήγοντας στο δείγμα <63 μm.



Εικόνα 4.7. Περιθλασιόγραμμα XRD του εξεταζόμενου χαρτσβουργίτη με κοκκομετρικό μέγεθος 1-3 mm.



Εικόνα 4.8. Περιθλασιόγραμμα XRD του εξεταζόμενου χαρτσβουργίτη με κοκκομετρικό μέγεθος 0,5-1 mm.



Εικόνα 4.9. Περιθλασιόγραμμα XRD του εξεταζόμενου χαρτσβουργίτη με κοκκομετρικό μέγεθος 150-500μm.



Εικόνα 4.10. Περιθλασιόγραμμα XRD του εξεταζόμενου χαρτσβουργίτη με κοκκομετρικό μέγεθος <150μm.



Εικόνα 4.11. Περιθλασιόγραμμα XRD του εξετάζομενου χαρτσβουργίτη με κοκκομετρικό μέγεθος <63μm.

# 4.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία – Μικροανάλυση

## 4.3.1 Ολιβίνης

Αναλύθηκαν αντιπροσωπευτικοί κρύσταλλοι ολιβίνη από τα εξεταζόμενα δείγματα χαρτσβουργίτη, του οφιολιθικού συμπλέγματος Βούρινου. Η στοιχειομετρική τους κατανομή υπολογίστηκε με βάση 4 άτομα οξυγόνου, χρησιμοποιώντας τον χημικό τύπο: X<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, όπου στην θέση X εισέρχονται τα στοιχεία Mg, Fe και σπανιότερα τα Ni, Mn και Ca.

Όπως φαίνεται από τις μικροαναλύσεις (Πίν. 1, παράρτημα), οι κρύσταλλοι του ολιβίνη δεν παρουσιάζουν μεταβολές στην χημική τους σύσταση. Οι ολιβινικοί κρύσταλλοι έχουν μαγνησιούχα σύσταση και εμφανίζουν ποσοστό σε φορστερίτη Fo<sub>92,6</sub> – Fo<sub>94,6</sub>.



Εικόνα 4.12. Διάγραμμα ταξινόμησης των κρυστάλλων του ολίβινη από τον χαρτσβουργίτη του Βούρινου.

## 4.3.2 Πυρόζενοι

Πραγματοποιήθηκαν μικροαναλύσεις σε μέλη της ομάδας των πυρόξενων στα υπό μελέτη δείγματα του χαρτσβουργίτη από τον Βούρινο (Πίν. 2 παράρτημα). Ο υπολογισμός της στοιχειομετρικής τους δομής υπολογίστηκε με βάση 6 άτομα οξυγόνου.

Η προβολή των μικροαναλύσεων των πυρόξενων στο τριγωνικό διάγραμμα ταξινόμησης Βολλαστονίτης (Wo) – Ενστατίτης (En) – Φερροσιλίτης (Fs) (Morimoto et al. 1988) υποδεικνύει ότι οι ορθοπυρόξενοι έχουν σύσταση ενστατίτη (Εικ. 4.13). Οι κλινοπυρόξενοι που μελετήθηκαν αντιστοιχούν σε λαμέλλες απόμιξης των πορφυροκλαστών του ορθοπυρόξενου και σε ορισμένους κρυστάλλους και η σύσταση τους είναι διοψίδιου και διοψιδικού αυγίτη (Εικ. 4.13).



Εικόνα 4.13. Προβολή των μικροαναλυμένων πυρόξενων του χαρτσβουργίτη Βούρινου στο διάγραμμα Wo – En – Fs (Morimoto et al. 1988).

## 4.3.3 Σπινέλλιοι

Πραγματοποιήθηκαν μικροαναλύσεις από την ορυκτολογική ομάδα των σπινελλίων του υπό μελέτη χαρτσβουργίτη του Βούρινου (Πίν. 3, παράρτημα). Οι κρύσταλλοι των σπινελλίων παρουσιάζουν χημική ομοιογένεια από τον πυρήνα προς την περιφέρεια.

Από το τριγωνικό διάγραμμα  $Fe^{3+}$  – Cr – Al (Εικ. 4.14) οι σπινέλλιοι προβάλλονται στο πεδίο του Cr–σπινελλίου. Επίσης παρουσιάζουν σχετικά υψηλές τιμές Cr# [=Cr/(Cr+Al)]. Ο λόγος αυτός των σπινελλίων αποτελεί γεωχημικό δείκτη του βαθμού εκχύμωσης του μανδύα (Dick & Bullen 1984, Dick & Fisher 1984). Οι τεκτονισμένοι περιδοτίτες αποτελούν τα κατώτερα μέρη των οφιολιθικών συμπλεγμάτων, αντιπροσωπεύουν τμήματα του ανώτερου μανδύα, όπου έχουν υποστεί μερική τήξη και ανακρυστάλλωση. Εξαιτίας της διαφυγής του μάγματος, που δημιουργήθηκε κατά τη μερική τήξη, ο μανδύας έχει αποπλυθεί σε ορισμένα χημικά στοιχεία, ενώ παράλληλα εμπλουτίζεται σε κάποια άλλα. Για να περιγραφεί αυτή η διαδικασία χρησιμοποιείται ο όρος 'αποπλυμένος' ή 'υπολειμματικός' μανδύας. Επομένως, ο χαρτσβουργίτης του Βούρινου θεωρείται υπολειμματικός.



Εικόνα 4.14. Ταξινόμηση των σπινελλίων του χαρτσβουργίτη του Βούρινου σύμφωνα με Stevens (1944).

## 4.3.4 Σερπεντίνης

Από την ορυκτολογική ομάδα του σερπεντίνη μελετήθηκαν αντιπροσωπευτικά σημεία από τα εξεταζόμενα δείγματα του χαρτσβουργίτη Βούρινου (Πίν. 4, παράρτημα). Η στοιχειομετρική τους δομή υπολογίστηκε με βάση 9 άτομα (O,OH).

Πραγματοποιήθηκαν μικροαναλύσεις σε σερπεντίνη με κυψελώδη ιστό που προήλθε από αντικατάσταση κόκκων ολιβίνη και ορθοπυρόξενου. Υπάρχουν μεταβολές στην χημική σύσταση του σερπεντίνη, με ορισμένους κρυστάλους να είναι πιο εμπλουτισμένοι σε Al, Fe, Cr και Ni.

# 4.4 Απώλεια πύρωσης (L.O.I.)

Στον πίνακα 4.2 παρουσιάζονται οι τιμές της απώλειας πύρωσης των διαφορετικών κοκκομετρικών κλασμάτων του ίδιου πετρώματος. Επιλέχθηκε να μελετηθούν διαφορετικές κοκκομετρίες διότι ενδεχομένως να υπάρχει διαφοροποίηση στην ορυκτολογική σύσταση με-

ταξύ αυτών των κλασμάτων. Παρατηρώντας τα δείγματα, φαίνεται ότι η απώλεια πύρωσης δεν επηρεάζεται σημαντικά από την διαφορετική κοκκομετρία, καθώς όλες οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 1,48 και 2,21% κ.β. με μέση τιμή για όλα τα δείγματα 1,77±0,32 % κ.β.

| Δείγμα     | Βάρος Κάψας<br>(g) | Δείγμα<br>(g) | Βάρος Κάψας +<br>Δείγμα (πριν) (g) | Βάρος Κάψας +<br>Δείγμα (μετά) (g) | Διαφορά<br>(g) | L.O.I.<br>(% к.β.) |
|------------|--------------------|---------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------|--------------------|
| 1-3mm      | 19,5712            | 5,0432        | 24,6144                            | 24,5237                            | 0,0907         | 1,80               |
| 0-150µm    | 17,5207            | 4,7804        | 22,3011                            | 22,2244                            | 0,0767         | 1,60               |
| 150-500µm  | 18,7673            | 4,5532        | 23,3205                            | 23,2533                            | 0,0672         | 1,48               |
| 500-1000µm | 18,5397            | 4,7288        | 23,2685                            | 23,1642                            | 0,1043         | 2,21               |
| Μέση τιμή  |                    |               |                                    |                                    |                | 1,77±0,32          |

Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα των πειραμάτων υπολογισμού της απώλειας πύρωσης.

Σύμφωνα με τη μέση τιμή της απώλειας πύρωσης (1,77% κ.β.) το εξεταζόμενο πέτρωμα περιέχει ποσοστό σερπεντίνη το οποίο δεν ξεπερνά το 15% δεδομένου ότι ο καθαρός σερπεντίνης εμφανίζει απώλεια πύρωσης μεταξύ 12-15% κ.β. (Deer et al., 1992). Αυτό φανερώνει ότι τα εξεταζόμενα υλικά δεν έχουν υποστεί εκτεταμένη σερπεντινίωση.

## 4.5 Χημικές αναλύσεις

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για τα κύρια στοιχεία του εξεταζόμενου χαρτσβουργίτη παρουσιάζονται στον πίνακα 4.3. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται επίσης η παγκόσμια μέση σύσταση των περιδοτιτών και των χαρτσβουργιτών σύμφωνα με τον Le Maitre (1976).

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 4.3 ο χαρτσβουργίτης του Βούρινου είναι εμπλουτισμένος σε MgO, ελαφρώς εμπλουτισμένος σε SiO<sub>2</sub>, ενώ σε όλα τα υπόλοιπα οξείδια υστερεί σε σύγκριση τόσο με την παγκόσμια μέση σύσταση των περιδοτιτών, όσο και με αυτή των χαρτσβουργιτών. Επιπλέον, ο λόγος MgO/FeO είναι αρκετά υψηλός (~5,1) και προσεγγίζει το εύρος τιμών (5-6) που είναι χαρακτηριστικό των ωκεάνιων περιδοτιτών (Menzies 1991). Πίνακας 4.3. Χημικές αναλύσεις (% κ.β.) κύριων στοιχείων του εξεταζόμενου χαρτσβουργίτη, καθώς της παγκόσμιας μέσης σύστασης περιδοτιτών και χαρτσβουργιτών.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

88

| Κύρια Στοιχεία    | Περιδοτίτης | Χαρτσβουργίτης | Χαρτσβουργίτης Βούρινου |
|-------------------|-------------|----------------|-------------------------|
| SiO <sub>2</sub>  | 42,26       | 39,93          | 44,58                   |
| $Al_2O_3$         | 4,23        | 2,35           | 0,35                    |
| $Fe_2O_3(T)$      | 10,19       | 11,95          | 8,6                     |
| MnO               | 0,41        | 0,15           | 0,11                    |
| MgO               | 31,24       | 33,18          | 43,79                   |
| CaO               | 5,05        | 2,9            | 0,56                    |
| Na <sub>2</sub> O | 0,49        | 0,31           | <00,1                   |
| K <sub>2</sub> O  | 0,34        | 0,14           | <00,1                   |
| TiO <sub>2</sub>  | 0,63        | 0,26           | <000,5                  |
| P2O <sub>5</sub>  | 0,1         | 0,13           | <00,1                   |
| Σύνολο            | 94,94       | 91,3           | 99,69                   |

Όσον αφορά τα ιχνοστοιχεία, γεωχημικές έρευνες έδειξαν ότι όλα τα υπερβασικά πετρώματα περιέχουν μέχρι έναν βαθμό τα στοιχεία, Cr, Ni, Ti, Co, Pb, Zn, Li, Ba, V, Sr, Sc, Rb κ.α. καθώς και σπάνιες γαίες. Παρακάτω παρουσιάζεται ο πίνακας 4.4 με τα ιχνοστοιχεία που περιέχει ο χαρτσβουργίτης Βούρινου.

| Au (ppb) | 20    | Ir (ppb) | < 5   | V  | 34     |
|----------|-------|----------|-------|----|--------|
| Ag       | < 0.5 | Мо       | < 2   | W  | 117    |
| Ba       | < 3   | Ni       | 2390  | Zn | 44     |
| Be       | < 1   | Pb       | < 5   | Zr | < 2    |
| Bi       | < 2   | Rb       | < 20  | La | < 0.2  |
| Br       | < 1   | S        | 0,011 | Ce | < 3    |
| Cd       | < 0.5 | Sb       | < 0.2 | Nd | < 5    |
| Со       | 142   | Sc       | 7,8   | Sm | < 0.1  |
| Cr       | 3010  | Se       | < 3   | Eu | < 0.1  |
| Cs       | 1     | Sr       | 2     | Tb | < 0.5  |
| Cu       | 15    | Та       | < 1   | Yb | < 0.1  |
| Hf       | < 0.5 | Th       | < 0.5 | Lu | < 0.05 |
| Hg       | < 1   | U        | < 0.5 |    |        |

Πίνακας 4.4: Η κατανομή των ιχνοστοιχείων (ppm) του εξεταζόμενου χαρτσβουργίτη.

Ο εξεταζόμενος χαρτσβουργίτης παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε Cr (3010 ppm) που περιέχεται στον χρωμίτη και Ni (2390 ppm) το οποίο συμμετέχει στην δομή κυρίως του ολιβίνη και λιγότερο του πυρόξενου και του σερπεντίνη. Επίσης, φαίνεται ότι ο χαρτσβουργίτης παρουσιάζει μικρή περιεκτικότητα σε Co (142 ppm) και Zn (44 ppm), ενώ τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία κυμαίνονται σε πολύ χαμηλές τιμές. Το Co και Zn περιέχονται κυρίως στον ολιβίνη (Brown 1980, Ericsson & Filippidis 1986, Deer et al. 1992, 1997, Filippidis 1990, 1996).

Τέλος, οι μανδυακοί περιδοτίτες εμπεριέχουν γενικά χαμηλές συγκεντρώσεις σπάνιων γαιών (Frey 1984). Οι τιμές των σπάνιων γαιών του υπό μελέτη χαρτσβουργίτη είναι κοντά στα όρια ανίχνευσης.

## 4.6 Πειράματα pH

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

#### 4.6.1 Προσομοίωση όξινου υδατικού περιβάλλοντος

Στον πίνακα 4.5 δίνονται τα δεδομένα των μετρήσεων του pH από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες όξινου υδατικού περιβάλλοντος, ενώ στην εικόνα 4.15 παρουσιάζεται η διακύμανσή τους. Χρησιμοποιήθηκαν δύο κοκκομετρικά μεγέθη χαρτσβουργίτη, 1-3 mm και 0,5-1 mm, τα οποία είναι ποιο κοντά στις πραγματικές συνθήκες εφαρμογής βιομηχανικών ορυκτών για την προστασία του περιβάλλοντος σε λίμνες ή τεχνητούς υδροβιότοπους.

| Ημέρα     | Ώρες  | Δείγμα 1-3 mm | Δείγμα 0,5-1 mm |
|-----------|-------|---------------|-----------------|
| 2/2/2016  | 0,30  | 2,99          | 3,4             |
| 2/2/2016  | 1     | 3,11          | 3,58            |
| 2/2/2016  | 2     | 3,21          | 4,05            |
| 2/2/2016  | 6     | 3,59          | 5,49            |
| 3/2/2016  | 21    | 6,44          | 7,6             |
| 3/2/2016  | 24    | 6,53          | 7,8             |
| 4/2/2016  | 48    | 7,49          | 8,25            |
| 5/2/2016  | 72    | 7,65          | 8,28            |
| 8/2/2016  | 144   | 7,99          | 8,49            |
| 11/2/2016 | 216   | 8,19          | 8,56            |
| 15/2/2016 | 312   | 8,28          | 8,49            |
| 24/2/2016 | 528   | 8,42          | 8,71            |
| 15/3/2016 | 1.008 | 8,60          | 8,83            |

Πίνακας 4.5. Αποτελέσματα μετρήσεων pH του πειράματος προσομοίωσης όξινων λιμνών.



Εικόνα 4.15. Μεταβολή του pH με τον χρόνο σε συνθήκες όξινου περιβάλλοντος για τα δύο κοκκομετρικά μεγέθη που επιλέχθηκαν.

Καταρχήν, γίνεται σαφές παρατηρώντας την εικόνα 4.15 ότι υπάρχει πολύ μεγάλη αύξηση του pH και με τα δυο κοκκομετρικά μεγέθη. Το pH από την τιμή 2,7 που είναι συνθήκες όξινου περιβάλλοντος, έφτασε σε pH κοντά στο 9 σε διάστημα 1008 ωρών (42 ημερών).

Επίσης, από την ίδια εικόνα γίνεται εμφανές ότι το κοκκομετρικό μέγεθος του υλικού που χρησιμοποιήθηκε επιδρά στην τιμή του pH, με την μικρότερη κοκκομετρία να δίνει ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα. Αυτό πιθανώς οφείλεται στο γεγονός ότι όσο πιο μικρό είναι το κοκκομετρικό μέγεθος του χαρτσβουργίτη, τόσο μεγαλύτερη είναι η ειδική του επιφάνεια κι έτσι έχει την δυνατότητα το υλικό να δεσμεύει περισσότερα H<sup>+</sup> με αποτέλεσμα την αύξηση του pH.

Από τα δύο πειράματα φαίνεται ότι υπάρχει σχετικά γρήγορη αύξηση του pH κατά τη διάρκεια 21 ωρών, με τιμές που από το pH 2,7 έφτασαν στο pH 6,4 για το δείγμα με κοκκομετρία 1-3 mm και στο pH 7,5 για το δείγμα με κοκκομετρία 0,5-1 mm (δηλαδή μέχρι το pH να γίνει ουδέτερο). Ακολούθως παρατηρείται ελάχιστη αύξηση του pH (σχεδόν σταθεροποίηση) του pH και στα δυο δείγματα με τιμές που ξεπέρασαν το pH 8 και έφτασαν για το δείγμα με κοκομετρία 1-3mm στο pH 8,6 και στο δείγμα με κοκκομετρία 0,5-1 mm στο pH 8,8. Οι τιμές αυτές διατηρήθηκαν μέχρι τη λήξη του πειράματος, δηλαδή μέχρι την τεσσαρακοστή δεύτερη ημέρα.

## 4.6.1.1. Περιθλασιμετρία Ακτίνων-Χ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Στον πίνακα 4.6 παρουσιάζεται η ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των δυο κοκκομετρικών κλασμάτων του χαρτσβουργίτη που χρησιμοποιήθηκαν για την ουδετεροποίηση του όξινου υδατικού περιβάλλοντος, καθώς και η σύστασή τους μετά (M) το πείραμα.

Επιπλέον, στις εικόνες 4.16 και 4.17 παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματα των δυο κοκκομετρικών μεγεθών 1-3 mm και 0,5-1 mm που χρησιμοποιήθηκαν για το πείραμα ουδετεροποίησης του pH του όξινου υδατικού διαλύματος, μαζί με το αρχικό περιθλασιόγραμμα του υλικού της ίδιας κοκκομετρίας, ώστε να γίνεται εμφανές εάν υπάρχουν μεταβολές της ορυκτολογικής σύστασης πριν και μετά το πείραμα.

| Δείγμα       | Fo | En  | Srp | Di      | Та | Am  | Α     |
|--------------|----|-----|-----|---------|----|-----|-------|
| 1-3 mm       | 49 | 19  | 10  | 4       | 1  | 1   | 16    |
| 1-3 mm (M)   | 50 | 18  | 11  | 4       | -  | -   | 17    |
| 0,5-1 mm     | 50 | 22  | 13  | 3       | 1  | -   | 11    |
| 0,5-1 mm (M) | 50 | 21  | 14  | 3       | -  | -   | 12    |
| <b>D</b> (   | Б  | / G | ,   | D: 6 /6 |    | / A | (0, 1 |

Πίνακας 4.6. Ορυκτολογική σύσταση (%κ.β.) του στερεού πριν και μετά τις διεργασίες pH.

Fo = φορστερίτης, En = ενστατίτης, Srp = σερπεντίνης, Di = διοψίδιος, Ta = τάλκης, Am = αμφίβολος, A = άμορφο υλικό

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 4.10 και τις εικόνες 4.16 και 4.17, δεν υπάρχει καμία ουσιαστική μεταβολή της ορυκτολογικής σύστασης των χρησιμοποιούμενων υλικών πριν και μετά την κατεργασία του όξινου υδατικού διαλύματος.





Εικόνα 4.16. Περιθλασιογράμματα XRD χαρτσβουργίτη 1-3mm πριν και μετά το πείραμα ρύθμισης του pH.



Εικόνα 4.17. Περιθλασιογράμματα XRD χαρτσβουργίτη 0.5-1 mm πριν και μετά το πείραμα ρύθμισης του pH.

Δεδομένου ότι δεν παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στην ορυκτολογική σύσταση, η αύξηση του pH μπορεί να αποδοθεί στην προσρόφηση των κατιόντων υδρογόνου (H<sup>+</sup>) τόσο στην επιφάνεια των κρυστάλλων του ολιβίνη, όσο και στο άμορφο υλικό.

Οι Pokrovsky & Schott (2000) και Crundwell (2014) παρατήρησαν ότι όταν ο φορστερίτης βρίσκεται μέσα σε όξινα διαλύματα, τα ιόντα  $H^+$  αντιδρούν επιφανειακά με το πυρίτιο

(SiO<sub>4</sub>) και το H<sub>2</sub>O αντιδρά επιφανειακά με τα ιόντα Mg (Εικ.4.18). Επίσης, διαπίστωσαν ότι αυτή η επιφανειακή αντίδραση οδηγεί στον πολυμερισμό των απομονωμένων πυριτικών τετράεδρων και επιτρέπουν στα πρωτόνια να εισχωρήσουν ή/και να απορροφηθούν καλύτερα στην επιφάνεια του φορστερίτη. Περαιτέρω έρευνα στην στοιχειομετρία του φορστερίτη έδειξε ότι η ανταλλαγή των ιόντων H<sup>+</sup>-Mg<sup>2+</sup> επιτυγχάνεται με την απορρόφηση 0,5 H<sup>+</sup> για κάθε μία επιφανειακή θέση του φορστερίτη ή διαφορετικά ένα πρωτόνιο απορροφάτε για κάθε δύο πολυμερισμένα πυριτικά τετράεδρα. Αυτή η διαδικασία μπορεί να περιγραφεί συνολικά από τις εξής αντιδράσεις :

 $Mg_2SiO_4(surface) + 4H^+(aq) = >4H-SiO_4(surface) + 2Mg^{2+}(aq)$ (1)



$$4\text{H-SiO}_4(\text{surface}) + n\text{H}^+(\text{aq}) = (4+n)\text{H-SiO}_4(\text{surface})$$
(2)

Εικόνα 4.18. Ο προτεινόμενος μηχανισμός της διάλυσης του φορστερίτη σε όξινα διαλύματα. (α) το μαγνήσιο στην επιφάνεια αντιδρά με το  $H_2O$  για να σχηματίσει  $Mg^{2+}(aq)$ . (b) τα ιόντα  $H^+$  αντιδρούν με τα πυριτικά τετράεδρα στην επιφάνεια και σχηματίζουν  $HSiO_4(aq)$  στο διάλυμα (Crundwell 2014).

## 4.6.2. Δοκιμές σε ακραίες περιπτώσεις pH

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Στον πίνακα 4.7 δίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH που πραγματοποιήθηκαν σε ακραίες περιπτώσεις pH στα απόβλητα εργοστασίου επεξεργασία μπαταριών αυτοκινήτων, ενώ στην εικόνα 4.19 παρουσιάζεται η διακύμανση των τιμών αυτών για τα τρία κοκκομετρικά μεγέθη χαρτσβουργίτη που χρησιμοποιήθηκαν, 1-3 mm, <150 και <63μm. **Βιβλιοθήκη** 

Ψηφιακή συλλογή

Πίνακας 4.7. Μεταβολή του pH των εξεταζόμενων υλικών στις ακραίες συνθήκες του αποβλήτου.

| Ημέρες     | Ωρες | Δείγμα 1-3 mm | Δείγμα <63 μm | Δείγμα <150μm |
|------------|------|---------------|---------------|---------------|
| 1/12/2015  | 1    | -0,20         | -0,21         | -0,21         |
| 1/12/2015  | 3    | -0,20         | -0,19         | -0,20         |
| 1/12/2015  | 5    | -0,20         | -0,16         | -0,18         |
| 1/12/2015  | 10   | -0,18         | -0,12         | -0,16         |
| 2/12/2015  | 24   | -0,18         | -0,04         | -0,11         |
| 3/12/2015  | 48   | -0,16         | 0,05          | -0,04         |
| 4/12/2015  | 72   | -0,15         | 0,11          | 0,03          |
| 7/12/2015  | 96   | -0,10         | 0,13          | 0,12          |
| 8/12/2015  | 168  | -0,06         | 0,12          | 0,14          |
| 15/12/2015 | 336  | -0,06         | 0,01          | 0,15          |
| 22/12/2015 | 672  | 0,00          | -0,03         | 0,06          |
| 28/12/2015 | 744  | -0,08         | -0,05         | 0,03          |



Εικόνα 4.19. Μεταβολή του pH με το χρόνο σε ακραίες όξινες συνθήκες για τα διάφορα κοκκομετρικά μεγέθη.

Κατά παρόμοιο τρόπο με τα προηγούμενα πειράματα, γίνεται εμφανές από το διάγραμμα της εικόνας 4.19 ότι υπάρχει αύξηση του pH σε όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα, όχι όμως τόσο έντονη. Το pH από την τιμή -0,21 έφτασε στο 0 και υψηλότερα σε κάποια δείγματα, με μέγιστη τιμή το 0,15. Παρατηρείται ακολούθως πτώση της τιμής του pH, δείχνοντας ότι στα δείγματα ολοκληρώθηκε η διαλυτοποίηση του ολιβίνη και του σερπεντίνη, ανεξάρτητα από την κοκκομετρική τους διαβάθμιση. Για να επιτευχθεί μεγαλύτερη αύξηση του pH πρέπει να γίνει προσθήκη νέου στερεού υλικού.

Σύμφωνα με το διάγραμμα της εικόνας 4.19 γίνεται σαφές ότι οι τιμές του pH μεταβάλλονται αναλόγως με το κοκκομετρικό κλάσμα των δειγμάτων του χαρτσβουργίτη. Για το δείγμα 1-3 mm υπάρχει σταδιακή αύξηση του pH και μόλις το δείγμα έφτασε στο pH 0, άρχισε η πτώση του, λόγω της διαλυτοποίησης του ολιβίνη και σερπεντίνη.

Όσον αφορά το δείγμα <150 μm, η αύξηση του pH από την τιμή -0,21 στην υψηλότερη τιμή pH 0,15 πραγματοποιήθηκε σε 336 ώρες, από όπου άρχισε και η σταδιακή πτώση του pH φτάνοντας μέχρι την τιμή pH 0,03 στις 744 ώρες και πάλι λόγω της διαλυτοποίησης του ολιβίνη και του σερπεντίνη.

Το δείγμα <63 μm, ξεκίνησε γρηγορότερα σε σχέση με τα άλλα δυο την αύξηση του pH και έφτασε στην μέγιστη τιμή pH 0,13 σε 96 ώρες. Έπειτα ξεκίνησε η πτώση του pH φτάνοντας πάλι σε αρνητικές τιμές με pH -0,05 στις 744 ώρες και πάλι λόγω της διαλυτοποίησης του ολιβίνη και του σερπεντίνη.

Γίνεται εμφανές λοιπόν ότι το κοκκομετρικό κλάσμα παίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της ουδετεροποίησης του όξινου pH, καθώς όσο μικρότερο είναι αυτό, τόσο πιο γρήγορα ενεργοποιείται το πέτρωμα, λόγω της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας που έχει, για να αντιδράσει με το απόβλητο και ταυτόχρονα όσο μικρότερη είναι η κοκκομετρία τόσο γρηγόρετερα ολοκληρώνεται η διαλυτοποίηση των ολιβίνη και σερπεντίνη.

#### 4.6.2.1 Περιθλασιμετρία Ακτίνων-Χ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Στον πίνακα 4.8 παρουσιάζεται η ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των διαφορετικά κοκκομετρικών κλασμάτων του υλικού που χρησιμοποιήθηκε για την ουδετεροποίηση του αποβλήτου με ακραίες συνθήκες pH. Παρατηρείται αύξηση του ποσοστού της άμορφης φάσης (μέση τιμή 47% κ.β.), αλλά και δημιουργία ενός νέου ορυκτού του κιζερίτη (MgSO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O), σε σημαντικό ποσοστό που φτάνει κατά μέσο όρο το 30% κ.β. Ο ενστατίτης φαίνεται να παραμένει σχεδόν στα ίδια ποσοστά (μέση 20% κ.β.), όπως και πριν τις διεργασίες του πειράματος.
| Πίνακας 4.8. Ορυκ<br>αποβλήτου. | τολογ | ική σύο | σταση | (% к.[ | 3.) τοι | ) στερεού υπολείμ | ιματος | ; μετά τ    | την επ | εξεργασ | ία του | υγροτ |
|---------------------------------|-------|---------|-------|--------|---------|-------------------|--------|-------------|--------|---------|--------|-------|
| Αρχικό δείγμα                   | Fo    | En      | Di    | Liz    | Α       | Τελικό δείγμα     | Fo     | En          | Di     | Liz     | Α      | Ki    |
| 1-3 mm                          | 49    | 19      | 4     | 10     | 16      | 1-3 mm            | -      | 21          | 4      | -       | 46     | 29    |
| <150 µm                         | 44    | 29      | 3     | 13     | 11      | <150 µm           | -      | 24          | 2      | -       | 49     | 25    |
| <63 µm                          | 61    | 12      | 2     | 14     | 11      | <63 µm            | -      | 15          | 2      | -       | 48     | 35    |
| Μέση τιμή                       | 51    | 20      | 3     | 12     | 13      | Μέση τιμή         | -      | 20          | 3      | -       | 47     | 30    |
|                                 | _     |         |       |        |         |                   |        | <i>(4</i> - |        |         |        |       |

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Fo = φορστερίτης, En = ενστατίτης, Srp = σερπεντίνης, Di = διοψίδιος, Ki = κιζερίτης A = άμορφο υλικό.

Επιπλέον, στις εικόνες 4.20-4.22 παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματα των τριών κοκκομετρικών μεγεθών 1-3 mm, <150 μm και <63 μm που χρησιμοποιήθηκαν για το πείραμα ρύθμισης του pH, μαζί με το αρχικό περιθλασιόγραμμα του υλικού της ίδιας κοκκομετρίας, ώστε να γίνεται εμφανής η διαφοροποίηση της ορυκτολογικής σύστασης μετά το πείραμα.

Από τα παραπάνω περιθλασιογράμματα και στις τρεις περιπτώσεις γίνεται εμφανές ότι κατά τη διάρκεια του πειράματος της εξουδετέρωσης του ιδιαίτερα όξινου pH καταστράφηκε πλήρως ο φορστερίτης (ολιβίνης) και ο σερπεντίνης, ενώ ο ενστατίτης και ο διοψίδιος (πυρόξενοι) παρέμειναν σχεδόν ανεπηρέαστοι. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ενός νέου ορυκτού, του κιζερίτη που είναι ένα ένυδρο μαγνησιούχο θειικό άλας με χημικό τύπο MgSO<sub>4</sub>\*H<sub>2</sub>O. Ακόμη, οι άμορφες φάσεις έχουν αυξηθεί σημαντικά ως αποτέλεσμα της διαλυτοποίησης του φορστερίτη και του σερπεντίνη.

Σύμφωνα με τον Oeklers (1999), παρόλο που τα δυο ορυκτά, ο φορστερίτης (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) και ο ενστατίτης (MgSiO<sub>3</sub>) έχουν παρόμοιο χημικό τύπο, εμφανίζουν διαφορετική συμπεριφορά σε όξινα διαλύματα γιατί έχουν διαφορετική δομή.

Η δομή του φορστερίτη αποτελείται από απομονωμένα μεταξύ τους τετράεδρα πυριτίου, τα οποία ενώνονται με το μαγνήσιο σε οκταεδρική συνδιάταξη. Όταν λοιπόν ο φορστερίτης και ο σερπεντίνης βρεθούν σε όξινες συνθήκες pH, διασπώνται οι δεσμοί Mg – Ο με αποτέλεσμα να καταστρέφεται τελείως η δομή των ορυκτών. Έτσι, με την καταστροφή της δομής του φορστερίτη και του σερπεντίνη, απελευθερώνονται μέσα στο διάλυμα το Mg και το Si.

Όσον αφορά τον ενστατίτη, αυτός αποτελείται από αλυσιδωτά τετράεδρα πυριτίου (Si–O–Si) και αυτές οι αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους από άτομα μαγνησίου. Υπάρχουν δύο ξεχωριστές θέσεις για το μαγνήσιο στη δομή του ορυκτού όπου συχνά αναφέρονται σαν θέσεις Μ1 και Μ2. Οι θέσεις Μ1 βρίσκονται μεταξύ των κορυφών και οι Μ2 μεταξύ των βάσεων των τετραέδρων. Έτσι λοιπόν, όταν ο ενστατίτης βρεθεί σε όξινες συνθήκες pH, διασπώνται οι δεσμοί Mg–O που συνδέουν τα αλυσιδωτά τετράεδρα πυριτίου, οι οποίοι όμως δεν καταστρέφουν την δομή του ορυκτού, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του φορστερίτη και σερπεντίνη. Όμως, η διάσπαση αυτή βοηθάει στην απελευθέρωση εν μέρει των αλυσιδωτών πυριτικών τετραέδρων, επιτρέποντας έτσι να εισέλθουν στην δομή του ορυκτού άλλα στοιχεία τα οποία πιθανόν υπάρχουν σε διάλυση.



Εικόνα 4.20. Περιθλασιογράμματα XRD χαρτσβουργίτη 1-3mm πριν και μετά το πείραμα ρύθμισης του pH.







Εικόνα 4.22. Περιθλασιογράμματα XRD χαρτσβουργίτη <63 μm πριν και μετά το πείραμα ρύθμισης του pH.

Ανάλογες παρατηρήσεις έγιναν και από τον Jonckbloedt (1997), που διατύπωσε ότι εξαιτίας της δομής που έχει ο ολιβίνης και δεν είναι παρόντες οι δεσμοί Si–O–Si, οι οποίοι είναι γενικά πολύ ισχυροί και ανθεκτικοί στην διάλυση, τον καθιστά ευάλωτο στη χημική αλλοίωση. Κατά συνέπεια, ο ολιβίνης είναι το γρηγορότερο και ευκολότερο σε διάβρωση πυριτικό ορυκτό (Goldich 1938, Loughnan 1969). Τέλος, σύμφωνα με τους Van Herk et al. (1987), η αντίδραση του ολιβίνη σε ένα όξινο διάλυμα είναι 10 φορές υψηλότερη από τα άλλα μαγνησιούχα πυριτικά ορυκτά, όπως ο ενστατίτης.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Σύγκριση του μηχανισμού διαλυτοποίησης του φορστερίτη και του ενστατίτη πραγματοποιήθηκε και από τον Oeklers (1999). Διαπίστωσε ότι η διάλυση του φοστερίτη σε όξινες συνθήκες είναι πιθανότερο να πραγματοποιηθεί μέσω δύο πολύ σημαντικών βημάτων: 1) με την ανταλλαγή πρωτονίων στην επιφάνεια της δομής του ορυκτού, σχηματίζοντας έτσι πρόδρομα στρώματα που ελέγχουν τον ρυθμό της αντίδρασης και 2) βοηθούν την διάσπαση του Mg–O δεσμού στη δομή του ολιβίνη. Στην περίπτωση του ενσταντίτη τα δυο σημαντικά βήματα που πρέπει να πραγματοποιηθούν είναι 1) ανταλλαγή μεταξύ 2H<sup>+</sup> και Mg στις θέσεις M2 στην δομή του ορυκτού και διάσπαση του δεσμού Mg–O, δημιουργώντας έτσι πρόδρομα στρώματα που ελέγχουν τον ρυθμό της αντίδρασης και 2) την απελευθέρωση μερικώς των αλυσιδωτών πυριτικών τετραέδρων.

Από όλα τα παραπάνω γίνεται εμφανές ότι εξαιτίας της απλούστερης κρυσταλλικής δομής του φορστερίτη και των ευκολότερων χημικών διεργασιών στις οποίες υπόκειται, είναι πολύ πιο εύκολο να διαλυτοποιηθεί κάτω από ακραίες συνθήκες, συγκριτικά με τον ενστατίτη. Έτσι, ο φορστερίτης κατά την διάρκεια του πειράματος υπέστη πλήρη διαλυτοποίηση, ενώ ο ενστατίτης παρέμεινε άθικτος.

Παρόμοια συμπεριφορά με τον ενστατίτη, φαίνεται να ακολουθεί και ο διοψίδιος μέσα στο όξινο διάλυμα, καθώς παρέμεινε ανεπηρεάστος, αν και η συμμετοχή του στο πέτρωμα είναι ελάχιστη.

Επιπλέον, σχηματίστηκε μια νέα ορυκτολογική φάση, πιθανώς λόγω της περίσσειας του Mg στο διάλυμα που βρισκόταν κατά τη διαδικασία της ουδετεροποίησης. Το νέο ορυκτό που σχηματίστηκε ονομάζεται κιζερίτης, ο χημικός του τύπος είναι MgSO<sub>4</sub> <del>×</del> H<sub>2</sub>O και ανήκει στην κατηγορία των μαγνησιούχων θειικών αλάτων.

Ο Jonckbloedt (1997), παρατήρησε ότι αναλόγως της χημικής σύστασης του οξέως που ουδετεροποιείται, διαφορετικοί τύποι και συγκεντρώσεις διαλυμάτων παράγονται σαν τελικά προϊόντα από αυτή τη διεργασία - διάβρωση του ολιβίνη. Επειδή η χημική σύσταση των περισσότερων αποβλήτων προς εξουδετέρωση είναι θειική ή υδροχλωρική, με την δράση του ολιβίνη σε αυτά τα οξέα σχηματίζονται και τα ανάλογα μαγνησιούχα θειικά άλατα ή χλωρίδια. Τα συνηθέστερα μαγνησιούχα θειικά άλατα που μπορούν να παραχθούν κάτω από αυτές τις συνθήκες κυμάινονται μεταξύ του εψομίτη (MgSO<sub>4</sub>7H<sub>2</sub>O) και του κιζερίτη (MgSO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O).

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, η αύξηση του pH επιτυγχάνεται με την προσρόφηση των ιόντων υδρογόνου (H<sup>+</sup>). Άρα, σε αυτή την περίπτωση η αύξηση του pH πραγματοποίηθηκε διότι υπήρξε δέσμευση των ιόντων υδρογόνου (H<sup>+</sup>) από την δημιουργία του κιζερίτη (MgSO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O), καθώς για να σχηματιστεί χρειαζόταν μόρια H<sup>+</sup>. Επίσης, στην αύξηση του pH, σημαντικός ήταν ο ρόλος της άμορφης φάσης, καθώς έχει την δυνατότητα να προσροφά τα ιόντα υδρογόνου (H<sup>+</sup>).

# 4.7 Χημική ανάλυση εκπλύματος

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το αρχικό διάλυμα στο οποίο πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές σε ακραίες συνθήκες pH ήταν επεξεργασμένα απόβλητα μπαταριών αυτοκινήτων που είναι πολύ επικίνδυνα για τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον και χρήζουν ειδικής διαχείρησης. Το υγρά αυτά είναι σχεδόν καθαρό θειικό οξύ και το αρχικό pH τους μετρήθηκε από -0,19 έως -0,21. Στον πίνακα 4.9 παρουσιάζονται τα βαρεία και τοξικά μέταλλα που προσδιορίστηκαν στο υγρό απόβλητο πριν από την έναρξη των πειραμάτων.

| Χημικά στοιχεία | Περιεκτικότητα(mg/l) |
|-----------------|----------------------|
| Cr              | 3,2                  |
| Zn              | 22                   |
| Pb              | 13                   |
| Cd              | <3                   |

Πίνακας 4.9. Οι συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων στο διάλυμα πριν το πείραμα.

Από τα τέσσερα βαρέα και τοξικά μέταλλα που μετρήθηκαν, σημαντική ποσότητα βρέθηκε για τον Zn (22 mg/l) και το Pb (13 mg/l), η παρουσία των οποίων οφείλεται στη διάβρωση των μεταλλικών στοιχείων των κυψελών των μπαταριών.

Στον πίνακα 4.10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των διαλυμάτων που προέκυψαν μετά από την επεξεργασία του αποβλήτου με τα τρία διαφορετικά κοκκομετρικά μεγέθη του χαρτσβουργίτη, 1-3 mm, <150 και <63μm.

Παρατηρώντας τους δύο πίνακες πριν και μετά το πείραμα, φαίνεται ότι οι περιεκτικότητες του Cr και του Zn έχουν μειωθεί σημαντικά. Ενώ αρχικά στο διάλυμα υπήρχαν 3,2 mg/l Cr και 22 mg/l Zn, μετά την χρήση του χαρτσβουργίτη παρατηρείται μείωση με τις τιμές αυτών των στοιχείων να φτάνουν 0,95 mg/l και 9,5 mg/l, αντίστοιχα. Άρα φαίνεται ότι με την χρήση της σκόνης του χαρτσβουργίτη είναι δυνατόν να συγκρατηθεί αρκετή ποσότητα επιβλαβών χημικών στοιχείων. Αυτό συμβαίνει διοτί το άμορφο υλικό έχει δεσμευτική ικανότητα, περίπου 80 meq/100g (Δρακούλης κ.α. 2005).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

| Χημικά στοιχεία | 1-3 mm | <150 μm | <63µm |
|-----------------|--------|---------|-------|
| Ca              | 27,6   | 39,2    | 40,7  |
| Cr              | 0,95   | 0,95    | 1,05  |
| Cu              | 0,25   | 0,55    | 0,60  |
| Fe              | 1780   | 1810    | 1960  |
| Mg              | 5240   | 5520    | 6190  |
| Mn              | 19,3   | 26,7    | 26,4  |
| Ni              | 60,0   | 81,7    | 80,0  |
| Zn              | 9,5    | 12,2    | 9,7   |

Πίνακας 4.10: Οι συγκεντρώσεις (mg/L) των χημικών στοιχείων στο διάλυμα μετά το πέρας του πειράματος.

Όμως, ενώ παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης ορισμένων χημικών στοιχείων, ταυτόχρονα παρατηρούνται πολύ υψηλές συγκεντρώσεις σε Mg, Fe και Ni. Ιδιαίτερα οι υψηλές συγκεντρώσεις Mg και Fe, προκύπτουν από την διάλυση του ολιβίνη και του σερπεντίνη, με τις τιμές τους να φτάνουν τα 6190 και 1960 mg/l, αντίστοιχα. Η διάλυση του ολιβίνη και του σερπεντίνη επιβεβαιώθηκε με την απουσία τους από τα περιθλασιογράμματα που λήφθηκαν από το χαρτσβουργίτη μετά την κατεργασία των αποβλήτων. Όσον αφορά το Ni, παρόλο που οι χημικές αναλύσεις έδειξαν ότι στο πέτρωμα περιέχεται σε συγκέντρωση 2390 ppm, στο διάλυμα μετά την κατεργασία του αποβλήτων οι περιεκτικότητές του φτάνουν μόλις τα 81,7 mg/l (δείγμα <150 μm), διότι δεσμεύτηκε από το άμορφο υλικό.

Επιπλέον, το Ca και το Mn κινούνται σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις με τιμές που φτάνουν τα 40,7 mg/l και τα 26,7 mg/l, αντίστοιχα. Φαίνεται ότι η συγκέντρωση του Zn στο διάλυμα έχει ελαττωθεί και μετά το πείραμα κινείται σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, με τιμές που φτάνουν έως και 12,2 mg/l. Τέλος, ο Cu κυμαίνεται σε σχετικά χαμηλά επίπεδα με τις τιμές του να μην ξεπερνάνε τα 0,6 mg/l. Οι μειώσεις των παραπάνω κατιόντων οφείλονται στη δέσμευσή τους από το άμορφο υλικό.

Τέλος, από τον πίνακα 4.10 προκύπτει ότι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων και βαρέων μετάλλων που μετρήθηκαν δείχνουν μία τάση να παρατηρούνται στα διαλύματα που προήλθαν από την κατεργασία του αποβλήτου με τα δύο μικρότερα κοκκομετρικά μεγέθη. Στο διάλυμα του δείγματος <150 μm παρατηρούνται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του Νi και Mn, ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία δείχνουν υψηλότερες συγκεντρώσεις στο διάλυμα του δείγματος <150 μm παρατηρούνται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του Ni και Mn, ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία δείχνουν υψηλότερες συγκεντρώσεις στο διάλυμα του δείγματος <63μm. Το χαμηλότερο κοκκομετρικό μέγεθος οδηγεί σε υλικά με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, επομένως με μεγαλύτερη ικανότητα αλληλεπίδρασης μεταξύ στερεής και υγρής φάσης. Το γεγονός αυτό οδήγησε στη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα των δύο λεπτόκοκκων υλικών στην αύξηση του pH, παράλληλα όμως οδήγησε και στην εντονότερη διαλυτοποίηση των συστατικών της στερεής φάσης και κατ' επέκταση στον εντονότερο εμπλουτισμό του διαλύματος στα συστατικά του ολιβίνη και του σερπεντίνη που διαλυτοποιούνται πλήρως.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Μερικά από τα βαρέα μέταλλα τα οποία συναντώνται σε αυξημένα ποσοστά σε υπερβασικά πετρώματα, είναι ικανά να δημιουργήσουν σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα και θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή κατά την εξορυκτική διαδικασία και επεξεργασία τέτοιων πετρωμάτων. Επιπλέον, το ίδιο θα πρέπει να συμβαίνει και με την χρήση των υπερβασικών πετρωμάτων για την εξομάλυνση του pH, καθώς αν οι περιεκτικότητες σε βαρέα μέταλλα είναι υψηλές, υπάρχει κίνδυνος να δημιουργηθούν σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα.

Επομένως, τα βαρέα μέταλλα μπορούν να δημιουργήσουν πολύ σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα από την παρουσία τους σε φυσικούς αποδέκτες. Έτσι, η χρήση των υπερβασικών πετρωμάτων για την εξομάλυνση του pH, οφείλει να γίνεται με μεγάλη προσοχή και ανάλογα με τις συνθήκες αρχικού pH που πρέπει να εξουδετερωθεί. Επίσης, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η συμπεριφορά των περιεχόμενων βαρέων μετάλλων του πετρώματος στις διάφορες συνθήκες pH που εκτελούνται οι εξουδετερώσεις.



### 5.2 Μελέτη περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Από την ορυκτολογική μελέτη των διαφορετικών κοκκομετρικών κλασμάτων του εξεταζόμενου χαρτσβουργίτη προκύπτει ότι η περιεκτικότητα του φορστερίτη στο πέτρωμα κατά μέσο όρο είναι 53% κ.β. και του ενστατίτη 20% κ.β.. Επιπλέον, συμμετέχει σερπεντίνης (12% κ.β.), διοψίδος (3% κ.β.) και σε πολύ μικρό ποσοστό τάλκης και αμφίβολος. Παράλληλα, αναγνωρίστηκαν μη κρυσταλλικές φάσεις (άμορφα υλικά) που αποτελούν κατά μέσο όρο το 12% κ.β. του πετρώματος.

### 5.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία – Μικροανάλυση

Με την βοηθεία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου προέκυψε ότι οι κρύσταλλοι του ολιβίνη δεν παρουσιάζουν μεταβολές στην χημική τους σύσταση, είναι μαγνησιούχας σύστασης και εμφανίζουν ποσοστό σε φορτστερίτη Fo<sub>92,6</sub> – Fo<sub>94,6</sub>.

Οι ορθοπυρόξενοι που μελετήθηκαν είναι μαγνησιούχοι και έχουν σύσταση ενστατίτη. Οι κλινοπυρόξενοι αντιστοιχούν στη σύσταση του διοψιδίου και του διοψιδικού αυγίτη.

Οι σπινέλλιοι του χαρτσβουργίτη Βούρινου έχουν σύσταση Cr-σπινελλίου. Στους σερπεντίνες παρατηρήθηκαν διαφοροποιήσεις στην χημική τους σύσταση με ορισμένους να είναι πιο εμπλουτισμένοι σε Al, Fe, Cr και Ni.

# 5.4 Απώλεια πύρωσης (L.O.I.)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι τιμές τις απώλειας πύρωσης φαίνεται να μην επηρεάζονται από το μέγεθος των κόκκων του χαρτσβουργίτη και η μέση τιμή όλων των δειγμάτων που υπέστησαν τη δοκιμή είναι 1,77%. Η τιμή αυτή της απώλειας πύρωσης δείχνει ότι το πέτρωμα δεν έχει υποστεί έντονη εξαλλοίωση, δεδομένου ότι το ποσοστό του σερπεντίνη που αντιστοιχεί σε αυτή την τιμή δεν ξεπερνάει το 15% κ.β.

#### 5.5 Χημικές αναλύσεις

Ο χαρτσβουργίτης της Σκούμτσας Γρεβενών περιέχει MgO (43,8%), SiO<sub>2</sub> (44,6%) και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8,6%). Σύμφωνα με αυτά τα ποσοστά αυτός ο χαρτσβουργίτης περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα MgO, SiO<sub>2</sub> και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> από την μέση τιμή των χαρτσβουργιτών σε παγκόσμια κλίμακα. Επίσης, φαίνεται να είναι λιγότερο εμπλουτισμένος σε CaO και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ο λόγος MgO/FeO (~5) δείχνει ότι πρόκειται για έναν ωκεάνιο περιδοτίτη.

Όσον αφορά τα ιχνοστοιχεία ο χαρτσβουργίτης παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε Cr (3010 ppm) λόγω της παρουσίας του χρωμίτη και Ni (2390 ppm) που περιέχεται κυρίως στην δομή του ολιβίνη και λιγότερο στους πυρόξενους και σερπεντίνη. Επίσης, παρουσιάζει μικρή περιεκτικότητα σε Co (142 ppm) και Zn (44) που κυρίως περιέχονται στον ολιβίνη, ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία, καθώς και οι σπάνιες γαίες βρίσκονται σε πάρα πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Οι χαμηλές αυτές συγκεντρώσεις των σπάνιων γαιών δείχνουν ότι ο χαρτσβουργίτης είναι μανδυακής προέλευσης.

#### 5.6 Πειράματα ρύθμισης του pH

Η δημιουργία προσομοίωσης συνθηκών όξινων λιμνών στο εργαστήριο πραγματοποιήθηκε ώστε να μπορεί να υπάρξει εφαρμογή και αξιολόγηση της ικανότητας των εξεταζόμενων υλικών. Τα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά καθώς ο χαρτσβουργίτης κατάφερε να ρυθμίσει το pH περίπου στο ουδέτερο, σε μια διαδικασία διάρκειας 1.008 ωρών. Δοκιμάστηκαν δυο δείγματα του ίδιου υλικού, αλλά με διαφορετικό μέγεθος κόκκων, 1-3 και 0,5-1 mm. Οι διαφορές τους στην αύξηση του pH του διαλύματος ήταν μικρές αλλά εμφανείς.

Η ορυκτολογική σύσταση των δυο κοκκομετρικών κλασμάτων, 1-3 και 0,5-1 mm, του στερεού που χρησιμοποιήθηκαν για την ουδετεροποίηση όξινου υδατικού περιβάλλοντος, δεν έχει μεταβληθεί μετά τις κατεργασίες. Αυτό οφείλεται στο ότι όταν ο φορστερίτης βρίσκεται

μέσα σε όξινα διαλύματα, τα ιόντα  $H^+$  αντιδρούν επιφανειακά με το πυρίτιο (SiO<sub>4</sub>) και τα ιόντα  $H_2O$  αντιδρούν επιφανειακά με τα ιόντα Mg. Με αυτόν τον τρόπο, τα πυριτικά τετράεδρα οδηγούνται σε πολυμερισμό και επιτρέπουν στα πρωτόνια να εισχωρήσουν ή/και να απορροφηθούν καλύτερα στην επιφάνεια του φορστερίτη.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το πείραμα που πραγματοποιήθηκε στις ακραίες συνθήκες pH του αποβλήτου, είναι ενθαρρυντικά, καθώς από τα τρία δείγματα του ίδιου χαρτσβουργίτη που χρησιμοποιήθηκαν, αλλά με διαφορετικό μέγεθος κόκκων, τα δείγματα με κοκομετρία <150 μm και <63 μm, ενέργησαν γρηγορότερα και έφτασαν σε μεγαλύτερες τιμές pH από το τρίτο δείγμα με μέγεθος κόκκων 1-3 mm. Η επίδραση του κοκκομετρικού κλάσματος στην ταχύτερη αύξηση του pH εξηγείται από την ταχύτερη διαλυτοποίηση του ολιβίνη και του σερπεντίνη.

Από την μελέτη της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ του χαρτσβουργίτη μετά την χρήση του για ουδετεροποίηση ακραίων συνθηκών pH, προέκυψε ότι ο φορστερίτης και ο σερπεντίνης διαλυτοποιούνται και εξαφανίζονται. Το ποσοστό του ενστατίτη παραμένει το ίδιο πριν και μετά τις κατεργασίες, όμως παρατηρείται ο σχηματισμός ενός νέου ένυδρου μαγνησιούχου ορυκτού, του κιζερίτη, σε ποσοστό που φτάνει κατά μέσο όρο το 30% κ.β. Τέλος, από την καταστροφή του φορστερίτη και του σερπεντίνη αυξήθηκε σημαντικά το ποσοστό των άμορφων υλικών, που μετρήθηκε κατά μέσο όρο σε 47% κ.β.

Η διαφορετική συμπεριφορά του φορστερίτη και του ενστατίτη οφείλεται στην διαφορετική δομή που έχουν αυτά τα δύο ορυκτά, που καθιστά το ένα ευδιάλυτο και το άλλο όχι. Ο σχηματισμός του κιζερίτη προήλθε από την περίσσεια του μαγνησίου (καταστροφή φορστερίτη και σερπεντίνη) και του θειικού οξέως (απόβλητο) στο διάλυμα.

Από την ανάλυση του αποβλήτου πριν και μετά τα πειράματα σε ακραίες περιπτώσεις pH, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση στη συγκέντρωση των στοιχείων Cr και Zn, τα οποία δεσμεύτηκαν από τα άμορφα υλικά. Παράλληλα, μετρήθηκε πολύ υψηλή συγκέντρωση σε Mg και Fe στα διαλύματα μετά το πείραμα, με περιεκτικότητες που φτάνουν μέχρι τα 6190 mg/l και 1960 mg/l, αντίστοιχα. Αυτό αποδίδεται στη διαλυτοποίηση του φορστερίτη και σερπεντίνη. Όμως, μετρήθηκαν σε σύγκριση με το αρχικό απόβλητο, υψηλές συγκεντρώσεις αρκετών βαρέων μετάλλων στα διαλύματα μετά από την επεξεργασία τους με τον χαρτσβουργίτη. Το Ni μετά την επεξεργασία μετρήθηκε μέχρι 81,7 mg/l, ενώ ο Zn μέχρι 12,2 mg/l. Τα υπόλοιπα στοιχεία, Ca, Mn και Cu παραμένουν σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις. Τέλος, οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων και των βαρέων μετάλλων βρί-

σκονται στα διαλύματα τα οποία προέρχονται από τις κατεργασίες με τα λεπτομερέστερα μεγέθη κόκκων, δηλαδή τα <150 μm και <63 μm. Αυτό πιθανώς συμβαίνει εξαιτίας της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας που εμφανίζουν αυτά τα κλάσματα η οποία οδηγεί και σε μεγαλύτερη διαλυτοποίηση του ολιβίνη και σερπεντίνη ώστε να απελευθερωθούν μεγαλύτερες ποσότητες χημικών στοιχείων και βαρέων μετάλλων στα διαλύματα.

## 5.7 Αξιολόγηση χαρτσβουργίτη

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τα πετρώματα και τα αδρανή υλικά κρίνονται ως κατάλληλα ή ακατάλληλα εφόσον οι τιμές που λαμβάνονται από τις πραγματοποιούμενες δοκιμές είναι εντός των επιτρεπτών ορίων. Οι οριακές τιμές καταλληλότητας, καθορίζονται από τις Ελληνικές, όσο και από τις Διεθνείς προδιαγραφές, ανάλογα με την εκάστοτε χρήση τους. Είναι επίσης απαραίτητο να αναφερθεί ότι για να αξιολογηθεί ένα πέτρωμα κατάλληλο για κάποιες βιομηχανικές χρήσεις, οφείλουν το σύνολο των αποτελεσμάτων των δοκιμών να είναι εντός των εκάστοτε επιτρεπόμενων ορίων.

## 5.7.1 Βιομηχανικές χρήσεις

Σύμφωνα με την ορυκτολογική σύσταση του χαρτσβουργίτη, την χημική του σύσταση που είναι πλούσιος σε MgO, τον λόγο MgO/SiO<sub>2</sub> και την τιμή της απώλειας πύρωσης, ο χαρτσβουργίτης της Σκόυμτσας Γρεβενών κρίνεται κατάλληλος για πολλές βιομηχανικές χρήσεις.

Αρχικά, είναι κατάλληλος για την παραγωγή πυρίμαχων μαζών με βάση τη μαγνησία ή συνθέσεις αυτής, λόγω των εξαιρετικών πυρίμαχων ιδιοτήτων του. Εξαιτίας αυτής της ιδιότητας είναι ιδανικός για άμμους χυτηρίων για την κατασκευή καλουπιών στη χύτευση μετάλλων και για την κατασκευή ή την επένδυση φούρνων ή άλλων βιομηχανικών μονάδων που λειτουργούν σε συνθήκες πολύ υψηλών θερμοκρασιών.

Επίσης είναι κατάλληλος για τους κλιβάνους ηλεκτρικού τόξου ως ρυθμιστής της σκωρίας. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραλαβή μαγνησίου και πυριτίου, καθώς και ως υλικό αμμοβολής αφού δεν περιέχει ελεύθερο πυρίτιο ή αμίαντο και δεν εγκυμονεί κινδύνους για τη δημόσια υγεία.

Εξαιτίας του ανοιχτού χρώματος της σκόνης του ολιβίνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υλικό πλήρωσης στην παρασκευή χρωμάτων, ασφαλτομιγμάτων, πλαστικών κεραμικών και



# 5.7.2 Περιβαλλοντικές χρήσεις

Ο χαρτσβουργίτης της Σκούμτσας Γρεβενών έχει την ιδιότητα να αυξάνει το pH ενός όξινου διαλύματος και να το ρυθμίζει προς το ουδέτερο. Όπως φαίνεται ο πολύ λεπτόκοκκος χαρταβουργίτης, μπορεί να λειτουργήσει ως μπουφρίτης και να χρησιμοποιηθεί ως αντιόξινο σε όξινες λίμνες, στην όξινη απορροή μεταλλείων, αλλά και στα Χ.Υ.Τ.Α, καθώς και σε κάθε μορφής όξινα υγρά απόβλητα.





- Al-Boghdady, A., and Economou-Eliopoulos, M., 2005. Fluid inclusion in chromite from a pyroxenite dike of the Pindos ophiolite complex. Chemie der Erde, 65, 191-202.
- Annersten, H., and Filippidis, A., 1984. Cation ordering in Ni-Fe olivines: reply. American Mineralogist, 69(1/2), 164.
- Annersten, H., Ericsson, T. and Filippidis, A., 1982. Cation ordering in Ni-Fe olivines. American Mineralogist, 67(11/12), 1212-1217.
- Annersten, H., Adetunji, J., and Filippidis, A., 1984. Cation ordering in Fe-Mn silicate olivines. American Mineralogist, 69(11/12), 1110-1115.
- Anonymous, 1972. Penrose field conference of ophiolites. Geotimes, 17, 24-25.
- Ayrton, S., 1968. Structures isoclinals dans les peridotites du Mont Vourinos (Macedoine Greque) un example de deformation de roches ultrabasics. Bulletin Suisse de Mineralogie et Petrologie, 48, 734-750.
- Barth, M.G., Mason, P.R.D., Davies, G.R., and Drury, M.R., 2008. The Othris Ophiolite, Greece: A snapshot of subduction initiation at a mid-ocean ridge. Lithos, 100, 234-254.
- Bebien, J., 1982. L'association ignée de Guévgéli (Macédoine Grècque) expression d'un magmatisme ophiolitique dans une dechirure continentale. PhD Thesis, Université de Nancy. 467 p.
- Bebien, J., Dubois, R and Gauthier, A., 1986. Example of ensialic ophiolites emplaced in a wrench zone: Innermost Hellenic ophiolite belt (Greek Macedonia). Geology, 14, 1016-1019.
- Beccaluva, L., Ohnestetter, D., Ohnestetter, M., and Paupy, A., 1984. Two magmatic series with island arc affinities within the Vourinos ophiolites. Contributions to Mineralogy and Petrology, 85, 253-271.
- Bernulli, D., and Laubscher, H., 1972. The palinspastic problem of the Hellenides. Eclogae Geologicae Helvetae, 65, 107-118.
- Bortolotti, V., Carras, N., Chiari, M., Fazzuoli, M., Marcucci, M., Photiades, A., and Principi,
  G., 2002. New geological observations and biostratigraphic data on the Argolis Peninsula: Palaeogeographic and geodynamic implications. Ofioliti, 27/1, 43-46.
- Brown, G.E.Jr., 1980. Olivines and silicate spinels. In: Reviews in Mineralogy (Ribbe P.H., ed.), Mineralogical Society of America, Orthosilicates, Vol.5, 275-381.
- Brunn, J., 1956. Contribution a l'etude geologique du Pinde septentrional et d'une partie de la

Macedoine occidentale. Annales Geologiques des Pays Helleniques, 7, 1-358.

- Caperdi, S., Garutti, G. and Rossi, A., 1978. Rodingites from Pindos. Constraints on the "rodingite problem". Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen, 132, 242-263.
- Carr, D.D., 1994. Industrial minerals and rocks. Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc., Littleton, Colorado.
- Crundwell, F.K., 2014. The mechanism of dissolution of forsterite, olivine and minerals of the orthosilicate group. Hydrometallurgy 150, 68-82.
- Danelian, T., and Robertson, A.H.F., 2001. Neotethyan evolution of eastern Greece (Pagondas Mélange, Evia island) inferred from radiolarian biostratigraphy and the geochemistry of associated extrusive rocks. Geological Magazine, 138/3, 345-363.
- Deer, W.A., Howie, R.A., and Zussman, J., 1992. An introduction to the rock forming minerals, 2<sup>nd</sup> edition Longman, Essex, UK.
- Deer, W.A., Howie, R.A., and Zussman, J., 1997. Rock-Forming Minerals, Vol. 1A Orthosilicates. Geological Society of London.
- Dick, H.J.B., and Bullen, T., 1984. Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and spatially associated lavas. Contributions to Mineralogy and Petrology, 86, 54-76.
- Dick, H.J.B., and Fisher, R.L., 1984. Mineralogical studies of the residues of mantle melting: Abyssal and alpine-type peridotites. In: Kornprobst, J.(eds.), Kimberlite II, The mante and crust-mantle relationships, Elsevier, Amsterdam, 295-308.
- Dimadis, E., Kassoli-Fournaraki, A., Kolcheva, K., Filippidis, A., and Tsirambidis, A., 1990. Ultramafic body in Gorgona area, North of Xanthi (Central Rhodope Massif, Greece). Geologica Rhodopica, 2, 117-126.
- Dixon, J.E., and Dimitriadis, S., 1984. Metamorphosed ophilitic rocks from the SerboMacedonian Massif, near Lake Volvi, Northeast Greece. In: Dixon, J.E and Robertson, A.H.F. (eds.), The Geological Evolution of the Eastern Mediterranean, Geological Society of London, Special Publication, 17, 603-618.
- Doutsos, T., Pe-Piper, G., Boronkay, K., and Koukouvelas, I., 1993. Kinematics of the Central Hellenides. Tectonics, 12 (4), 936-953.
- Economou, M., 1983a. A short note on the evolution of the Vermion ophiolite complex (Macedonia-Greece). Ofioliti, 8, 333-338.
- Economou, M., 1983b. Platinum-group metals in chromite ores from the Vourinos ophiolite complex, Greece. Ofioliti, 8(3), 339-356.

Economou-Eliopoulos, M., and Vacondios, I., 1995. Geochemistry of chromitites and host rocks from the Pindos Ophiolite Complex, northwestern Greece: Chemical Geology, 122, 99-108.

- Economou-Eliopoulos, M., Parry, S., and Christidis, G., 1997. Platinum-group element (PGE) content of chromite ores from the Othrys ophiolite complex, Greece. 4th Biennial SGA meeting, Turku, Finland. In: Mineral Deposits, Papunen A.A. (ed.), Balkema Publishers, Rotterdam, 414-417.
- Economou-Eliopoulos, M., Tarkian, M., and Sambanis, G., 1999. On the geochemistry of chromitites from the Pindos ophiolite complex, Greece. Chemie de Erde, 59, 19-31.
- Ericsson, T., and Filippidis A., 1986. Cation ordering in the limited solid solution Fe2Si04-Zn2Si04. American Mineralogist, 71(11/12), 1502-1509.
- Filippidis, A., 1982a. Nickel partitioning in olivine and its decomposition products in serpentinized ultramafic rocks. PhD-thesis, Institute of Geology, Faculty of Sciences, University of Uppsala, Sweden, Acta Universitatis Upsaliensis, 119p.
- Fillipidis, A., 1982b. Experimental study of the serpentinization of Mg-Fe-Ni olivine in the pressure of sulfur. The Canadian Mineralogist, 20, 567-574.
- Filippidis, A., 1985. Formation of awaruite in the system Ni-Fe-Mg-Si-O-H-S and olivine hydration with NaOH solution: An experimental study. Economic Geology, 80, 1974-1980.
- Filippidis, A., 1989. High temperature study of the system Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Bulletin of the Geological Society of Greece, 23(2), 283-293.
- Filippidis. A., 1990. Experimental investigation on the Mg-rich side of the Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> system. Bulletin of the Geological Society of Greece, 22, 115-124.
- Filippidis, A., 1991. Further comments on the opaque mineral assemblages in ultramafic rocks: an experimental study. Ofioliti, 16, 1-6.
- Filippidis, A., 1996. Chemical variation of olivine in the serpentinite of the central section in the Xerolivado chrome mine of Vourinos, Greece. Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen, 170 (2), 189-205.
- Filippidis, A., 1997a. Chemical variation of chromite in the central sector of Xerolivado chrome nine of Vourinos, western Macedonia, Greece. Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen, 8, 354-370.
- Filippidis, A., 1997b. Chemical variation of chromite in the Gorgona olivine-orthopyroxenite, Thrace, Greece. Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen, 3, 113-130.

- Filippidis, A., and Annersten, H., 1981. Mineral chemical investigation of an ultramafic nickel bearing body in the Swedish Caledonides. International Symposiym of Metallogeny of Mafic and Ultramafic Complexes (IGCP 169), Athens, Greece, 9-11/10/1980, Proc., 2, 115-130.
- Filippidis, A., Kassoli-Fournaraki, A., and Kantiranis, N., 2000. Chromites in the southern sector of Xerolivado chrome mine of Vourinos, Macedonia, Greece. 1<sup>st</sup> Congr. Economic Geology, Mineralogy and Geochemistry Committee of the Geol. Soc. Greece, Kozani, Greece, 12-13/02/2000, Proc., 485-497.
- Frey, F.A., 1984. Rare earth element abundance in upper mantle rocks. In: Henderson, P. (Editor): Rare Earth Element Geochemistry. Elsevier, Amsterdam, 510p.
- Frithjofson, K., 1977. Industrimineral. Jernstrom AB, Stockholm.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- Frost, B.R., 1975 Contact metamorphism of serpentinite, chloritic blackwall and rodingite at Paddy-Go-Easy-Pass, Central Cascades, Washinghton. Journal of Petrology, 16, 272-313.
- Ghikas, C., Dilek, Y., and Rassios, A., 2010. Structure and tectonics of subophiolitic mélanges in the western Hellenides (Greece): Implications for ophiolite emplacement tectonics. International Geological Review, 52(4-6), 423-453.
- Goldich S.S., 1938. A Study in Rock-Weathering. Journal of Geology 46, 17-58.
- Haenel-Remy, S., and Bebien, J., 1985. The Oreokastro ophiolite (Greek Macedonia). An important component of the innermost Hellenic Ophiolite Belt. Ofioliti, 10, 279296.
- Harben, P.W., 2002. The Industrial Materials HandyBook, A guide to markets, specifications & prices. Pensord, Blackwood, U.K.
- Harkins, M.E., Green, H.W., and Moores, E.M., 1980. Multiple intrusive events documented from the Vourinos complex, Northern Greece. American journal of Science, 280-A, 284-295.
- Hatzipanagiotou, K., 1983. Die oberste Einheit des sub-agaischen deckenstapels auf Rodos und Karpathos (Dodekanes/Griechenland). Relikte eines ophiolithkomplexes. Diss., 163, TU Braunschweig.
- Hatzipanagiotou, K., 1988. Eindindurg der obersten einheit von Rodos, und Karpathos (Griechenland) in den alpidischen ophiolith-gurtel. Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen., 176/3, 395-422.
- Hatzipanagiotou, K., 1990. Petrography of the ophiolite complex in central Argolis (Peloponnessus, Greece). Ofioliti, 15, 61-77.

Hatzipanagiotou, K. 1991. K-Ar dating of ophiolites from Rhodes and Karpathos islands,

Dodekanese, Greece. Geologica Balcanica, 21/5, 69-76.

- Hatzipanagiotou, K., and Pe-Piper, G., 1995. Ophiolitic and sub-ophiolitic metamorphic rocks of the Vatera area, southern Lesbos, Greece: geochemistry and geochronology. Ofioliti, 20, 17-29.
- Hazen, R.M., 1976. Effects of temperature and pressure on the crystal structure of forsterite. American Mineralogist, 61, 1280-1298.
- Hunter, C.E., 1941. Forsterite olivine deposits of North Carolina and Georgia, Bulletin 41, North Carolina Department of Conservation and Development, Division of Mineral Resources, 117p.
- Hynes, A.J., 1972. The geology of part of western Orthis mountains, Greece. Ph. D. Thesis, University of Cambridge.
- Jackson, K.C., 1970. Textbook of Lithology, McGraw-Hill, New York, 534 p.
- Jackson, E.D., Green, H.W., and Moores, E.M., 1975. The Vourinos ophiolite, Greece: cyclic unit of lineated cumulates overlying harzburgite tectonite. Geological Society of America Bulletin, 86, 390-398.
- Jacobshagen, V., 1986. Geologie von Griechenland: 363 p., Berlin (Borntraeger).
- Jonckbloedt, R.C.L., 1997. Olivine Dissolution in Strong Acids at Elevated Temperatures: Implications for the Olivine Process. Proceedings of the Fifth International Symposium on Hydrothermal Reactions. Eds. Palmer D.A. Wesolowski D.J. ORNL Oak Ridge, Tennessee, U.S.A.
- Jonckbloedt, R.C.L., 1998. Olivine dissolution in sulphuric acid at elevated temperatures implications for the olivine process, an alternative waste acid neutralizing process. Journal of Geochemical Exploration. 62, 337-346.
- Jones, G., Robertson, A.H.F., and Cann, J.R., 1991. Genesis and Emplacement of the Supra-Subduction Zone Pindos Ophiolite, Northwestern Greece. In: Petters, TJ. et al. (eds.): Ophiolite Genesis and Evolution of the Oceanic Lithosphere, 771-799.
- Jones, G., and Robertson, A.H.F., 1991. Tectono-stratigraphy and evolution of the Mesozoic Pindos ophiolite and related units, northwestern Greece. Journal Geological Society of London, 148, 267-288.
- Kapsiotis, A., 2013. Genesis of chromitites from Korydallos, Pindos ophiolite complex, Greece, based on spinel chemistry and PGE-mineralogy. Swiss Journal of Geosciences, 58, 49-69.
- Kapsiotis, A., 2014. Compositional signatures of SSZ-type peridotites from the northern Vourinos ultra-depleted upper mantle suite, NW Greece. Chemie der Erde, 74, 783-801.

Karipi, S., Tsikouras, B., and Hatzipanagiotou, K., 2006. The petrogenesis and tectonic setting of ultramafic rocks from Iti and Kallidromon Mountains, continental central Greece, vestiges of the Pindos ocean. The Canadian Mineralogist, 44, 267-287.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- Karipi, S., Tsikouras, B., Hatzipanagiotou, K., and Grammatikopoulos, T.A., 2007. Petrogenetic significance of spinel-group minerals from the ultramafic rocks of the Iti and Kallidromon ophiolites (Central Greece). Lithos, 99, 136-149.
- Kassoli-Fournaraki, A., Filippidis, A., Kolcheva, K., Hatzipanagiotou, K., Koepke J., and Dimadis, E., 1995. Multi-stage alteration of, the Gorgona ultramafic body, central Rhodope massif, Greece. Chemie der Erde, Geochemistry, 55, 331-344.
- Koepke, J., Kreuzer, H., and Seidel, E., 1985. Ophiolites in the southern Aegean arc (Crete, Karpathos, Rhodes). Linking the ophiolite belts of the Hellenides and the Taurides. Ofioliti, 10, 343-354.
- Koepke, J., Seidel, E., and Kreuzer, H., 2002. Ophiolites on the Southern Aegean islands Grete, Karpathos and Rhodes: composition, geochronology and position within the ophiolite belts of the Eastern Mediterranean. Lithos, 65, 183-203.
- Kostopoulos, D.K., 1989. Geochemistry, petrogenesis and tectonic setting of the Pindos ophiolite, NW Greece. PhD Thesis, University of Newcastle, 468 p.
- Le Maitre, R.W., 1976. The chemical variability of some common igneous rocks. Journal of Petrology, 17 (4), pp. 589-637.
- Liati, A., Gebauer, D., and Fanning C.M., 2004. The age of ophiolitic rocks of the Hellenides (Vourinos, Pindos, Crete): first U-Pb ion microprobe (SHRIMP) zircon ages. Chemical Geology, 207(3-4), 171-188.
- Loughnan F.C., 1969. Chemical Weathering Rates of the Silica Minerals. American Elsevier Publishing Company.
- Magganas, A., and Economou, M., 1988. On the chemical composition of chromite ores from the ophiolitic complex of Soufli, NE Greece. Ofioliti, 13: 15- 27.
- Menzies, M.A., 1991. Oceanic peridotites. (P.A. Floyd, Editor Oceanic basalts). Blackie, Glasgow, London, 363-385.
- Migiros, G., and Economou, G.S., 1988. Chromites in the ultrabasic rocks, East Thessaly complex (central Greece). Ofioliti, 7, 397-406.
- Moores, E.M., 1982. Origin and emplacement of ophiolites. Reviews of Geophysics and Space Physics, 20, 735-760.
- Moores, E.M., and Twiss, R.J., 1995. Tectonics.- W.H. Freeman and Company, England, 415.

Moores, E.M., 1969. Petrology and structure of the Vourinos ophiolite complex of the north-

ern Greece. Geological Society of America Special Paper, 118, 74 p.

- Morimoto, N., Fabries, J., Ferguson, A.K., Ginzburg, I.V., Ross, M., Seifert, F.A., Zussman, J., Aoki, K., and Gottardi, G., 1988. Nomenclature of pyroxenes. American Mineralogist, 731, 1123-1133.
- Mountrakis, D., 1982. Emplacement of the Kastoria ophiolite on the western edge of the Internal Hellenides. Ofioliti, 7, 397-406.
- Mountrakis, D., 1984. Structural evolution of Pelagonian zone in Northwestern Macedonia. Journal of Geological Society, special publication., 17, 581-590.
- Mountrakis, D., 1986. The Pelagonian zone in Greece: a polyphased deformed fragment of the Cimmerian continent and its role in the geological evolution of the eastern Mediterranean. Journal Geology, 94, 335-347.
- Nord, A.G., Annersten, H., and Filippidis, A., 1982. The cation distribution in synthetic Mg-Fe-Ni olivines. American Mineralogist, 67(11/12), 1206-1211.
- Oelkers E.H., 1999. A comparison of enstantite and forsterite dissolution rates and mechanisms. In Growth, Dissolution And Pattern Formation In Geosystems (eds. B. Jamtveit and P. Meakin), pp. 253-268. Kewler Academic.
- Oelkers E.H., 2001. An experimental study for forsterite dissolution as a function of temperature, and aqueous Mg and Si concentration. Chemical Geology (in press).
- Pe-Piper, G., and Piper, D.J.W., 2002. The igneous rocks of Greece: the anatomy of an orogen, Borntraeger, Berlin, 645pp.
- Pokrovsky, O.S., and Schott, J., 2000. Kinetics and mechanisms of forsterite dissolution at 25 oC and pH from 1 to 2. Geochimica et Cosmochimica. Acta 64, 3313-3312.
- Pomonis, P., Tsikouras, B., and Hatzipanagiotou, K., 2005. Geological evolution of the Koziakas ophiolitic complex (western Thessaly, Greece). Ofioliti, 30 (2), 77-86.
- Pomonis, P., Tsikouras, B., and Hatzipanagiotou, K., 2007. Petrogenetic evolution of the Koziakas ophiolite complex (W. Thessaly, Greece). Mineralogy and Petrology, 89, 77111.
- Rassios, A., 1981. Geology and evolution of the Vourinos complex, northern Greece. PhD Thesis, University of California (Davis), 499p.
- Rassios, A., 1991. Internal structure and pseudostratigraphy of the Dramala peridotite massif. Pindos mountains, Greece. Bulletin Geological Society of Greece, 25(1), 293-305.
- Rassios, A., and Konstantopoulou, G., 1993. Emplacement tectonism and the position of chrome ores in the Mega Isoma peridotites, SW Orthis, Greece. Bulletin Geological Society of Greece, 28/2, 463-474.

Rassios, A., and Smith, A.G., 2000. Constraints on the formation and emplacement age of western Greek ophiolites (Vourinos, Pindos and Othris) inferred from deformation structures in peridotites. Geological Society of America, Special Paper 349, 473-483.

- Rassios, A.H.E., and Moores, E.M., 2006. Heterogeneous mantle complex, crustal processes, and obduction kinematics in a unified Pindos-Vourinos ophiolitic slab (northern Greece). Geological Society of London, Special Publ., 260, 237-266.
- Rassios, A., Moores, E.M., and Green, H.W., 1983. Magmatic structure and stratigraphy of the Vourinos ophiolite cumulate zone. Ofioliti, 8(3), 377-410.
- Rassios, A., Grivas, E., and Vacondios, I., 1999. The structural-geochemical-metallogenetic unification of the Pindos and Vourinos ophiolites. Journal of Conference Abstracts. Abs, 4, 407.
- Robertson, A.H.F., 1991. Origin and emplacement of an inferred late Jurassic subduction accretion complex, Euboea, Eastern Greece, Terra Nova, 2, 333-339.
- Robertson, A.H.F., 2002. Overview of the genesis and emplacement of Mesozoic ophiolites in the Eastern Mediterranean Tethyan region. Lithos, 65, 1-67.
- Saccani, E., and Photiades, A., 2004. Mid-ocean ridge and supra-subduction affinities in the Pindos ophiolites (Greece): implications for magma genesis in a forearc setting.Lithos, 73, 229-253.
- Simantov, J., and Bertrand, J., 1987. Major and trace element geochemistry of the central Euboea basaltic rocks (Greece). Possible geotectonic implications. Ofioliti, 12, 201-218.
- Smith, A.G., and Spray, J.G., 1984 A half-ridge transform model for the Hellenic-Dinaric ophiolites. In: Dixon, J.E. & Robertson A.H.F. (Eds), The Geological Evolution of the Eastern Mediterranean, Geological Society, London, Special Publications, 17, 629- 644.
- Smith, A.G., 1993. Tectonic significance of the Hellenic-Dinaric ophiolites. In: Prichard H.M., Alabaster, T., Harris, N.B.W. & Neary, C.R. (Eds): Magmatic Processes and Plate Tectonics, Geological Society, London, Special Publications, 76, 213-243.
- Smith, A.G., Woodcock, N.H., and Naylor, M.A., 1979. The structural evolution of a Mesozoic continental margin, Othris mountains, Greece. Journal of the Geological Society, London, 136, 589-603.
- Smith, A.G., Hynes, A.J., Menzies, M., Nisbet, E.G., Price, I., Welland, M.J., and Ferrire, J.,
  1975. The stratigraphy of the Orthis Mountains, eastern central Greece: a deformed
  Mesozoic continental margin sequence. Eclogae Geologicae Helvetiae., 68, 463-481.
- Stevens R. 1944. Composition of some chromites of the Western hemisphere. American Mineralogist, 29, 1-34.

Streckeisen, A., 1974. Classification and nomenclature of plutonik rocks. Geologische Rundschau, 63(2), 773-786.

- Tarkian, M., Economou-Eliopoulos, M., and Eliopoulos D.G., 1992. Platinum-Group Minerals and Tetraauricupride in Ophiolithic Rocks of Skyros Island, Greece. Mineralogy and Petrology journal, 47, 55-66.
- Tarkian, M., Economou-Eliopoulos, M., and Sabanis, G., 1996. Platinum-group minerals in chromitites from the Pindos ophiolite complex, Greece. Neues Jahrbuch f
  ür Mineralogie Abhandlungen, 4, 145-160.
- Tsikouras, B., and Hatzipanagiotou, K., 1998a. Two alternative solutions for the development of a marginal basin in NE Greece. Ofioliti, 23 (2), 83-92.
- Tsikouras, B., and Hatzipanagiotou, K., 1998b. Petrogenetic evolution of an ophiolite fragment in an ensialic marginal basin, northern Aegean (Samothraki Island, Greece). European Journal of Mineralogy, 10 (3), 551-567.
- Tsirambides, A., and Filippidis, A., 2012a. Greece seeks mineral lifeboat. Industrial Minerals, 532 (Jan.), 38-45.
- Tsirambides, A., and Filippidis, A., 2012b. Exploration key to growing Greek industry. Industrial Minerals, 533 (Feb.), 44-47.
- Tsirambides, A., and Filippidis, A., 2012c. Energy mineral resources of Greece. Journal of Environmental Science and Engineering, B1, 709-719.
- Tsirambides, A., and Filippidis, A., 2012d. Metallic mineral resources of Greece. Central European Journal of Geosciences, 4(4), 641-650.
- Taylor, B., and Natland, J., 1995. Active Margins and Marginal Basins of the Western Pacific. Geophysical Monograph. Union, 88: 175-197.
- Thayer, T.P., 1963. Flow layering in Alpine peridotite gabbro complexes. Mineralogical Society of America, Special Paper, 1, 55-61.
- Tsoupas, G., and Economou-Eliopoulos, M., 2005. Extremely abundant platinum-group minerals in chromitites hosted in the Veria ophiolite complex, northern Greece. In: Tormanen, T.O. and Alapieti, T.T. (eds.), Proc. 10<sup>th</sup> Intern. platinum symp. Oulu, Finland, 592-595.
- Tsoupas, G., and Economou-Eliopoulos, M., 2008. High PGE contents and extremely abundant PGE-minerals hosted in chromitites from the Veria ohpiolite complex, Northern Greece. Ore Geology Reviews, 33, 3-19.
- Tzamos, E., Filippidis, A., Rassios, A., Grieco, G., Michailidis, K., Koroneos, A., Stamoulis,K., Pedrotti, M., and Gamaletsos, P.N., 2016a. Major and minor element geochemistry

of chromite from the Xerolivado-Skoumtsa mine, Southern Vourinos: Implications for chrome ore exploration. Journal of Geochemical Exploration, 165, 81-93.

- Tzamos, E., Filippidis, A., Michailidis, K., Koroneos, A., Rassios, A., Grieco, G., Pedrotti, M., and Stamoulis K., 2016b. Mineral chemistry and formation of awaruite and heazlewoodite in the Xerolivado chrome mine, Vourinos, Greece. Bulletin of the Geological Society of Greece, 48.
- Van Herk, J., Pietersen, H.S., and Schuiling, R.D., 1989. Neutralization of industrial waste acid with olive. The dissolution of forsterite olivine at 40-10 °C. Chemical Geology, 76, 341-352.
- Vergely, P., 1976. Chevauchement vers l'Ouest et retrocharriage vers l'Est des ophiolites: Deux phases tectoniques au cours du Jurassique superieur-Eocretacé dans les Hellenides internes. Société Géologique de France Bulletin, 18, 231-244.
- Vergely, P., 1977 Ophiolites et phases tectoniques superposes dans les Hellenides.- 6th Colloquium on the Geology of the Aegean Region, Athens 1977, 12931302.
- Wicks, F.J., and Plant, A.G., 1979. Electron microprobe and X-ray microbeam studies of serpentine textures. The Canadian Mineralogist, 17, 785-830.
- Zachariadis, P., 2007. Ophiolites of the eastern Vardar zone. PhD-thesis, University of Mainz, 131 p.
- Zimmerman, J., 1972. Emplacement of the Vourinos ophiolite complex, Northern Greece.Memoir of the Geological Society of America, 132, 225-239.

#### 6.2 Ελληνική Βιβλιογραφία

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- Βακόνδιος, Ι., 1997. Μελέτη της μεταλλοφορίας χρωμίτη της συνδεδεμένης με οφιόλιθους τύπου Ανατολικής και Δυτικής Μεσογείου. Οι χρωμίτες της Τήνου και των Γερανιών. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 140 σελ.
- Δρακούλης, Α., Καντηράνης, Ν., Φιλιππίδης, Α., και Στεργίου, Α., 2005. Δεσμευτική ικανότητα πλούσιων σε άμορφες φάσεις βιομηχανικών υλικών της Νήσου Μήλου. 2° Συνέδριο Επιστημών Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας της Ε.Γ.Ε., Θεσσαλονίκη, 7-9/10/2005, Πρακτικά, 55-63.
- Καντηράνης, Ν., Στεργίου, Α., Φιλιππίδης, Α., και Δρακούλης, Α., 2004. Υπολογισμός του ποσοστού του αμόρφου υλικού με τη χρήση περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-Χ. Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, 36(1), 446-453.

Καρίπη, Σ., 2004. Οι οφιολιθικές εμφανίσεις της Οίτης και του Καλλίδρομου: γεωλογική με-

λέτη – πετρογενετική εξέλιξη – γεωτεκτονική ερμηνεία. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 329 σελ.

Καψιώτης, Α., 2008. Κοιτασματογένεση πλατινοειδών ορυκτών και χρωμιτικών συνδεόμενων με την πετρογενετική εξέλιξη των οφιολιθικών συμπλεγμάτων Βούρινου και Πίνδου. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 718 σελ.

- Κωνσταντοπούλου, Π.Γ., 1990. Κατανομή των στοιχείων της ομάδας του λευκόχρυσου (PGE) και του χρυσού σε χρωμιτικά μεταλλεύματα και πετρώματα του οφιολιθικού συμπλέγματος του Βούρινου. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 262 σελ.
- Πομώνης, Π., 2003. Οι οφιόλιθοι της οροσειράς του Κόζιακα. Γεωλογική μελέτη Πετρογενετική εξέλιξη – Γεωτεκτονική ερμηνεία. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 328 σελ.
- Ρηγόπουλος, Ι., 2009. Συσχετισμός Ορυκτοπετρογραφικών και Φυσικομηχανικών Ιδιοτήτων των Οφιολιθικών Πετρωμάτων Πίνδου και Βούρινου και Εκτίμηση της καταλληλότητας τους ως Αδρανών Υλικών σε Κατασκευαστικές – Βιομηχανικές Εφαρμογές. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 563 σελ.
- Τζάμος, Ε., 2016. Ορυκτολογία, Πετρολογία και Κοιτασματολογία οφειολίθων Ξερολιβάδου, Βούρινου της Δυτικής Μακεδονίας. Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 293 σελ.
- Τσικούρας, Β., 1992. Οι οφιόλιθοι της νήσου Σαμοθράκης. Διερεύνηση των γεωλογικών, πετρολογικών και γεωχημικών χαρακτηριστικών των οφιολίθων και των γειτονικών τους εμφανίσεων. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 435 σελ.
- Τσιραμπίδης, Α. και Φιλιππίδης, Α., 2013. Ορυκτοί Πόροι Ελλάδος: Αποθέματα και Αξία. Τμήμα Γεωλογίας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 46 σελ.
- Τσώλη-Καταγά, Π., και Παπούλης, Δ., 2011. ΡΡ-Πανεπιστημιακές παραδόσεις. Πανεπιστήμιο Πατρών.





# ПАРАРТНМА

# Πίνακες Ορυκτοχημικών Αναλύσεων



|                                |                                          |                    |                                                     | , , ,              | , , ,                    |
|--------------------------------|------------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------------------|--------------------|--------------------------|
| Πίνακας Γ Χημικές αναλήσεις    | $0\lambda 1B(y) \psi \tau 0) \psi \pi 0$ | μελέτη γαοτσβου    | $\alpha v i \tau n B \alpha u \alpha v \alpha u (1$ | κοα, κάτω από το ό | οιο ανιγνευσιμότητας)    |
| Thrundy I. Miphiney arandoolig | 010101 100 010                           | here in fup to poo |                                                     |                    | pio uvi įveooipo intas). |

| Ορυκτό            |        |        |        |        | Ολιβίν          | νης           |        |        |        |        |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|-----------------|---------------|--------|--------|--------|--------|
| Δείγμα            | 520_2  | 520_2  | 520_2  | 520    | 520             | 520           | 520    | 530Σ2  | 550    | 550    |
| Ανάλυση           | 1      | 2      | 3      | 1      | 2               | 3             | 4      | 1      | 1      | 2      |
| SiO <sub>2</sub>  | 42,23  | 42,42  | 42,34  | 42,35  | 42,41           | 42,42         | 42,32  | 42,02  | 42,36  | 41,92  |
| TiO <sub>2</sub>  | κοα    | κοα    | κοα    | 0,05   | 0,04            | 0,01          | 0,13   | 0,06   | κοα    | 0,04   |
| $Al_2O_3$         | 0,1    | 0,1    | κοα    | κοα    | Κοα             | 0,04          | 0,02   | 0,07   | κοα    | κοα    |
| FeO <sup>t</sup>  | 5,81   | 5,34   | 5,33   | 5,7    | 5,96            | 5,21          | 5,42   | 6,33   | 6,25   | 7,21   |
| MnO               | 0,11   | 0,14   | κοα    | 0,14   | Κοα             | 0,22          | 0,05   | 0,05   | 0,06   | 0,2    |
| MgO               | 51,65  | 51,74  | 52,17  | 51,59  | 51,58           | 51,67         | 51,96  | 50,87  | 51,26  | 50,63  |
| CaO               | κοα    | κοα    | κοα    | 0,03   | Κοα             | κοα           | κοα    | κοα    | κοα    | 0,06   |
| $Cr_2O_3$         | 0,04   | 0,03   | 0,05   | 0,04   | Κοα             | 0,15          | κοα    | 0,01   | 0,04   | κοα    |
| NiO               | 0,21   | 0,42   | 0,4    | 0,15   | 0,22            | 0,41          | 0,34   | 0,31   | 0,26   | 0,4    |
| Na <sub>2</sub> O | 0,04   | κοα    | κοα    | κοα    | Κοα             | κοα           | κοα    | κοα    | κοα    | κοα    |
| K <sub>2</sub> O  | κοα    | κοα    | 0,1    | 0,06   | Κοα             | κοα           | κοα    | κοα    | κοα    | κοα    |
| Σύνολο            | 100,19 | 100,19 | 100,39 | 100,11 | 100,21          | 100,13        | 100,24 | 99,72  | 100,23 | 100,46 |
|                   |        |        |        | A      | οιθμός ιόντων μ | ιε βάση 4 (O) |        |        |        |        |
| Si                | 1,0125 | 1,0155 | 1,0121 | 1,0156 | 1,0163          | 1,0161        | 1,0126 | 1,0145 | 1,0167 | 1,0104 |
|                   | 1      |        |        |        |                 |               |        |        |        |        |
| Ti                | -      | -      | -      | 0,009  | 0,0007          | 0,0002        | 0,0023 | 0,0011 | -      | 0,0007 |
| Al                | 0,0028 | 0,0028 | -      | -      | -               | 0,0011        | 0,0006 | 0,002  | -      | -      |
| Cr                | 0,0008 | 0,0006 | 0,0009 | 0,008  | -               | 0,0028        | -      | 0,0002 | 0,0008 | -      |
| Fe <sup>2+</sup>  | 0,1165 | 0,1069 | 0,1065 | 0,1143 | 0,1194          | 0,1044        | 0,1085 | 0,1278 | 0,1254 | 0,1453 |
| Mn                | 0,0022 | 0,0028 | -      | 0,0028 | -               | 0,0045        | 0,001  | 0,001  | 0,0012 | 0,0041 |
| Ni                | 0,0041 | 0,0081 | 0,0077 | 0,0029 | 0,0042          | 0,0079        | 0,0065 | 0,006  | 0,005  | 0,0078 |
| Mg                | 1,8458 | 1,8461 | 1,8587 | 1,8441 | 1,8423          | 1,8448        | 1,8532 | 1,8306 | 1,8338 | 1,819  |
| Ca                | -      | -      | -      | 0,0008 | -               | -             | -      | -      | -      | 0,0015 |
| Na                | 0,0019 | -      | -      | -      | -               | -             | -      | -      | -      | -      |
| Κ                 | -      | -      | 0,003  | 0,0018 | -               | -             | -      | -      | -      | -      |
|                   | 1,9741 | 1,9673 | 1,9768 | 1,9684 | 1,9666          | 1,9657        | 1,9721 | 1,9687 | 1,9662 | 1,9784 |
| Fo                | 94,1   | 94,5   | 94,6   | 94,2   | 93,9            | 94,6          | 94,5   | 93,5   | 93,6   | 92,6   |

κοα: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας (0,01%)



Πίνακας 2. Χημικές αναλύσεις ορθοπυρόξενων του υπό μελέτη χαρτσβουργίτη Βούρινου (κοα: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας).

| Ορυκτό               |        |        |        |        |        |            | Ορθοπι     | ρόξενος    |            |        |        |        |        |        |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|------------|------------|------------|------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Δείγμα               | 520_2  | 520_2  | 520_2  | 520_2  | 520    | 520        | 520        | 520        | 520        | 520    | 520    | 530Σ2  | 550    | 550    |
| Ανάλυση              | 1      | 2      | 3      | 4      | 1      | 2          | 3          | 4          | 5          | 6      | 7      | 1      | 1      | 2      |
| $SiO_2$              | 58,46  | 58,56  | 58,24  | 58,55  | 58,75  | 58,74      | 58,39      | 58,8       | 58,67      | 58,63  | 58,28  | 57,85  | 58,09  | 58,56  |
| $TiO_2$              | 0,07   | 0,1    | κοα    | κοα    | κοα    | κοα        | 0,07       | κοα        | κοα        | 0,03   | κοα    | κοα    | κοα    | κοα    |
| $Al_2O_3$            | 0,91   | 1,02   | 0,88   | 0,9    | 0,64   | 0,59       | 0,85       | 0,63       | 0,96       | 0,34   | 0,85   | 1,12   | 1,52   | 1,33   |
| $Cr_2O_3$            | 0,08   | 0,18   | 0,22   | 0,13   | 0,15   | 0,02       | 0,35       | 0,19       | 0,17       | 0,07   | 0,4    | 0,46   | 0,45   | 0,22   |
| FeO <sub>total</sub> | 3,86   | 3,84   | 4      | 4,05   | 4,37   | 4,14       | 3,69       | 3,75       | 3,73       | 3,61   | 3,85   | 4,61   | 3,87   | 4,49   |
| MnO                  | 0,04   | κοα    | 0,12   | 0,21   | 0,03   | 0,12       | 0,09       | κοα        | 0,17       | κοα    | κοα    | 0,19   | 0,29   | 0,17   |
| NiO                  | 0,22   | 0,19   | κοα    | 0,17   | κοα    | 0,2        | 0,09       | 0,05       | κοα        | 0,07   | 0,03   | 0,13   | 0,08   | 0,02   |
| MgO                  | 36,2   | 35,99  | 36,39  | 35,79  | 36,01  | 35,92      | 35,89      | 36,39      | 36,18      | 37,11  | 36,31  | 34,4   | 35,32  | 34,91  |
| CaO                  | 0,31   | 0,32   | 0,38   | 0,46   | 0,11   | 0,31       | 0,44       | 0,42       | 0,46       | 0,23   | 0,52   | 1,31   | 0,63   | 0,41   |
| Na <sub>2</sub> O    | κοα    | κοα    | κοα    | κοα    | κοα    | κοα        | 0,09       | κοα        | κοα        | κοα    | κοα    | 0,1    | κοα    | 0,32   |
| $K_2O$               | κοα    | κοα    | κοα    | κοα    | κοα    | 0,1        | 0,06       | κοα        | κοα        | 0,03   | κοα    | κοα    | κοα    | κοα    |
| Σύνολο               | 100,15 | 100,2  | 100,23 | 100,26 | 100,06 | 100,14     | 100,01     | 100,23     | 100,34     | 100,12 | 100,24 | 100,17 | 100,25 | 100,43 |
|                      |        |        |        |        | A      | Αριθμός κα | τιόντων με | βάση 6 άτο | μα οξυγόνο | υ      |        |        |        |        |
| Si                   | 1,9878 | 1,9892 | 1,9811 | 1,9917 | 1,9997 | 2,0002     | 1,9891     | 1,9954     | 1,9897     | 1,9915 | 1,9817 | 1,9821 | 1,9773 | 1,9915 |
| Al                   | 0,0122 | 0,0108 | 0,0189 | 0,0083 | 0,0003 | -          | 0,0109     | 0,0046     | 0,0103     | 0,0085 | 0,0183 | 0,0179 | 0,0227 | 0,0085 |
|                      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2          | 2          | 2          | 2          | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      |
| Al                   | 0,0243 | 0,03   | 0,0164 | 0,0278 | 0,0254 | 0,0237     | 0,0232     | 0,0206     | 0,0281     | 0,0051 | 0,0158 | 0,0273 | 0,0383 | 0,0448 |
| Ti                   | 0,0018 | 0,0026 | -      | -      | -      | -          | 0,0018     | -          | -          | 0,0008 | -      | -      | -      | -      |
| Cr                   | 0,0022 | 0,0048 | 0,0059 | 0,0035 | 0,004  | 0,0005     | 0,0094     | 0,0051     | 0,0046     | 0,0019 | 0,0108 | 0,0125 | 0,0121 | 0,0059 |
| Fe <sup>2+</sup>     | 0,1098 | 0,1091 | 0,1138 | 0,1152 | 0,1244 | 0,1179     | 0,1051     | 0,1064     | 0,1058     | 0,1025 | 0,1095 | 0,1321 | 0,1102 | 0,1277 |
| Mn                   | 0,0012 | -      | 0,0035 | 0,0061 | 0,0009 | 0,0035     | 0,0026     | -          | 0,0049     | -      | -      | 0,0055 | 0,0084 | 0,0049 |
| Ni                   | 0,006  | 0,0052 | -      | 0,0047 | -      | 0,0055     | 0,0025     | 0,0014     | -          | 0,0019 | 0,0008 | 0,0036 | 0,0022 | 0,0005 |
| Mg                   | 1,8347 | 1,8222 | 1,845  | 1,8146 | 1,8269 | 1,8231     | 1,8223     | 1,8407     | 1,8288     | 1,8788 | 1,8402 | 1,7567 | 1,792  | 1,7695 |
| Ca                   | 0,0113 | 0,0116 | 0,0138 | 0,0168 | 0,004  | 0,0113     | 0,0161     | 0,0153     | 0,0167     | 0,0084 | 0,0189 | 0,0481 | 0,023  | 0,0149 |
| Na                   | -      | -      | -      | -      | -      | -          | 0,0059     | -          | -          | -      | -      | 0,0066 | -      | 0,0211 |
| K                    | -      | -      | -      | -      | -      | 0,0043     | 0,0026     | -          | -          | 0,0013 | -      | -      | -      | -      |
|                      | 1,9913 | 1,9855 | 1,9984 | 1,9887 | 1,9856 | 1,9898     | 1,9915     | 1,9894     | 1,9889     | 2,0007 | 1,996  | 1,9924 | 1,9862 | 1,9893 |
| Wo                   | 0,6    | 0,6    | 0,7    | 0,9    | 0,2    | 0,6        | 0,8        | 0,78       | 0,85       | 0,42   | 0,96   | 2,48   | 1,19   | 0,78   |
| En                   | 5,7    | 5,6    | 5,9    | 6,2    | 6,4    | 6,2        | 5,5        | 5,42       | 5,66       | 5,15   | 5,56   | 7,08   | 6,13   | 6,92   |
| Fs                   | 93,8   | 93,8   | 93,4   | 92,9   | 93,4   | 93,2       | 93,6       | 93,80      | 93,49      | 94,43  | 93,48  | 90,44  | 92,68  | 92,31  |

κοα: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας (0,01%)



| Ορυκτό                      |                                   | K                        | λινοπυρόξενος    |        |        |
|-----------------------------|-----------------------------------|--------------------------|------------------|--------|--------|
| Δείγμα                      | 520_2                             | 530Σ2                    | 550              | 550    | 550    |
| Ανάλυση                     | 1                                 | 1                        | 1                | 2      | 3      |
| SiO <sub>2</sub>            | 56,6                              | 56,34                    | 56,27            | 55,89  | 56,39  |
| TiO <sub>2</sub>            | 0,04                              | 0,07                     | 0,03             | 0,29   | 0,13   |
| $Al_2O_3$                   | 0,74                              | 0,9                      | 1,29             | 1,54   | 1,02   |
| $Cr_2O_3$                   | 0,51                              | 0,46                     | 0,37             | 0,29   | 0,39   |
| <b>FeO</b> <sub>total</sub> | 1,37                              | 1,45                     | 1,49             | 1,44   | 1,21   |
| MnO                         | 0,09                              | 0,03                     | 0,09             | 0,08   | 0,19   |
| NiO                         | 0,11                              | 0,31                     | 0,13             | 0,01   | 0,03   |
| MgO                         | 19,45                             | 19,34                    | 18,9             | 18,03  | 18,43  |
| CaO                         | 20,73                             | 21,1                     | 21,43            | 22,48  | 22,04  |
| Na <sub>2</sub> O           | 0,36                              | κοα                      | 0,01             | κοα    | 0,1    |
| K <sub>2</sub> O            | 0,01                              | 0,02                     | Κοα              | 0,04   | 0,08   |
| Σύνολο                      | 100,01                            | 100,02                   | 100,01           | 100,09 | 100,01 |
|                             | Α                                 | ριθμός κατιόντων με βάση | 6 άτομα οξυγόνου |        |        |
| Si                          | 2,021                             | 2,0139                   | 2,0112           | 2,0015 | 2,0179 |
| Al                          | -                                 | -                        | -                | -      | -      |
|                             | 2,021                             | 2,0139                   | 2,0112           | 2,0015 | 2,0179 |
| Al                          | 0,0311                            | 0,0379                   | 0,0543           | 0,065  | 0,043  |
| Ti                          | 0,0011                            | 0,0019                   | 0,0008           | 0,0078 | 0,0035 |
| Cr                          | 0,0144                            | 0,013                    | 0,0105           | 0,0082 | 0,011  |
| Fe <sup>2+</sup>            | 0,0409                            | 0,0433                   | 0,0445           | 0,0431 | 0,0362 |
| Mn                          | 0,0027                            | 0,0009                   | 0,0027           | 0,0024 | 0,0058 |
| Ni                          | 0,0032                            | 0,0089                   | 0,0037           | 0,0003 | 0,0009 |
| Mg                          | 1,0351                            | 1,0304                   | 1,0069           | 0,9624 | 0,983  |
| Ca                          | 0,793                             | 0,8081                   | 0,8206           | 0,8625 | 0,845  |
| Na                          | 0,0249                            | _                        | 0,0007           | -      | 0,0069 |
| Κ                           | 0,0005                            | 0,0009                   | -                | 0,0018 | 0,0037 |
|                             | 1,947                             | 1,9453                   | 1,9447           | 1,9536 | 1,939  |
| Wo                          | 42,37                             | 42,92                    | 43,77            | 46,11  | 45,19  |
| En                          | 2,33                              | 2,35                     | 2,52             | 2,43   | 2,25   |
| Fs                          | 55,30                             | 54,73                    | 53,71            | 51,45  | 52,57  |
| κοα: κάτω από               | ο το όριο ανιχνευσιμότητας (0,01% | )                        |                  |        |        |



|              |           |                    |                                                   | C. T. F. 1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                               |                                         |                  |         |                       |      |
|--------------|-----------|--------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------|---------|-----------------------|------|
| $\pi'$       | 4 37      | · ^ ·              | <u> </u>                                          | / //                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 0 /                                           | D /                                     | / / /            | ,       | ,                     | ```  |
| 1111012012   | •/I ¥muuu | ccc and $hhat c1/$ | $\sim \sigma \pi W c \lambda \lambda (0) U \pi 0$ | $1 1 \pi 0 1 c c \tau n$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | MODIA CHANNEL                                 | BODOWON                                 | 11200120070 0000 | TO 0010 | 00/110/01/01/07111/07 | maal |
| 1111/17/6/17 | 4 AIIIII  |                    |                                                   | 1 11/11 112/2211                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | <b>• • • • • • • • • • • • • • • • • • • </b> | ••••••••••••••••••••••••••••••••••••••• |                  |         | 177197211011101       |      |
| TTO WILLOW   |           |                    |                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 1 Aup to poop it                              | Dooptiou                                | 11000.10000 0000 |         | 0.10,1000000000       |      |
|              |           | 2                  |                                                   | and the second s |                                               |                                         | X                |         |                       |      |

| Ορυκτό           |         |         |         |                | Χρωμίτης       |         |         |         |         |
|------------------|---------|---------|---------|----------------|----------------|---------|---------|---------|---------|
| Δείγμα           | 520_2   | 520_2   | 520     | 520            | 530Σ2          | 530Σ2   | 530Σ2   | 550     | 550     |
| Ανάλυση          | 1       | 2       | 1       | 2              | 1              | 2       | 3       | 1       | 2       |
| SiO <sub>2</sub> | 0,31    | 0,13    | 0,19    | 0,11           | 0,28           | 0,24    | 0,2     | 0,29    | 0,23    |
| TiO <sub>2</sub> | κοα     | 0,09    | 0,15    | 0,25           | κοα            | 0,1     | 0,08    | κοα     | κοα     |
| $Al_2O_3$        | 21,36   | 20,53   | 21,2    | 17,9           | 24,07          | 18,57   | 19,59   | 25,23   | 27,26   |
| $Cr_2O_3$        | 47,69   | 47,66   | 47,57   | 51,84          | 43,66          | 51,32   | 50,08   | 43,57   | 41,56   |
| $Fe_2O_3$        | 3,24    | 4,13    | 1,48    | 1,17           | 1,9            | 1,94    | 1,25    | 2,68    | 2,21    |
| FeO              | 11,99   | 12,08   | 16,81   | 17,22          | 18,77          | 14,65   | 15,11   | 12,86   | 12,96   |
| MnO              | 0,26    | 0,09    | κοα     | 0,31           | 0,48           | 0,06    | 0,09    | 0,31    | 0,13    |
| NiO              | 0,17    | 0,29    | 0,14    | 0,18           | κοα            | 0,25    | 0,18    | 0,1     | 0,1     |
| MgO              | 14,72   | 14,7    | 11,86   | 11,13          | 10,7           | 12,85   | 12,6    | 14,59   | 14,91   |
| ZnO              | 0,35    | 0,04    | κοα     | κοα            | 0,09           | 0,19    | 0,09    | 0,34    | κοα     |
| CaO              | 0,07    | 0,13    | κοα     | 0,08           | 0,04           | 0,15    | 0,1     | κοα     | 0,07    |
| Σύν.             | 100,16  | 99,87   | 99,4    | 100,19         | 99,99          | 100,32  | 99,37   | 99,97   | 99,43   |
|                  |         |         |         | Αριθμός ιόντων | με βάση 32 (Ο) |         |         |         |         |
| Si               | 0,0756  | 0,0319  | 0,0475  | 0,0278         | 0,0694         | 0,0598  | 0,0501  | 0,0698  | 0,055   |
| Ti               | -       | 0,0166  | 0,0282  | 0,0476         | -              | 0,0187  | 0,0151  | -       | -       |
| Al               | 6,1381  | 5,9398  | 6,2461  | 5,3362         | 7,0269         | 5,452   | 5,7831  | 7,1563  | 7,6866  |
| Cr               | 9,1916  | 9,2485  | 9,4003  | 10,3651        | 8,5489         | 10,1057 | 9,9158  | 8,2888  | 7,8599  |
| Fe <sup>3+</sup> | 0,5945  | 0,7629  | 0,2784  | 0,2227         | 0,3542         | 0,3637  | 0,2356  | 0,4854  | 0,3979  |
|                  | 15,9998 | 15,9997 | 16,0005 | 15,9994        | 15,9994        | 15,9999 | 15,9997 | 16,0003 | 15,9994 |
| Fe <sup>2+</sup> | 2,4447  | 2,4799  | 3,5141  | 3,6424         | 3,8881         | 3,0519  | 3,165   | 2,5882  | 2,5929  |
| Mn               | 0,0537  | 0,0187  | -       | 0,0664         | 0,1007         | 0,0127  | 0,0191  | 0,0632  | 0,0263  |
| Ni               | 0,0333  | 0,0573  | 0,0282  | 0,0366         | -              | 0,0501  | 0,0363  | 0,0194  | 0,0192  |
| Mg               | 5,3495  | 5,3787  | 4,4191  | 4,1961         | 3,9505         | 4,7712  | 4,7041  | 5,2336  | 5,3169  |
| Zn               | 0,063   | 0,0072  | -       | -              | 0,0165         | 0,0349  | 0,0166  | 0,0604  | -       |
| Ca               | 0,0183  | 0,0342  | -       | 0,0217         | 0,0106         | 0,04    | 0,0268  | -       | 0,0179  |
|                  | 7,9625  | 7,976   | 7,9614  | 7,9632         | 7,9664         | 7,9608  | 7,9679  | 7,9648  | 7,9732  |
| Cr#              | 140,90  | 140,47  | 147,08  | 162,75         | 133,16         | 157,22  | 155,67  | 128,02  | 122,19  |
| Mg#              | 41,70   | 42,27   | 35,06   | 32,89          | 30,97          | 37,33   | 37,02   | 40,94   | 42,06   |

κοα: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας (0,01%)



Πίνακας 5. Χημικές αναλύσεις του σερπεντίνη του υπό μελέτη χαρτσβουργίτη Βούρινου (\* Estimated by

difference, κοα: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας (0,01%).

| Ορυκτό            |           | Σερπεντίνη           | S         |        |
|-------------------|-----------|----------------------|-----------|--------|
| Δείγμα            | 520_2     | 520_2                | 520       | 530Σ2  |
| Ανάλυση           | 1         | 2                    | 1         | 1      |
| SiO <sub>2</sub>  | 35,73     | 38,36                | 39,94     | 40,02  |
| TiO <sub>2</sub>  | κοα       | 0,05                 | κοα       | κοα    |
| $Al_2O_3$         | 0,06      | 0,5                  | 0,15      | 0,1    |
| $Cr_2O_3$         | 0,12      | 0,3                  | κοα       | κοα    |
| $Fe_2O_3$         | 7,51      | 3,48                 | 3,14      | 2,99   |
| FeO               | 2         | 5,32                 | 2,57      | 3,44   |
| MnO               | 0,05      | 0,24                 | 0,21      | 0,05   |
| NiO               | 0,26      | 0,17                 | 0,06      | 0,09   |
| MgO               | 41,26     | 38                   | 40,44     | 39,69  |
| CaO               | 0,02      | 0,09                 | 0,03      | 0,09   |
| Na <sub>2</sub> O | κοα       | κοα                  | κοα       | κοα    |
| K <sub>2</sub> O  | κοα       | 0,08                 | 0,04      | 0,08   |
| $H_2O*$           | 12,99     | 13,41                | 13,42     | 13,45  |
| Σύνολο            | 100       | 100                  | 100       | 100    |
|                   | Αριθμός ι | όντων με βάση 9 άτομ | ια (O,OH) |        |
| Si                | 1,7201    | 1,8338               | 1,8804    | 1,8882 |
| Ti                | -         | 0,0018               | -         | -      |
| Al                | 0,0034    | 0,0282               | 0,0083    | 0,0056 |
| Cr                | 0,0046    | 0,0113               | -         | -      |
| Fe <sup>3+</sup>  | 0,2721    | 0,1252               | 0,1112    | 0,1062 |
|                   | 2,0002    | 2,0003               | 1,9999    | 2      |
| Fe <sup>2+</sup>  | 0,0805    | 0,2127               | 0,1012    | 0,1357 |
| Mn                | 0,002     | 0,0097               | 0,0084    | 0,0036 |
| Ni                | 0,0101    | 0,0065               | 0,0023    | 0,0019 |
| Mg                | 2,9605    | 2,7077               | 2,8379    | 2,7912 |
| Ca                | 0,001     | 0,0046               | 0,0015    | 0,0045 |
| Na                | -         | -                    | -         | -      |
| Κ                 | -         | 0,0049               | 0,0024    | 0,0048 |
|                   | 3,0541    | 2,9461               | 2,9537    | 2,9417 |
| OH*               | 4,1713    | 4,2762               | 4,2146    | 4,2331 |