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

ΣΤΕΦΑΝΟΣ Ν. ΖΑΪΜΗΣ

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ ΣΕ ΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΠΑΛΑΙΟΥ ΤΕΛΜΑΤΟΣ ΣΤΗ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΟΛΥΜΠΙΑΔΟΣ, ΒΑ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2013

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ΣΤΕΦΑΝΟΣ Ν. ΖΑΪΜΗΣ
Γεωλόγος

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ ΣΕ ΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΠΑΛΑΙΟΥ ΤΕΛΜΑΤΟΣ ΣΤΗ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΟΛΥΜΠΙΑΔΟΣ, ΒΑ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ

Mineralogical and geochemical investigation at reclamation sites of old tailings disposal area at Olympias mining district, NE Chalkidiki

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων Καθηγητής

Καθηγητής Μιχαήλ Βαβελίδης

Συμβουλευτική Επιτροπή

Καθηγητής Δημήτριος Αλιφραγκής
Λέκτορας Βασίλειος Μέλφος

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή 1
1.1. Πρόλογος - Σκοπός της εργασίας 1
1.2. Ευχαριστίες 1
1.3. Γενικές απόψεις για τις αποθέσεις τελμάτων 3
2. Μεθοδολογία 9
2.1 Δειγματοληψία 9
2.2. Προετοιμασία δειγμάτων 15
2.3. Κοκκομετρικές αναλύσεις 15
2.3.1. Δονούμενα κόσκινα 16
2.3.2. Μέθοδος του υδρομέτρου 17
2.3.3. Ακτινογραφική κοκκομετρία «Laser Particle Size Analysis» 17
2.3.4. Διαχωρισμός κλάσματος μεγέθους αργίλου 18
2.4. Ορυκτολογία 18
2.5. Γεωχημεία 19
3. Η μεταλλευτική ιστορία στη ΒΑ Χαλκιδική από την Αρχαϊκή περίοδο έως σήμερα 20
3.1. Η μεταλλευτική δραστηριότητα στη ΒΑ Χαλκιδική από τον 6^{ο} έως το 2^{ο} αιώνα π.Χ. 21
3.2. Ρωμαϊκή περίοδος (146 π.Χ. - 330 μ.Χ.) 22
3.3 Βυζαντινή περίοδος (330 - 1453) 22
3.4. Οθωμανική περίοδος (1453 - 1821) 23
3.5. Η ιστορία των μεταλλείων στη Σύγχρονη Ελλάδα (1821 - σήμερα) 26
3.5.1. «Γάλλο-Οθωμανική Α.Ε. Μεταλλεία Κασσάνδρας» (1893 – 1908) 26
3.5.2. Ανώνυμη Ελληνική Εταιρεία Χημικών Προϊόντων & Λιπασμάτων (ΑΕΕΧΠ&Λ) (1927 – 1991) 26
3.5.3 TVX Hellas A.E. (1995 – 2002) 27
3.5.4 Ελληνικός Χρυσός Α.Ε. (2004 - σήμερα) 27
4. Γεωλογία της περιοχής 27
4.1. Λιθοστρωματογραφία 27
4.2. Τριτογενής μαγματισμός 31
4.2.1. Γρανοδιορίτης Στρατωνίου 31
4.2.2. Πορφυριτικά πετρώματα Φυσόκας 32
4.2.3 Ανδεσιτικές – πορφυριτικές φλέβες Στρατωνίου 33
5. Τύποι μεταλλοφορίας στην περιοχή Ολυμπιάδας - Στρατωνίου 33
6. Συνοπτική γεωγραφία και κλιματικά στοιχεία της περιοχής της Ολυμπιάδας 38
7. Στοιχεία οικονομικής γεωλογίας 39
7.1. Στρατώνι 39
7.2. Ολυμπιάδα 40
8. Αποθέσεις τελμάτων στην Ολυμπιάδα 42

9. Στρωματογραφία - παρατηρήσεις υπαίθρου στα μεταλλευτικά τέλματα....46
10. Κοκκομετρία....52
10.1. Γενικά....52
10.2. Στατιστική και ιστολογική μελέτη....55
10.3. Συζήτηση επί των κοκκομετρικών δεδομένων....69
11. Ορυκτολογική σύσταση των αποθέσεων του παλαιού τέλματος Ολυμπιάδας....74
11.1. Σουλφίδια....77
11.1.1. Σιδηροπυρίτης....77
11.1.2 Αρσενοπυρίτης....78
11.1.3 Σφαλερίτης....82
11.1.4. Χαλκοπυρίτης....86
11.1.5. Γαληνίτης....86
11.2. Θειικά άλατα....89
11.2.1. Γιαροσίτης....89
11.2.2. Γύψος....89
11.2.3. Σιδηροεξαϋδρίτης....90
11.2.4. Εξαϋδρίτης....94
11.2.5. Αλοτριχίτης....95
11.3. Οξείδια-υδροξείδια του σιδήρου....96
11.3.1. Γκαιτίτης....96
11.3.2 Μαγνητίτης....97
11.3.3. Αιματίτης....97
11.4. Οξείδια-υδροξείδια του μαγγανίου....97
11.4.1 Ενσουτίτης....100
11.4.2 Οξείδια-υδροξείδια μαγγανίου πλούσια σε Zn, Pb, Fe, Sb και As....101
11.5. Πυριτικά....105
11.5.1. Χαλαζίας....105
11.5.2. Άστριοι....106
11.5.3. Καολίνης....107
11.5.4. Μαρμαρυγίες....107
11.5.5. Αμφίβολοι....108
11.6. Ανθρακικά....108
11.6.1. Ασβεστίτης....108
11.6.2. Δολομίτης....108
11.6.3. Ροδοχρωσίτης....108
11.7. Ορυκτολογική σύσταση κόκκων μεγέθους κάτω από 2 μm....109
12. Γεωχημικά χαρακτηριστικά των αποθέσεων τελμάτων....109

13. Συζήτηση επί των ορυκτολογικών και γεωχημικών δεδομένων 115
ΣΥΝΟΠΤΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 126
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 129
ΠΕΡΙΛΗΨΗ 136
SUMMARY 137
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι 138
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ 147

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

1. Εισαγωγή

1.1. Πρόλογος - Σκοπός της εργασίας

Με την παρούσα εργασία γίνεται προσπάθεια να ερμηνευτούν τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των αποθέσεων του παλαιού τέλματος στη μεταλλευτική περιοχή της Ολυμπιάδας Χαλκιδικής μέσα από μια μελέτη με εφαρμογή των αρχών ορυκτολογίας, γεωχημείας και ιζηματολογίας. Οι αποθέσεις αυτές αποτελούν τα μεταλλευτικά απορρίμματα της εκμετάλλευσης του κοιτάσματος Pb-Zn-Au-Ag της Ολυμπιάδας και συνιστούν τις αποθέσεις που έχουν καθιζάνει από την παλαιά τεχνητή λίμνη τέλματος που είχε δημιουργηθεί για να δέχεται τα υλικά αυτά.

Σκοπός της μελέτης αυτής ήταν η διερεύνηση της ορυκτολογικής, ορυκτοχημικής, χημικής και κοκκομετρικής σύστασης των αποθέσεων, ώστε να γίνουν κατανοητές οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν στο χώρο της απόθεσής τους, τόσο στην υφιστάμενη κατάσταση, όσο και μετά την προγραμματισμένη αποκατάσταση από την παραμονή πιθανών υπολειμμάτων. Η εργασία αυτή προσδοκά επίσης να συμβάλει στη διερεύνηση των παραγόντων που διαμορφώνουν τα χαρακτηριστικά του νέου εδαφικού ορίζοντα που θα αποτελεί στο μέλλον το υπόβαθρο μιας φυτοκαλυμμένης επιφάνειας στο πρότυπο της πρότερης κατάστασης του χώρου απόθεσης.

Η παρούσα μελέτη αποτελεί τμήμα ενός ευρύτερου επιστημονικού προγράμματος που διενεργείται στην περιοχή της Ολυμπιάδας με τίτλο «Αποκατάσταση διαταραγμένων εδαφών στην ευρύτερη περιοχή των μεταλλείων Κασσάνδρας», με Επιστημονικό Υπεύθυνο τον Καθηγητή κ. Δ. Αλιφραγκή και έχει ως σκοπό τη διερεύνηση των βέλτιστων μεθόδων περιβαλλοντικής αποκατάστασης και φυτοκάλυψης του χώρου απόθεσης των τελμάτων, με εργαστηριακές και in situ δοκιμές διαφόρων τύπων φυτών.

1.2. Ευχαριστίες

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους όσους παρείχαν τη βοήθειά τους και συνετέλεσαν στην εκπόνηση της παρούσας Διατριβής Ειδίκευσης.

Τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Μ. Βαβελίδη ευχαριστώ θερμά για την εξαιρετική συνεργασία, για την ανάθεση του θέματος, τη συνολική υποστήριξη και βοήθειά του σε όλα τα στάδια της εργασίας, καθώς και για τις εποικοδομητικές επιστημονικές συζητήσεις επάνω στα θέματα που διερευνήθηκαν. Τον Καθηγητή κ. Δ. Αλιφραγκή ευχαριστώ ιδιαίτερα για τη σημαντική συμβουλευτική του υποστήριξη, τις επιστημονικές συζητήσεις, τη βοήθεια στην ύπαιθρο αλλά και στο εργαστήριο καθώς και για την ευγενική διάθεση του Εργαστηρίου Δασικής Εδαφολογίας για τις ανάγκες των κοκκομετρικών αναλύσεων. Στον Λέκτορα κ. Β.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Μέλφο θα ήθελα να εκφράσω ένα θερμό ευχαριστώ για την ακόρεστη προθυμία του και τη συνολική του υποστήριξη και βοήθεια, τις καθοριστικές του συμβουλές και υποδείξεις, καθώς και για τις επιστημονικές συζητήσεις που είχαμε σε θέματα ορυκτολογίας και γεωχημείας.

Στα μέλη του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας θα ήθελα να εκφράσω τις βαθιές μου ευχαριστίες για την πάντα πρόθυμη παροχή βοήθειας σε όλα τα επίπεδα της διατριβής, καθώς και τη Διεύθυνση του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας για τη διάθεση των εργαστηρίων και του τεχνολογικού τους εξοπλισμού οποιαδήποτε στιγμή, καθώς και για την εμπιστοσύνη της στο πρόσωπό μου. Ειδικότερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Λέκτορα κ. Ν. Καντηράνη για τη σημαντική του βοήθεια σε θέματα ορυκτολογίας, περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) και ιζηματολογίας, όπως και τους κ.κ. Καθηγητή Α. Τσιραμπίδη και Καθηγητή Α. Φιλιππίδη για τις εποικοδομητικές επιστημονικές συζητήσεις. Επίσης ιδιαίτερα ευχαριστώ την Λέκτορα κα Λ. Παπαδοπούλου για την πολύ σημαντική της βοήθεια στην παρασκευή των στιλπνών τομών αλλά και για τη βοήθειά της στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Γ. Βουτσά ευχαριστώ θερμά για την πραγματοποίηση των αναλύσεων περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) στον Τομέα Εφαρμογών Φυσικής και Φυσικής Περιβάλλοντος του Τμήματος Φυσικής Α.Π.Θ. Ευχαριστώ επίσης θερμά και την Επιτροπή Ακτίνων Χ του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας για τις υπόλοιπες αναλύσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) καθώς και την Υπ. Δρ κα Α. Μπουρλίβα για την πραγματοποίηση των αναλύσεων.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την εταιρεία Ελληνικός Χρυσός Α.Ε. και προσωπικά τον κ. Ε. Δάφτση για την πραγματοποίηση χημικών αναλύσεων σε ολικά δείγματα.

Την Λέκτορα κα Μ. Στεφανίδου από τον Τομέα Επιστήμης και Τεχνολογίας των Κατασκευών του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών Α.Π.Θ. ευχαριστώ θερμά για την πραγματοποίηση της ακτινογραφικής κοκκομετρικής ανάλυσης υπέρλεπτων υλικών.

Στο συνάδελφο Δρ Ι. Γεωργιάδη θέλω να εκφράσω ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ για την βοήθειά του σε θεωρητικά και εργαστηριακά θέματα, καθώς και για τις πάντα ενδιαφέρουσες επιστημονικές συζητήσεις που είχαμε. Τη συνάδελφο Υπ. Δρ κα Α. Γιούρη και τον συνάδελφο Υπ. Δρ κ. Ε. Τζάμο επίσης θερμά ευχαριστώ για την πρόθυμη συνεργασία τους και βοήθεια σε διάφορους τομείς της παρούσας διατριβής.

Στον πατέρα μου Νίκο και στη μητέρα μου Σοφία, τέλος θα ήθελα να εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ για την αδιάκοπη και ανεκτίμητη ψυχική και υλική τους στήριξη καθ' όλη τη διάρκεια των προπτυχιακών και μεταπτυχιακών μου σπουδών και σ' αυτούς αφιερώνω την παρούσα εργασία.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

1.3. Γενικές απόψεις για τις αποθέσεις τελμάτων

Ο όρος μεταλλευτικά απορρίμματα δεν θα μπορούσε να είναι άγνωστος στη μεταλλευτική ιστορία της Ελλάδας, καθώς από την αρχαιότητα, στα μεταλλεία του Λαυρίου τα στείρα ή φτωχά μεταλλευτικά θραύσματα, οι «εκβολάδες» (εσωτερικές που τις άφηναν οι μεταλλωρύχοι εντός των στοών και εξωτερικές που αποβάλλονταν στην ευρύτερη περιοχή), αντιμετωπίζονταν από τους αρχαίους ως υλικά χωρίς τρέχουσα αξία.

Για την περιγραφή των απόβλητων μιας μεταλλευτικής δραστηριότητας χρησιμοποιούνται στη διεθνή βιβλιογραφία οι όροι μεταλλευτικά απορρίμματα ή απόβλητα (mine wastes) ή τέλματα (tailings) και αποτελούν τα στείρα ή φτωχά σε χρήσιμα μέταλλα μεταλλεύματα που προκύπτουν μετά την κατεργασία και τον εμπλουτισμό ενός μεταλλεύματος. Ο Lottermoser (2010) δίνει τον ορισμό των μεταλλευτικών απορριμμάτων ως «Τα στερεά, υγρά ή αέρια παραπροϊόντα της εξόρυξης, κατεργασίας και μεταλλουργίας ενός μεταλλεύματος, τα οποία είναι ανεπιθύμητα, δεν έχουν τρέχουσα οικονομική αξία και συγκεντρώνονται στις μεταλλευτικές περιοχές». Οι Hudson-Edwards et al. (2011) αναφέρουν πως γενικά τα στερεά μεταλλευτικά απορρίμματα συγκεντρώνονται σε σωρούς κοντά στις μεταλλευτικές περιοχές. Στο παρελθόν, σύμφωνα με τους ίδιους, τα υλικά αυτά συνηθίζονταν να αποβάλλονται άμεσα σε ποταμούς ή υδάτινα περιβάλλοντα, ενώ σήμερα, όταν δεν χρησιμοποιούνται ως υλικό λιθογόμωσης των στοών, συγκεντρώνονται συνήθως σε ανοιχτές θέσεις είτε σε ρευστή κατάσταση είτε αφού πρώτα έχουν αποστραγγιστεί με συγκεκριμένες διαδικασίες, όπως με τη χρήση φιλτρόπρεσας, μέθοδος που χρησιμοποιείται τελευταία και στο εργοστάσιο εμπλουτισμού του Στρατωνίου.

Στην ελληνική βιβλιογραφία παρόλα αυτά είναι διαδεδομένος ο όρος «τέλματα» (tailings) που αναφέρεται στα υλικά που υπάρχουν στις λίμνες τελμάτων, ενώ συχνά τα μεταλλευτικά απορρίμματα χαρακτηρίζονται και ως «κέικ» (cake), κυρίως όμως αυτά που προέρχονται από αποστράγγιση με φιλτρόπρεσες και καταλήγουν σε σωρούς.

Η λέξη «τέλμα» είναι αρχαία ελληνική και αναφέρεται σύμφωνα με τον Δημητράκο (1964) από τον Αριστοφάνη (Όρνιθες, 1593) «*όμβριον ύδωρ αν είχετ΄εν τοις τέλμασιν*», τον Ξενοφόντα (Οικονομικός, 10,11) «*τα κοίλα πάντα τέλματα γίγνεται*», το Θεόφραστο (Περί Φυτών Ιστορίας, ΦΙ Ι,4,2) «*ώστε τα μεν εν τέλμασι τα δε εν λίμναις*», το Στράβωνα (Γεωγραφικά 17,1,7) «*επί ... τις χείλεσιν αι λίμναι τελματούνται δια την εκ των ηλίων αναθυμίασιν*» κ.ά. ενώ κατά τον Μπαμπινιώτη (1998) η λέξη ερμηνεύεται ως έκταση από λιμνάζοντα ύδατα ή βάλτος.

Η προέλευση του όρου «τέλμα» πιθανώς σχετίζεται με τη μορφή που έχουν τα απόβλητα μέσα στις λίμνες τελμάτων αλλά και με τη μορφή που έχουν αυτά μετά τη μερική ή ολική αποξήρανσή τους που παραπέμπει σε βάλτο και τέλμα. Παρόμοια εικόνα έχουν και οι

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

αποθέσεις τελμάτων στην περιοχή της Ολυμπιάδας, που προέκυψαν από την αποξήρανση της παλαιάς λίμνης τέλματος, μετά τη διακοπή της λειτουργίας της και την αποκάλυψη των αποθέσεων που καθίζαναν.

Εφόσον όμως οι αποθέσεις αυτές δεν αποτελούν ιζηματογενείς δομές, αντίστοιχες αυτών που σχηματίζονται στη φύση, η χρήση του όρου «ιζήματα» δεν θεωρείται δόκιμη και για το λόγο αυτό στην παρούσα εργασία τα υλικά αυτά θα αποκαλούνται ως «αποθέσεις τελμάτων».

Η παγκόσμια παραγωγή σε μεταλλευτικά απορρίμματα εκτιμάται πως ήταν ιδιαίτερα υψηλή τη δεκαετία του 1960 όταν η ημερήσια παραγωγή έφθανε τις δεκάδες χιλιάδες τόνους, ενώ τη δεκαετία του 2000 το ποσό αυτό αυξήθηκε στις εκατοντάδες χιλιάδες τόνους ημερησίως (Jakubick and McKenna 2003). Ο Lottermoser (2010) αναφέρει πως η ετήσια παραγωγή στερεών μεταλλευτικών απορριμμάτων ανέρχεται στις 20.000 – 25.000 Mt, ενώ υπάρχει μια γενική παραδοχή πως σήμερα ο όγκος τους είναι ίδιας κλίμακας με τα υλικά του φλοιού της Γης που προκύπτουν από φυσικές – γεωλογικές διαδικασίες αποσάθρωσης, περίπου δηλαδή μερικές χιλιάδες εκατομμύρια τόνους ετησίως (Fyfe 1981, Förstner 1999).

Όσον αφορά τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των αποθέσεων τελμάτων ο Lottermoser (2010) αναφέρει πως σχετίζονται άμεσα με την ορυκτολογική σύσταση και γεωχημεία των ορυκτών πόρων που υφίστανται κατεργασία, τον τεχνολογικό τύπο της κατεργασίας, το μέγεθος των κόκκων του επεξεργασμένου υλικού και τη φύση των χημικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται κατά την κατεργασία.

Η θραύση του μεταλλεύματος στις μονάδες εμπλουτισμού προκαλεί μείωση του μεγέθους των κόκκων σύμφωνα με τον Dold (2005), χαρακτηριστικό το οποίο μαζί με την πολυπλοκότητα της μεταλλοφορίας είναι καθοριστικά για την απόληψη των πολύτιμων ορυκτών κατά τον Ritcey (1989). Η πιο συνηθισμένη μέθοδος απόληψης είναι η επίπλευση όπου στα μεταλλεύματα σουλφιδίων το ποσοστό σύμφωνα με τον Dold (2005) είναι κάτω από 100%, ενώ η επίπλευση του σιδηροπυρίτη καταστέλλεται και από την προσθήκη ανθρακικών. Για το λόγο αυτό, σύμφωνα με τον ίδιο, τα υπολείμματα (τέλματα) που προέρχονται από τον εμπλουτισμό μεταλλευμάτων σουλφιδίων με τη μέθοδο της επίπλευσης περιέχουν συνήθως σουλφίδια και κυρίως σιδηροπυρίτη.

Στις αποθέσεις τελμάτων σύμφωνα με τον Jambor (1994) τα ορυκτά που προέρχονται από τη μεταλλοφορία, που είναι είτε υπογενής είτε υπεργενής, καθώς και από τους σχηματισμούς που τη φιλοξενούν, αποκαλούνται «πρωτογενή», ενώ αυτά που σχηματίζονται εντός των αποθέσεων τελμάτων ως προϊόντα οξείδωσης αποκαλούνται «δευτερογενή».

Η Jamieson (2011) αναφέρει πως ανάλογα με τη φύση των πρωτογενών σουλφιδίων που προέρχονται είτε από τη μεταλλοφορία είτε από τα συνοδά της ορυκτά καθορίζονται ο

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

βαθμός και ο ρυθμός οξείδωσής τους καθώς και η φύση των πιθανών τοξικών στοιχείων που απελευθερώνονται. Παράλληλα, από τα σύνδρομα ορυκτά της μεταλλοφορίας που εντοπίζονται εντός των τελμάτων σύμφωνα με την ίδια, ιδιαίτερη σημασία έχουν τα ανθρακικά ορυκτά, καθώς διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην εξουδετέρωση των όξινων συνθηκών που προκαλεί η αλλοίωση των σουλφιδίων και η απελευθέρωση του θείου (S), ενώ από αυτά κατά τους Jambor and Blowes (1998) πιο διαλυτός είναι ο ασβεστίτης σε σχέση με άλλα ανθρακικά ορυκτά όπως ο δολομίτης και ο ανκερίτης. Συχνά όμως εντοπίζονται και πυριτικά ορυκτά, τα οποία είναι αδρανή και όπως αναφέρουν οι Jambor et al. (2002) διαλύονται αργά και συνήθως δε συμμετέχουν στην εξουδετέρωση του pH.

Τα δευτερογενή ορυκτά στα τέλματα αποτελούν προϊόντα οξείδωσης των πρωτογενών ορυκτών, συνήθως είναι οξείδια-υδροξείδια, θειικά άλατα, αλλά και δευτερογενή ανθρακικά ορυκτά, σουλφίδια, πυριτικά ή οξείδια (Alpers et al. 1994, Lottermoser 2010, Jamieson 2011), ενώ τα περισσότερα είναι λεπτόκοκκα και παρουσιάζουν υψηλή δεσμευτική ικανότητα σε πιθανά τοξικά στοιχεία, σύμφωνα με την Jamieson (2011). Η ίδια αναφέρει πως ο προσδιορισμός των δευτερογενών ορυκτών παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τις συνθήκες κάτω από τις οποίες σχηματίζονται, όπως για παράδειγμα το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής ή η συγκέντρωση μετάλλων και θειικών αλάτων. Επιπλέον, συνήθως σχηματίζονται περιμετρικά των κόκκων των πρωτογενών ορυκτών ή εντοπίζονται ως φτωχά κρυσταλλωμένες κρούστες. Τα επανθίσματα θειικών αλάτων που σχηματίζονται στις επιφάνειες των αποθέσεων τελμάτων ανήκουν επίσης στην κατηγορία των δευτερογενών ορυκτών των τελμάτων. Ο όρος επανθίσματα σύμφωνα με τον Nordstrom (2011) προέρχεται από το λατινικό *efflorescere* (ανθίζειν). Ο ίδιος αναφέρει πως ο σχηματισμός τους σχετίζεται με την αποξήρανση των αποθέσεων η οποία συνδέεται με τη θερμότητα από την ισχυρά εξώθερμη οξείδωση του σιδηροπυρίτη. Παραδείγματα τέτοιων ορυκτών είναι ο μελαντερίτης, ο ροζενίτης, ο ζομολνοκίτης, ο κοπιαπίτης, ο αλοτριχίτης, ορυκτά της ομάδας του εξαϋδρίτη κ.ά.

Οι Nielson and Peterson (1978) αναφέρουν πως η χημική σύσταση των τελμάτων σχετίζεται με τα πρωτογενή ορυκτά που περιέχουν και συχνά οι μεταβολές είναι γρήγορες. Οι περισσότερες αποθέσεις τελμάτων σύμφωνα με τους ίδιους έχουν pH από 7 έως 10, ενώ σε θέσεις με αυξημένη συγκέντρωση σουλφιδίων το pH ελαττώνεται σε επίπεδα έως 1,7 κυρίως λόγω της δράσης του θείου. Έτσι σχηματίζονται οξειδωμένες ζώνες ή επιφάνειες οι οποίες είναι κυρίως στα επιφανειακά τμήματα που με τη πάροδο του χρόνου μπορεί να επεκταθούν και προς τα βαθύτερα σημεία.

Η παρουσία αποθέσεων τελμάτων σε φυσικά περιβάλλοντα μπορεί να προκαλέσει σημαντικά προβλήματα όπως είναι η όξινη απορροή, η οποία προκύπτει από την οξείδωση

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

των σουλφιδίων (κυρίως του σιδηροπυρίτη) (Dold 2005) και η οποία είναι δυνατόν να προσβάλλει τον υδροφόρο ορίζοντα και τα εδάφη που έρχονται σε επαφή. Ταυτόχρονα η όξινη απορροή συνδέεται και με την απελευθέρωση από αυτά τοξικών μετάλλων όπως Zn, Cd και Pb από τα σουλφίδια που προσβάλλονται σε χαμηλές τιμές pH, όπως αναφέρει η Jamieson (2011). Η ίδια σημειώνει όμως πως η κινητικότητα των στοιχείων στα υδατικά διαλύματα δεν εξαρτάται μόνο από το pH καθώς στοιχεία όπως το As και το Se μπορεί να βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις ακόμα και όταν το pH των υδάτων εξουδετερώνεται με την παρουσία ανθρακικών ορυκτών στα τέλματα. Επιπλέον κατά τη Jamieson (2011) δύο είναι οι κύριοι παράγοντες που χαρακτηρίζουν τη χημική συμπεριφορά των μεταλλευτικών απορριμμάτων και είναι πρώτον η ισορροπία των αντιδρώντων σουλφιδίων που συνδέονται με την παραγωγή οξέους, όπως ο σιδηροπυρίτης, προς τα ορυκτά που συνδέονται με την εξουδετέρωση του pH, όπως τα ανθρακικά και δεύτερον η συγκέντρωση ιχνοστοιχείων τοξικών μετάλλων στα μεταλλευτικά απορρίμματα με προέλευση είτε την πρωτογενή μεταλλοφορία, είτε τα σουλφίδια στα οποία περιέχονται ως ιχνοστοιχεία.

Επιπλέον η παρουσία λεπτομερών σωματιδίων στις αποθέσεις τελμάτων αποτελεί πιθανό πρόβλημα στις θέσεις αυτές καθώς είναι δυνατόν να παρασύρονται από ανέμους σχηματίζοντας σκόνη, η οποία σε κατοικημένες περιοχές μπορεί να προκαλέσει γενικά διαταραχές στους κατοίκους και το οικοσύστημα, όπως αναφέρουν οι Nielson and Peterson (1978).

Συνεπώς, ο κύριος περιβαλλοντικός προβληματισμός που σχετίζεται με τα μεταλλευτικά απορρίμματα έγκειται στην άμεση ή έμμεση διαθεσιμότητα των υλικών στη φύση. Οι Lewin et al. (1977) αναφέρουν πως ακόμα και αν δεν είναι άμεση η αποβολή των απορριμμάτων σε θαλάσσιο περιβάλλον, ποτάμια ή λίμνες, η ρύπανση είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί έμμεσα μέσα από τη φυσική αποσάθρωση των υλικών αυτών. Επίσης κατά τους Hudson-Edwards et al. (2011) στην ίδια κατηγορία υπολειμμάτων ανήκουν και τα απόβλητα νερά τόσο των μεταλλείων όσο και της διαδικασίας του εμπλουτισμού, που όμως, όπως σημειώνουν, στις άρτια οργανωμένες μεταλλευτικές εγκαταστάσεις τα νερά αυτά αποβάλλονται σε τεχνητές λίμνες και ανακυκλώνονται και έτσι δεν έρχονται σε επαφή με το οικοσύστημα.

Όπως αναφέρει ο Lottermoser (2010) πολλές από τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις μιας εκμετάλλευσης σχετίζονται περισσότερο με την απελευθέρωση πιθανών τοξικών στοιχείων από τις αποθέσεις των τελμάτων, που μπορεί να επηρεάσουν το τοπικό οικοσύστημα παρά με το μεγάλο τους όγκο και την έκθεσή τους στην επιφάνεια. Ειδικά όταν οι ποσότητες των πιθανών τοξικών στοιχείων είναι σημαντικές, εξίσου σημαντική είναι και η επιβάρυνση της χλωρίδας, της πανίδας, της βιόσφαιρας, της ατμόσφαιρας και της υδρόσφαιρας. Συνεπώς,

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

σύμφωνα με τον ίδιο, τα υλικά αυτά πρέπει να επεξεργάζονται με σκοπό να παρουσιάζουν μειωμένο βαθμό οξείδωσης, τοξικότητας και αποσάθρωσης στο φυσικό περιβάλλον, ώστε ο χώρος απόθεσης να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για άλλες χρήσεις μετά το πέρας της εκμετάλλευσης.

Παρόλα αυτά ο ίδιος συγγραφέας σημειώνει πως δεν πρέπει να ταυτίζεται η επαφή των υλικών με το οικοσύστημα με τον όρο ρύπανση και πως τα μεταλλευτικά υπολείμματα δεν σχετίζονται πάντα με περιβαλλοντικά προβλήματα.

Οι Williams et al. (1999) εξάλλου υποστηρίζουν πως ακόμα και αν υπάρχουν στα μεταλλευτικά απορρίματα σημαντικές ποσότητες μετάλλων και μεταλλοϊδών, δεν είναι απαραίτητο αυτές να είναι και βιοδιαθέσιμες και ακόμα και αν είναι, δεν συνεπάγεται απευθείας ότι είναι διαθέσιμες σε φυτά και ζώα. Στις περιπτώσεις δε που τα στοιχεία είναι απολήψιμα δεν είναι απαραίτητα και τοξικά, καθώς μόνο όταν οι βιοδιαθέσιμες συγκεντρώσεις είναι υψηλές, ανώτερες ορισμένων ορίων, μπορεί να προκαλέσουν βλάβες στους ζωντανούς οργανισμούς (Smith and Huyck 1999). Οι διεργασίες που προκαλούν τοξικότητα, διαταράσσουν το οικοσύστημα ή αποτελούν κίνδυνο για την υγεία του ανθρώπου είναι αυτές που αναφέρονται ως ρύπανση και θα πρέπει να διαχωρίζονται από τη περίπτωση της διάθεσης ορισμένων στοιχείων στο οικοσύστημα χωρίς την πρόκληση περιβαλλοντικής βλάβης (Thornton et al. 1995).

Οι Miller et al. (2004) αναφέρουν πως τα φυτά και τα καλλιεργήσιμα είδη που αναπτύσσονται κοντά σε μεταλλευτικές περιοχές παρουσιάζουν αυξημένες συγκεντρώσεις σε μεταλλικά στοιχεία και οι Hudson-Edwards et al. (2011) συμπληρώνουν πως όταν τα φυτά αυτά περνούν στην τροφική αλυσίδα μέσω των ζώων που τα καταναλώνουν, είναι δυνατόν να προσβληθεί η υγεία των πληθυσμών. Σύμφωνα όμως με τους ίδιους, ορισμένα φυτά, τα οποία ονομάζονται μεταλλοφύτες (metallophytes), έχουν ανθεκτικές ιδιότητες και επιπλέον ευδοκιμούν σε παρόμοια περιβάλλοντα έχοντας αναπτύξει την ικανότητα να συγκρατούν υψηλές ποσότητες μεταλλικών στοιχείων, καθιστόντας τη χρήση τους στην αποκατάσταση των θέσεων ιδιαίτερα επικοδομητική, καθώς γίνεται φυτοκάλυψη μιας περιοχής και αποτρέπεται η διάβρωση και έκπλυση των υλικών.

Η φυτοκάλυψη με ανθεκτικά φυτά σε αποθέσεις τελμάτων ή η τροποποίηση των εδαφών είναι σύμφωνα με τους Hudson-Edwards et al. (2011) τεχνικές που διερευνούνται για την αποκατάσταση των θέσεων που φιλοξενούν αποθέσεις τελμάτων, ενώ τεχνικές όπως η υδροσπορά χρησιμοποιούνται για τη σταθεροποίηση και την οπτική εξυγίανση των χώρων. Παράλληλα για την αποκατάσταση των θέσεων που περιέχουν σημαντικές ποσότητες βαρέων μετάλλων αναπτύσσονται μέθοδοι χημικής σταθεροποίησης με τη χρήση διαφόρων υλικών που έχουν τη δυνατότητα να μεταβάλλουν τη χημική ισορροπία των εδαφικών διαλυμάτων

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

μετατρέποντας τις διαλυτές μορφές των στοιχείων σε αδιάλυτες, όπως αναφέρουν οι Αλιφραγκής κ.ά. (2012α). Σύμφωνα με τους ίδιους, η διαδικασία επιτυγχάνεται με την αντίδραση των υλικών αυτών με τα μεταλλικά στοιχεία είτε μέσω της προσρόφησης και του σχηματισμού σύμπλοκων και αδιάλυτων ενώσεων, ειδικά από τις φτωχά κρυσταλλομένες ενώσεις, είτε μέσω του σχηματισμού ιζήματος, ενώ κατά τους Lidelow et al. (2007) η διαδικασία αυτή μειώνει την ευκινησία και τη βιοδιαθεσιμότητα των ρύπων.

Άλλες μέθοδοι που έχουν προταθεί για τη αποκατάσταση των θέσεων που φιλοξενούν αποθέσεις τελμάτων είναι κατά τους Αλιφραγκή κ.ά. (2012β), η εκσκαφή και απομάκρυνση των απορριμάτων, η υαλοποίησή τους κ.ά., ενώ στη περίπτωση που κρίνεται οικονομικά οφέλιμο τα μεταλλευτικά υλικά συχνά υφίστανται εκ νέου επεξεργασία για την απόληψη των πολύτιμων μετάλλων, όπως συμβαίνει από τον Αύγουστο του 2012 με τις αποθέσεις τελμάτων Ολυμπιάδας για την εκμετάλευση του περιεχόμενου Au. Η τακτική αυτή της επανεκμετάλλευσης των παλαιών μεταλλευτικών απορριμάτων με τη χρήση νέων τεχνολογιών είναι η πλέον ιδεατή και προτείνεται από τους σύγχρονους ερευνητές ως δόγμα, όπως αναφέρει ο Lottermoser (2010), «Τα απόβλητα του χθες μπορούν να αποτελέσουν τους ορυκτούς πόρους του σήμερα». Παρόμοια τακτική ακολουθήθηκε και στα μέσα του 19^{ου} αιώνα στο Λαύριο, όταν το 1865 ξεκίνησε η παραγωγή μολύβδου από την επεξεργασία των αρχαίων μεταλλευτικών σκωριών που έφθαναν σε όγκο το 1.000.000 m^3 (Κονοφάγος 1980).

Καθώς όμως οι φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις που συντελούνται εντός των αποθέσεων τελμάτων, όσο βρίσκονται κάτω από την επίδραση των συνθηκών της επιφάνειας, ταυτίζονται με την ορυκτολογική τους σύσταση, η ορυκτολογία και γεωχημεία αποτελούν σημαντικά εργαλεία για τη μελέτη της αποκατάστασης των χώρων. Επιπλέον, σύμφωνα με τον Dold (2005) η ορυκτολογική και γεωχημική προσέγγιση αποτελεί σημαντική πτυχή στην κατανόηση των παραμέτρων που ελέγχουν την δημιουργία όξινης απορροής και στην ανάπτυξη μεθόδων για την πρόληψή της. Ο ίδιος αναφέρει πως τόσο η πρόκληση όξινης απορροής όσο και οι παράγοντες που προκαλούν διάλυση των ορυκτών και απελευθέρωση μεταλλικών ιόντων στα υδατικά διαλύματα καθώς και αυτοί που συντελούν στην ακινητοποίηση των ιόντων μετάλλων είτε με δέσμευσή τους από προσροφητικά υλικά, είτε με καταβύθιση και σχηματισμό δευτερογενών ορυκτών, αποτελούν αντικείμενο έρευνας στις γεωεπιστήμες τις τελευταίες δεκαετίες.

Η πρόκληση παρόλα αυτά για τη σύγχρονη βιομηχανία μεταλλευμάτων, εκτός από την προσπάθεια για αξιοποίηση των παλαιών απορριμάτων με νέες τεχνολογίες, δεν παύει να είναι η δραστηριότητα με αίσθημα ευθύνης και συνέπειας προς το περιβάλλον, συνεχίζοντας τη βελτίωση των μεθόδων και χειρισμών εκμετάλλευσης και αποκατάστασης των θέσεων που προσβάλλονται, συμβάλλοντας στην βιώσιμη και αειφόρο ανάπτυξη.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

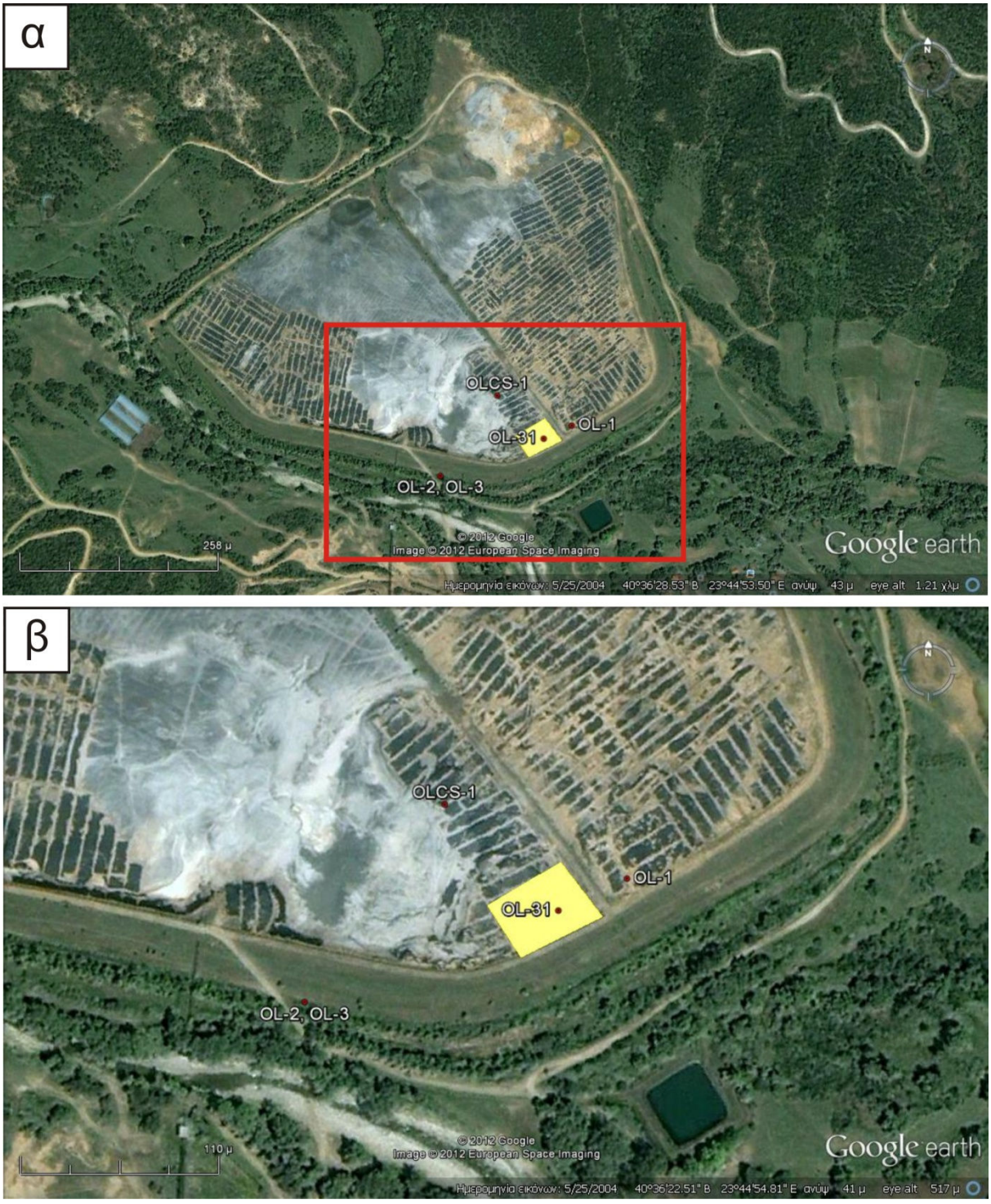
2. Μεθοδολογία

2.1 Δειγματοληψία

Η δειγματοληψία για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε σε τρία στάδια, τον Απρίλιο, τον Μάιο και τον Αύγουστο του 2012. Συνολικά συλλέχθηκαν 49 δείγματα αποθέσεων τέλματος τόσο από την επιφάνεια, όσο και από βάθος έως 2 m, από την αποκάλυψη των στρώσεων σε εγκάρσια τομή που σχηματίστηκε εντός των αποθέσεων. Συγκεκριμένα, συλλέχθηκαν 500 gr δείγματος για τα δείγματα που προορίστηκαν για ορυκτολογική, κοκκομετρική και χημική ανάλυση και 100 gr για τα 16 δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση του pH. Στην Εικ. 2.1 απεικονίζονται οι θέσεις δειγματοληψίας επάνω σε δορυφορική εικόνα που ανακτήθηκε από το Google Earth 6.1 (2011) με ημερομηνία λήψης εικόνας 25 Μαΐου 2004. Για το γεωγραφικό στίγμα χρησιμοποιήθηκε συσκευή GPS τύπου Garmin Dacota 20 με σύστημα αναφοράς WGS84. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται τα στοιχεία της δειγματοληψίας των 20 δειγμάτων τα οποία επιλέχθηκαν ως αντιπροσωπευτικά για την ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη.

Οι αποθέσεις τελμάτων στην Ολυμπιάδα παρουσιάζουν ορυκτολογική ομοιογένεια, εφόσον προέρχονται από την κατεργασία και εμπλουτισμό του ίδιου κοιτάσματος, αυτού της Ολυμπιάδας Pb-Zn-Au-Ag, συνεπώς οι θέσεις επιλέχθηκαν τυχαία και με κριτήριο να μην υπάρχει σημαντική απόσταση μεταξύ τους, ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι αποκλίσεις που μπορεί να σχετίζονται με παράγοντες που επηρεάζουν τοπικά τα φυσικά τους χαρακτηριστικά, όπως τυχόν απορροές ή τροφοδοσία υλικών από εξωγενείς πηγές. Επιπλέον, τα δείγματα επιλέχθηκε να συλλεχθούν από θέσεις πλησίον του πειραματικού φυτωρίου στην περιοχή (Αλιφραγκής κ.ά. 2012α) (Εικ. 2.1), ώστε να υπάρξει συσχετισμός και σύγκριση των αποτελεσμάτων. Στην Εικ. 2.2 α,β,γ, παρουσιάζεται η θέση των επιφανειακών δειγμάτων OL-1, OL-2, OL-3, στην Εικ. 2.2 δ, η θέση δειγματοληψίας πρωτογενούς υλικού από το τέλμα μέσα από το πειραματικό φυτώριο (OL-31), στην Εικ. 2.3 ε, η εγκάρσια τομή με κωδικό (OLCS-1) καθώς και οι εμφανίσεις επανθισμάτων από θειικά άλατα στην επιφάνεια της ίδιας τομής (Εικ. 2.3 στ). Το δείγμα με κωδικό OL-1 συλλέχθηκε από βάθος περίπου 10 cm και υψόμετρο 47 m, το δείγμα OL-31 από την επιφάνεια και υψόμετρο 49 m, το δείγμα OL-2 από την επιφάνεια και υψόμετρο 38 m και το δείγμα OL-3 από τον αμέσως υποκείμενο ορίζοντα του δείγματος OL-2 (Εικ. 2.2 γ). Από την εγκάρσια τομή με κωδικό OLCS-1 και προσανατολισμό $212/70^{o}$ ΒΔ συλλέχθηκαν 13 δείγματα (OL-31 έως OL-41 και OL-7 έως OL-17) από τους ορίζοντες της ανώτερης επιφάνειας της τομής σε υψόμετρο 50 m και από βάθος 1 έως 2 m από την ανώτερη επιφάνεια, καλύπτοντας όλους τους τύπους οριζόντων με

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Εικόνα 2.1. α) Θέσεις δειγματοληψίας στο παλαιό τέλμα στην Ολυμπιάδα Χαλκιδικής, δορυφορική εικόνα από Google Earth 6.1 (2011), στο κίτρινο πλαίσιο παρουσιάζεται η περιοχή που φιλοξενεί το πειραματικό φυτώριο (Αλιφραγκής κ.ά. 2012α) **β)** Λεπτομέρεια της Εικ. 2.1 α.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

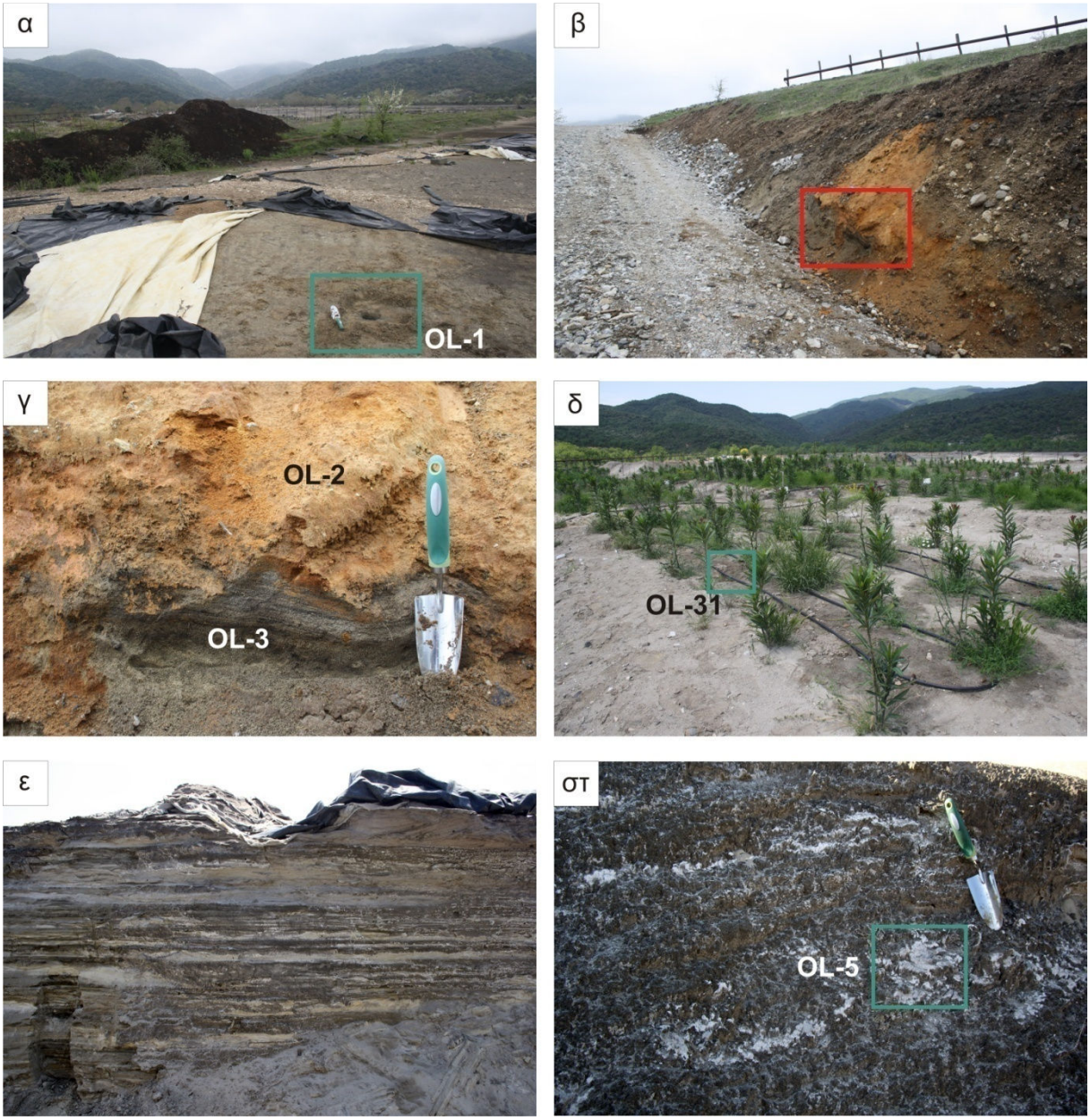
Πίνακας 2.1 Στοιχεία δειγματοληψίας των δειγμάτων από τις αποθέσεις του παλαιού τέλματος Ολυμπιάδας.

Κωδικός	Τύπος δείγματος	Θέση	Γεωγραφικό στίγμα (WGS84)	Υψόμετρο	Βάθος από την επιφάνεια
OL-1	Αποθέσεις τέλματος	Αποθέσεις παλαιού τέλματος	40°36'22.95"B 23°44'57.92"A	47 m	5 cm
OL-2	Οξειδωμένες αποθέσεις τέλματος	Αποθέσεις παλαιού τέλματος	40°36'20.72"B 23°44'50.25"A	38 m	0 m
OL-3	Αποθέσεις τέλματος	Αποθέσεις παλαιού τέλματος	40°36'20.72"B 23°44'50.25"A	38 m	0 m
OL-5	Επανθίσματα	Από την επιφάνεια της εγκάρσιας τομής OLCS-1	40°36'24.29"B 23°44'53.57"A	48 m	0 m
OL-7	Αποθέσεις τέλματος	Εγκάρσια τομή OLCS-1	40°36'24.29"B 23°44'53.57"A	49 m	104-113 cm
OL-8	Αποθέσεις τέλματος	Εγκάρσια τομή OLCS-1	40°36'24.29"B 23°44'53.57"A	49 m	113-129 cm
OL-9	Οξειδωμένη στρώση	Εγκάρσια τομή OLCS-1	40°36'24.29"B 23°44'53.57"A	49 m	113-129 cm
OL-10	Αποθέσεις τέλματος	Εγκάρσια τομή OLCS-1	40°36'24.29"B 23°44'53.57"A	49 m	129-139 cm
OL-11	Αποθέσεις τέλματος	Εγκάρσια τομή OLCS-1	40°36'24.29"B 23°44'53.57"A	48 m	139-150 cm
OL-12	Αποθέσεις τέλματος	Εγκάρσια τομή OLCS-1	40°36'24.29"B 23°44'53.57"A	48 m	150-161 cm
OL-13	Αποθέσεις τέλματος	Εγκάρσια τομή OLCS-1	40°36'24.29"B 23°44'53.57"A	48 m	161-173 cm

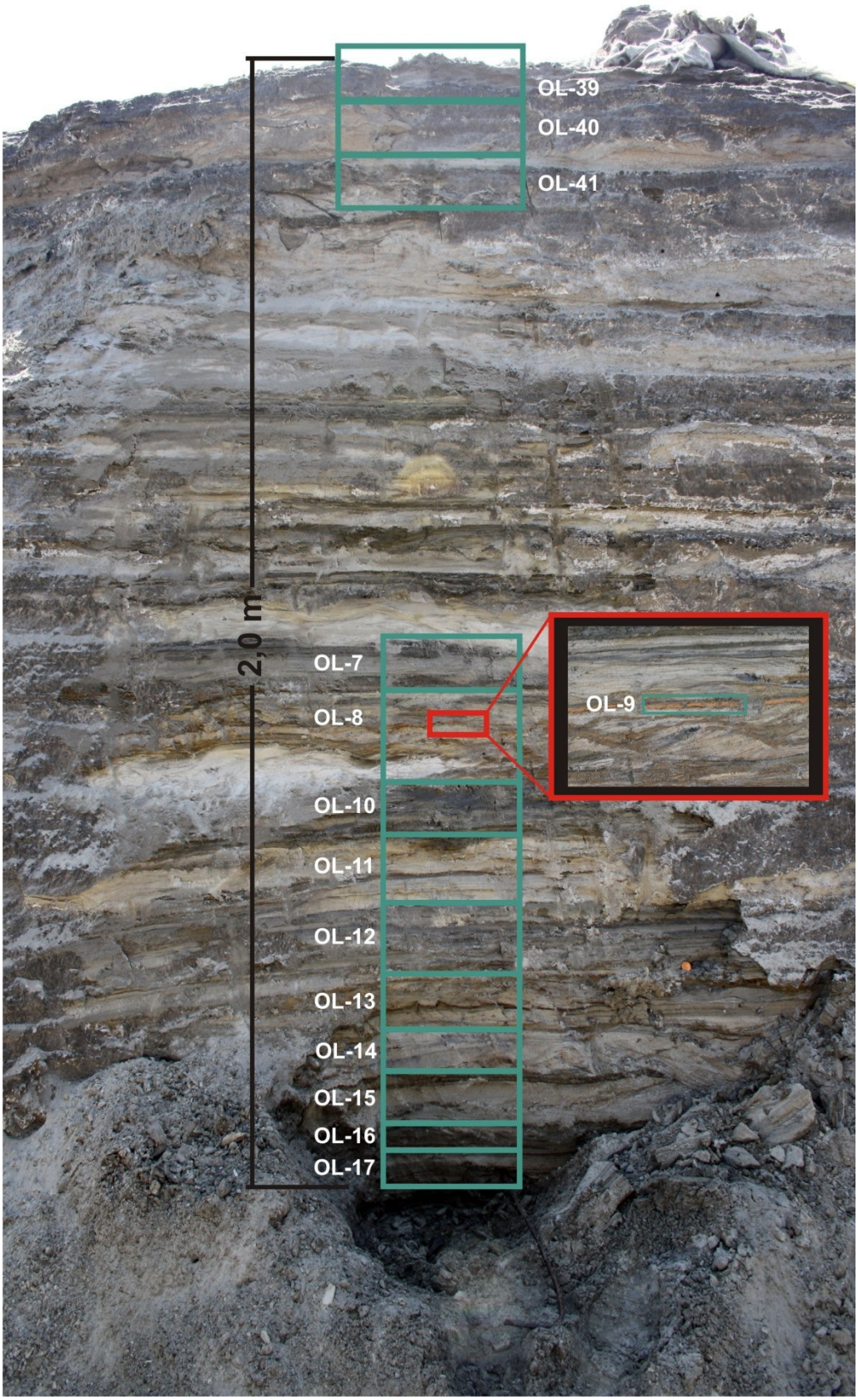
02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Πίνακας 2.1 (συνέχεια)

OL-14	Αποθέσεις τέλματος	Εγκάρσια τομή OLCS-1	40°36'24.29"B 23°44'53.57"A	48 m	173-180 cm
OL-15	Αποθέσεις τέλματος	Εγκάρσια τομή OLCS-1	40°36'24.29"B 23°44'53.57"A	48 m	180-184 cm
OL-16	Αποθέσεις τέλματος	Εγκάρσια τομή OLCS-1	40°36'24.29"B 23°44'53.57"A	48 m	184-191 cm
OL-17	Αποθέσεις τέλματος	Εγκάρσια τομή OLCS-1	40°36'24.29"B 23°44'53.57"A	48 m	191-200 cm
OL-31	Αποθέσεις τέλματος	Χειρισμός 5 Επανάληψη 1	40°36'22.37"B 23°44'56.28"A	49 m	0 m
OL-39	Αποθέσεις τέλματος	Εγκάρσια τομή OLCS-1	40°36'24.29"B 23°44'53.57"A	50 m	0 m
OL-40	Αποθέσεις τέλματος	Εγκάρσια τομή OLCS-1	40°36'24.29"B 23°44'53.57"A	50 m	10 cm
OL-41	Αποθέσεις τέλματος	Εγκάρσια τομή OLCS-1	40°36'24.29"B 23°44'53.57"A	50 m	25 cm
OL-47	Επανθίσματα	Επιφάνεια αποθέσεων τέλματος	-	-	0 m



Εικόνα 2.2. α) Θέση δειγματοληψίας δείγματος OL-1. **β)** Θέση δειγματοληψίας των δειγμάτων OL-2, OL-3. **γ)** Λεπτομέρεια της Εικ. 2.2 β. **δ)** Θέση δειγματοληψίας δείγματος OL-31 μέσα από το πειραματικό φυτώριο **ε)** Εγκάρσια τομή (OLCS-1) εντός των αποθέσεων τελμάτων από την οποία ελήφθησαν δείγματα από την άνω επιφάνεια και από 1 έως 2 m. **στ)** Επιφάνεια της εγκάρσιας τομής από την οποία ελήφθησαν δείγματα επανθισμάτων θειικών αλάτων (OL-5).



Εικόνα 2.3 Θέσεις δειγματοληψίας από την εγκάρσια τομή (OLCS-1) από την ανώτερη επιφάνεια και σε βάθος από 1 έως 2 m, στο κόκκινο πλαίσιο διακρίνεται η λεπτή οξειδωμένη στρώση με πάχος 5 mm που συλλέχθηκε με κωδικό OL-9.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

βάση το χρωματικό τους δείκτη, ο οποίος ορίστηκε μακροσκοπικά στην ύπαιθρο και καταγράφηκε με βάση τη χρωματική κλίμακα Munsell για εδάφη κατά Oyama and Takehara (1970). Της δειγματοληψίας προηγήθηκε απομάκρυνση των υλικών από την επιφάνεια της τομής σε βάθος 10 έως 20 cm, ώστε να πραγματοποιηθεί δειγματοληψία από κάθε ορίζοντα χωρίς να υπάρχει ανάμειξη με ξενόφερτα υλικά ή υλικό από ανώτερα στρώματα.

Οι θέσεις των δειγμάτων που συλλέχθηκαν από την τομή απεικονίζονται στην Εικ. 2.3. Όλα τα δείγματα κατά τη συλλογή τοποθετήθηκαν σε αεροστεγείς πλαστικές σακούλες μέχρι τη μεταφορά στο εργαστήριο.

2.2. Προετοιμασία δειγμάτων

Τα δείγματα που συλλέχθηκαν μεταφέρθηκαν στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ. και αποθηκεύτηκαν. Η εργαστηριακή επεξεργασία που ακολούθησε την δειγματοληψία περιελάμβανε ξήρανση των δειγμάτων σε ηλεκτρικό φούρνο σε θερμοκρασία 80^{o} C για 24h, ώστε να παραμείνουν στις αεροστεγείς πλαστικές σακούλες που τοποθετήθηκαν χωρίς υγρασία. Μετά την ολοκλήρωση της ξήρανσης τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε σκεύος αφίδρωσης με silica gel για 10 λεπτά. Τα δείγματα με κωδικούς OL-5 και OL-47 δεν αποξηράνθηκαν στο φούρνο ώστε να μην μεταβληθούν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των συστατικών τους (θειικά άλατα). Η αρχική ομογενοποίηση του κάθε δείγματος πριν την αποθήκευση πραγματοποιήθηκε μηχανικά, με ελαφριά αποσυσσωμάτωση σε κεραμικό γουδί.

2.3. Κοκκομετρικές αναλύσεις

Για τις κοκκομετρικές αναλύσεις έγινε συνδυασμός των μεθόδων δονούμενης κοσκίνισης, υδρομέτρου και ακτινογραφικής κοκκομετρίας υπέρλεπτων υλικών «Laser Particle Size Analysis», ενώ για το διαχωρισμό κλάσματος αργίλου που προορίστηκε για ορυκτολογική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της καθίζησης με φυγοκέντριση.

Τα ποσοστά των κροκάλων υπολογίστηκαν με τη μέθοδο της δονούμενης κοσκίνησης, ενώ τα ποσοστά σε άμμο, ιλύ και άργιλο προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο του υδρομέτρου. Η εκατοστιαία εσωτερική κατανομή των κλασμάτων της άμμου προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της δονούμενης κοσκίνησης, ενώ η εκατοστιαία εσωτερική κατανομή του κλάσματος της ιλύος προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της ακτινογραφικής κοκκομετρίας υπέρλεπτων υλικών «Laser Particle Size Analysis» σε ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα (OL-10) και εφαρμόστηκε αναλογικά στα υπόλοιπα δείγματα που μελετήθηκαν.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

2.3.1. Δονούμενα κόσκινα

Για το διαχωρισμό των κλασμάτων κροκάλων και άμμου, δηλαδή των κόκκων με μέγεθος έως 63 μm χρησιμοποιήθηκαν δονούμενα κόσκινα με μεγέθη διαμέτρου οπής 2 mm, 1 mm, 500 μm, 250 μm, 125 μm και 63 μm, τύπου Laboratory Test Sieve ELE International BS410 1986. Η μέθοδος εφαρμόστηκε σε 17 δείγματα στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ.

Για τη δονούμενη κοσκίνηση χρησιμοποιήθηκαν κατά μέσο όρο 80 gr δείγματος, εκτός από τα δείγματα με περιορισμένο υλικό από τα οποία χρησιμοποιήθηκαν κατά μέσο όρο 20 gr. Πριν την έναρξη της διαδικασίας πραγματοποιήθηκε ελαφριά μηχανική αποσυσσωμάτωση σε κεραμικό γουδί. Η κοσκίνιση στα δονούμενα κόσκινα είχε διάρκεια 5 λεπτά σε ένταση 9 Amp. Για να επιτευχθεί όσο το δυνατόν πληρέστερη αποσυσσωμάτωση η διαδικασία επαναλαμβάνονταν κάθε φορά που πραγματοποιούνταν δευτερεύουσα μηχανική αποσυσσωμάτωση σε ένα κόσκινο. Η δευτερεύουσα μηχανική αποσυσσωμάτωση πραγματοποιήθηκε με χρήση τριχοειδούς βούρτσας για την αποφυγή της καταστροφής των κόκκων. Η πρώτη δονούμενη κοσκίνιση διαχώριζε σε πρώτη φάση το υλικό και ακολουθούσε η ίδια διαδικασία κάθε φορά που αποσσυσωματώνονταν μηχανικά ένα κλάσμα από το ανώτερο κόσκινο στο κατώτερο. Η συστηματική διαδικασία επαναλήφθηκε 2 φορές, δηλαδή πραγματοποιήθηκαν 13 (1+12) δονούμενες κοσκινίσεις για κάθε δείγμα, έως ότου δεν υπήρχαν διαφορές στα βάρη των κλασμάτων που μετρούνταν σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας.

Οι μετρήσεις του ποσοστού της άμμου που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο της δονούμενης κοσκίνησης και αυτές που υπολογίστηκαν τη μέθοδο του υδρομέτρου παρουσιάζουν σημαντική συμφωνία, με τυπική απόκλιση στις μετρήσεις από ±0,06% έως ±3,99%.

Το σχήμα και η φύση των κόκκων, ο πληθυσμός που συγκεντρώνεται σε ένα κλάσμα και οι ιδιότητες των κοσκίνων, όπως η ανομοιογένεια των οπών σε όλη την επιφάνεια, είναι παράγοντες που επηρεάζουν τη διέλευση των υλικών μέσα από τις οπές (Day 1965). Συνεπώς, απαιτείται εκτεταμένη κοσκίνηση σύμφωνα με τους Gee and Bauder (1986), ώστε, εφόσον αυξάνεται η πιθανότητα οι κόκκοι να διαπεράσουν ένα συγκεκριμένο άνοιγμα οπής η μέθοδος είναι δυνατόν να δώσει πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα. Παρόλα αυτά για την ελαχιστοποίηση του παράγοντα σφάλματος, στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί στις κοκκομετρικές αναλύσεις το ποσοστό (wt.%) των κλασμάτων άμμου και ιλύος - αργίλου (<63 μm) που υπολογίστηκε με τη μέθοδο του υδρομέτρου.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

2.3.2. Μέθοδος του υδρομέτρου

Η μέθοδος υδρομέτρου (Bouyoucos 1962) που τεκμηριώθηκε θεωρητικά από τον Day (1965) στηρίζεται στη μέτρηση της πυκνότητας ενός αιωρήματος, η οποία εξαρτάται από την ποσότητα των σωματιδίων που βρίσκονται σε αιώρηση. Καθώς τα υλικά καθιζάνουν με ελεύθερη πτώση εξαιτίας της επιτάχυνσης της βαρύτητας η πυκνότητα του αιωρήματος μειώνεται και με βάση συγκεκριμένα χρονικά όρια που αντιστοιχούν στους χρόνους καθίζησης των κλασμάτων άμμου, ιλύος και αργίλου, είναι δυνατόν να υπολογισθεί με ειδικά βαθμολογημένα πυκνόμετρα η εκατοστιαία περιεκτικότητα των δειγμάτων στα αντίστοιχα κλάσματα. Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη μέθοδο (Bouyoucos 1962, Day 1965) στα ποτήρια ζέσεως τύπου Bouyoucos του 1 lt, η άμμος καθιζάνει στα 40" και η μέτρηση αντιστοιχεί στην περιεκτικότητα σε ιλύ και άργιλο, ενώ η ιλύς καθιζάνει σε 2 h και η μέτρηση αντιστοιχεί στην περιεκτηκότητα σε άργιλο (<2 μm). Η μεταβολή της θερμοκρασίας του υγρού αιώρησης είναι δυνατόν να μεταβάλει το ιξώδες, συνεπώς και την ταχύτητα καθίζησης των υλικών. Ως εκ τούτου οι τιμές κανονικοποιούνται με βάση τη θερμοκρασία που έγινε η μέτρηση με ειδικούς συνελεστές όπως προτείνονται από τον Bouyoucos (1962).

Με τη συγκεκριμένη μέθοδο αναλύθηκαν 14 δείγματα στα εργαστήρια Δασικής Εδαφολογίας του Τομέα Δασικής Παραγωγής Προστασίας Δασών Φυσικού Περιβάλλοντος της Σχολής Δασολογίας και Φυσικού Περιβάλλοντος Α.Π.Θ.

Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν για κάθε μέτρηση 50 gr δείγματος διαμέτρου κόκκων κάτω από 2 mm, τα οποία ήταν ελαφρώς αποσυσσωματωμένα. Για την πλήρη αποσυσσωμάτωση των υλικών σε πρώτο στάδιο καταστράφηκε η περιεχόμενη οργανική ύλη με H_2O_2 10% v/v και έπειτα πραγματοποιήθηκε χημικός διαμερισμός της αργίλου με χρήση εξαμεταφωσφορικού νατρίου $(NaPO_3)_6$ 1% w/v. Ακολούθως, τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε ειδικά σκεύη για ανάδευση επί 10 λεπτά με τη χρήση μηχανικών αναδευτήρων. Οι μετρήσεις έγιναν με τη χρήση ειδικά βαθμολογημένου (Bouyoucos Scale) υδρομέτρου τύπου ASTM Soil Hydrometer 152 H Temp 68^{o}F, ERTCO, USA 73764 σε αιώρημα νερού μέσα σε γυάλινους κυλίνδρους Bouyoucos του 1 lt. Η μέτρηση της περιεκτικότητας σε ιλύ έγινε στα 40" και αυτή της αργίλου (<2 μm) σε 2 h. Τέλος οι τιμές κανονικοποιήθηκαν με βάση την θερμοκρασία των υγρών που περιείχαν τα αιωρήματα σύμφωνα με τους συντελεστές διόρθωσης κατά Bouyoucos (1962).

2.3.3. Ακτινογραφική κοκκομετρία «Laser Particle Size Analysis»

Για την κατασκευή των καμπύλων συχνοτήτων ήταν απαραίτητος ο προσδιορισμός της εσωτερικής κατανομής της κοκκομετρίας του κλάσματος ιλύος ο οποίος πραγματοποιήθηκε

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

με τη μέθοδο της ακτινογραφικής κοκκομετρίας υπέρλεπτων υλικών «Laser Particle Size Analysis» σε ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα ιλύος και αργίλου (<63 μm). Το δείγμα που επιλέχθηκε ήταν αυτό με κωδικό OL-10 λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε κόκκους μεγέθους κάτω από 63 μm (94,1 wt.%). Δεδομένου ότι τα υλικά του τέλματος της Ολυμπιάδας είναι ομοιογενή τα αποτελέσματα της μέτρησης της εκατοστιαίας αναλογίας των επί μέρους κλασμάτων ιλύος ήταν δυνατόν να χρησιμοποιηθούν αναλογικά και στα υπόλοιπα δείγματα.

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με κοκκομετρητή υπέρλεπτων υλικών τύπου Malvern Mastersizer 2000 στο εργαστήριο Δομικών Υλικών του Τομέα Επιστήμης και Τεχνολογίας των Κατασκευών του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών Α.Π.Θ.

2.3.4. Διαχωρισμός κλάσματος μεγέθους αργίλου

Για το διαχωρισμό κλάσματος μεγέθους αργίλου (<2 μm) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της καθίζησης με φυγοκέντριση με βάση τα νομογράμματα κατά Tanner and Jackson (1947) και με φυγόκεντρο τύπου ROTANTA 460 Hettich Zentrifugen. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε για την απόληψη κλάσματος κάτω από 2 μm με σκοπό την ορυκτολογική μελέτη της σύστασής του. Ως αντιπροσωπευτικό δείγμα επιλέχθηκε το δείγμα με κωδικό OL-10 καθώς ήταν αυτό με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ιλύ (94,1 wt.%).

Συγκεκριμένα, τοποθετήθηκαν 10 gr δείγματος σε φιάλη φυγοκέντισης 250 ml και έγινε συμπλήρωση με απιονισμένο νερό έως τα 10 cm από τη βάση της φιάλης. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε αποσυσσωμάτωση με χρήση συσκευής υπερήχων για 3 λεπτά και ακολούθησε φυγοκέντριση στις 1.000 rpm για 2,5 λεπτά σύμφωνα με τους Tanner and Jackson (1947). Το αιώρημα που περιείχε το κλάσμα αργίλου απορροφήθηκε με αντλία κενού, αποξηράθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και προετοιμάστηκε για ορυκτολογική μελέτη με τη χρήση περιθλασίμετρου ακτίνων Χ.

Η συγκεκριμένη κατεργασία πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ.

2.4. Ορυκτολογία

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των αποθέσεων του τέλματος έγινε με τη χρήση ακτίνων Χ (XRD), μικροσκοπίου ανακλώμενου φωτός και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).

Για το προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των ιζημάτων πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD) σε 10 δείγματα. Τα δείγματα με κωδικό OL-1, OL-2, OL-3, OL-5, OL-9, OL-31, OL-13, OL-14 μελετήθηκαν με τη χρήση

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

περιθλασίμετρου ακτίνων Χ (XRD) τύπου Rigaku Ultima^{+} στον Τομέα Εφαρμογών Φυσικής και Φυσικής Περιβάλλοντος του Τμήματος Φυσικής Α.Π.Θ. Η ακτινοβολία που χρησιμοποιήθηκε για τις ακτίνες Χ ήταν CuKa με φίλτρο Ni, ταχύτητα ανίχνευσης (scanning speed) 0,05 ^{o}2θ/2sec και μήκος κύματος ακτινοβολίας 1,54056 Å για το εύρος μεταξύ 5° και 90°. Τα δείγματα με κωδικούς OL-10, OL-10cl αναλύθηκαν με τη χρήση περιθλασίμετρου ακτίνων Χ (XRD) τύπου Philips στον Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ. Η ακτινοβολία που χρησιμοποιήθηκε για τις ακτίνες Χ ήταν CuKa με φίλτρο Ni, η ταχύτητα ανίχνευσης (scanning speed) 0,01 °2θ/0,5s και μήκος κύματος ακτινοβολίας 1,54056 Å. Η μελέτη με τις ακτίνες Χ έγινε για το εύρος μεταξύ 3° και 63°.

Για την ταυτοποίηση των αποτελεσμάτων XRD έγινε χρήση της βάσης δεδομένων κατά JCPDS – International Centre for diffraction Data 1986 και 2003.

Για τη μελέτη των μεταλλικών ορυκτών κατασκευάστηκαν 5 στιλπνές τομές στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ. και μελετήθηκαν με τη χρήση μεταλλογραφικού μικροσκοπίου ανακλώμενου φωτός, τύπου Leitz (Laborlux 11 Pol S).

Για τη μελέτη της μορφολογίας και τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των ορυκτών έγινε χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) τύπου JEOL (840A) με αναλυτικό σύστημα EDS Link AN10000 στο διατμηματικό εργαστήριο της Σχολής Θετικών Επιστημών Α.Π.Θ. Η παρατήρηση των μεταλλικών ορυκτών στο SEM έγινε με τη βοήθεια εικόνας οπισθοανακλώμενων ηλεκτρονίων (back scattering image). Η διάμετρος της δέσμης ήταν περίπου 1 μm και ο χρόνος μέτρησης 30 sec.

Η οπτική περιγραφή και φωτογράφηση των υλικών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση οπτικού στερεοσκοπίου τύπου Zeiss (Stemi DV4).

2.5. Γεωχημεία

Για την παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκαν 16 χημικές αναλύσεις σε δείγματα αποθέσεων τέλματος από δύο εργαστήρια, της εταιρείας Ελληνικός Χρυσός Α.Ε. και της Acme Analytical Laboratories Ltd.

Οι αναλύσεις των δειγμάτων με κωδικό OL-1.1, OL-7, OL-8, OL-12, OL-13.1, OL-14.1, OL-17 και OL-39 πραγματοποιήθηκαν από την εταιρεία Ελληνικός Χρυσός Α.Ε. με τις αναλυτικές μεθόδους ICP, ατομικής απορρόφησης (AAS), πυρομεταλλουργίας (Fire Assay) και με χρήση κλιβάνου καύσης (LECO/Σταθμικά). Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι EDTA/ICP/ASS για τα στοιχεία Pb και Zn, ICP/ASS για τα στοιχεία Fe και As και

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ICP για τα στοιχεία Ni, Cu, Mn, Cr, Cd, Al, Ba, Be, Bi, B, Ca, Co, Li, Mg, Mo, K, Se, Sr, Tl, Ti, V, Na και Sb. Ο Ag αναλύθηκε με τη μέθοδο της πυρομεταλλουργίας (Fire Assay), ενώ το S με χρήση κλιβάνου καύσης (LECO/Σταθμικά).

Αναλύσεις επίσης πραγματοποιήθηκαν σε επιπλέον 8 δείγματα (OL-1.2, OL-2, OL-3, OL-9, OL-10, OL-13.2, OL-14.2, OL-31) για 34 στοιχεία (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, K, LA, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Se, Sr, Te, Th, Ti, Tl, V, W και Zn) με τη μέθοδο ICP-ES και διαλυτοποίηση σε Aqua Regia (95^{o}C) στα εργαστήρια της Acme Analytical Laboratories Ltd, στο Vancouver του Καναδά με ISO 9001:2008 FM 63007.

Οι μετρήσεις του pH για 16 δείγματα πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο του προσδιορισμού σε αιώρημα απιονισμένου νερού με βάση τη μέθοδο McLean (1982) με χρήση ηλεκτρονικού πεχάμετρου τύπου pH301 HANNA Instruments, στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ. Η αναλογία του αιωρήματος ήταν 1:1, 20 gr δείγματος / 20 ml απιονισμένου νερού και με θερμοκρασία αιωρήματος 19,3 ^{o}C, με εξαίρεση το δείγμα με κωδικό OL-2 για το οποίο η αναλογία αιωρήματος ήταν 1:5 (5 gr δείγματος / 25 ml απιονισμένου νερού). Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε έπειτα από 1 h (30 λεπτά περιοδικής ανάδευσης και 30 λεπτά μερικής καθίζησης).

3. Η μεταλλευτική ιστορία στη ΒΑ Χαλκιδική από την Αρχαϊκή περίοδο έως σήμερα

Οι αρχαίες μεταλλευτικές στοές αλλά και το πλήθος των σκωριών που εντοπίζονται στη ΒΑ Χαλκιδική μαρτυρούν πως κατά την αρχαιότητα υπήρξε έντονη μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα στην περιοχή (Vavelidis et al. 1983, Wagner et al. 1986). Παρόλο που δεν υπάρχουν σαφείς ιστορικές αναφορές για τη μεταλλευτική δραστηριότητα στην περιοχή κατά την αρχαιότητα, από τη μελέτη στοιχείων που προέκυψαν από ανασκαφές στην Ολυμπιάδα, στην περιοχή δηλαδή όπου βρίσκονταν τα αρχαία Στάγειρα (Σισμανίδης 1996), γενέτειρα του Αριστοτέλη, καθώς και από βεβαιωμένα ίχνη της μεταλλευτικής δραστηριότητας στην ευρύτερη περιοχή, η εκμετάλλευση του ορυκτού πλούτου για την εξαγωγή μολύβδου και αργύρου φαίνεται πως είχε αρχίσει ήδη από τον 6^{o} π.Χ. αιώνα (Κονοφάγος 1980, Βαβελίδης 2009, Βαβελίδης και Μέλφος 2012), ενώ οι Vavelidis et al. (1983) με βάση τα χαρακτηριστικά των αρχαίων μεταλλευτικών στοών στην Ολυμπιάδα

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

τοποθετούν την έναρξη των μεταλλευτικών δραστηριοτήτων στην περιοχή τουλάχιστον στην αρχαϊκή εποχή.

3.1. Η μεταλλευτική δραστηριότητα στη ΒΑ Χαλκιδική από τον 6^{ο} έως το 2^{ο} αιώνα π.Χ.

Ο Κονοφάγος (1980) θεωρεί πως εφόσον στο Παγγαίο, δεν εντοπίζονται εκτεταμένα αργυρούχα μεταλλεύματα μολύβδου, πιθανώς για τους Αθηναίους πηγή αργύρου κατά τον 6^{ο} π.Χ. αιώνα, εκτός από το Λαύριο, να αποτελούσε και η περιοχή της ΒΑ Χαλκιδικής. Ο ίδιος εικάζει πως ο Πεισίστρατος κατά την δεύτερη εξορία του, από το 556 έως το 546 π.Χ., όντας καλός γνώστης της μεταλλευτικής και μεταλλουργικής τέχνης για την παραγωγή αργύρου, εκμεταλλεύτηκε πρώτα τον άργυρο στη Χαλκιδική και ύστερα τον χρυσό στο Παγγαίο, πλουτίζοντας και δημιουργώντας έτσι μισθοφορικό στρατό.

Κατά την Κλασική εποχή, το κυριότερο μεταλλευτικό κέντρο της Ελλάδας υπήρξε το Λαύριο, στον άργυρο του οποίου στηρίχθηκε η οικονομική, πολιτιστική και στρατιωτική κυριαρχία της Αθήνας. Το Λαύριο και η Αθήνα κατά το «Χρυσό Αιώνα» του Περικλή γνώρισαν τεράστια ακμή η οποία συνεχίστηκε έως το τέλος του 4^{ου} π.Χ. αιώνα, με μόνο σημείο παρακμής κατά τη διάρκεια του Πελοποννησιακού πολέμου. Το αργυρό τετράδραχμο των Αθηνών, η «Λαυρεωτική Γλαύκα», έγινε το σημαντικότερο νόμισμα του τότε γνωστού κόσμου.

Παρόλα αυτά οι αναφορές από αρχαίους συγγραφείς για μεταλλευτική δραστηριότητα στη ΒΑ Χαλκιδική παράλληλα με αυτή στη λαυρεωτική είναι ανεπαρκείς.

Σύμφωνα με τον Κονοφάγο (1980) από τα μέσα του 4^{ου} π.Χ. αιώνα τα μεταλλεία του Λαυρίου δέχονται ισχυρό ανταγωνισμό και σταδιακά οδηγούνται στην παρακμή λόγω της κυριαρχίας των Μακεδόνων. Ο ίδιος σημειώνει πως ο Φίλιππος Β', το 356 π.Χ., καταλαμβάνει τα μεταλλεία του Παγγαίου και την ευρύτερη περιοχή, εισάγει τον διμεταλλισμό και κόβει χρυσά και αργυρά νομίσματα που συναγωνίζονται έντονα τη «Λαυρεωτική Γλαύκα». Όπως αναφέρει ο Κονοφάγος (1980), είναι πιθανόν τα αργυρούχα κοιτάσματα της Χαλκιδικής να αποτελούσαν πιθανή πηγή μεταλλεύματος για τα νομισματοκοπεία επί Φιλίππου Β'. Επιπλέον, οι Βαβελίδης (2009) και Βαβελίδης και Μέλφος (2012) αναφέρουν πως τόσο οι ανασκαφικές ενδείξεις στα αρχαία Στάγειρα (σημερινή Ολυμπιάδα), όσο και τα βεβαιωμένα ίχνη μεταλλευτικής δραστηριότητας, μαρτυρούν πως η εκμετάλλευση του ορυκτού πλούτου στην περιοχή είχε ξεκινήσει τουλάχιστον από τον 6^{ο} αιώνα π.Χ.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Συμπερασματικά λοιπόν, φαίνεται πως η ισχύς της Μακεδονικής αυτοκρατορίας την εποχή του Μεγάλου Αλεξάνδρου στηρίχθηκε, αφενός στα «ατελείωτα πολεμικά λάφυρα σε πολύτιμα μέταλλα, που αποκομίζονταν από την κατάκτηση της Ανατολής», όπως αναφέρει ο Κονοφάγος (1980) αλλά και στην εκμετάλλευση των κοιτασμάτων της Μακεδονίας και Θράκης (Βαβελίδης 2009).

3.2. Ρωμαϊκή περίοδος (146 π.Χ. - 330 μ.Χ.)

Η μεταλλευτική - μεταλλουργική δραστηριότητα συνεχίζεται όμως κατά τη Ρωμαϊκή περίοδο, όπως αποδεικνύεται από μελέτες με χρονολόγηση ^{14}C (Wagner et al. 1986) σε στοά στην περιοχή Μεταγγίτσι που έδωσαν ηλικίες 60 - 130 μ.Χ. και 330 - 500 μ.Χ. Με βάση αυτά τα στοιχεία αποδεικνύεται πως υπήρχε μεταλλευτική δραστηριότητα στην περιοχή, αλλά ίσως να μην ήταν τόσο έντονη, καθώς όπως αναφέρουν οι Spiering et al. (2000), η ΒΔ Ιβηρική Χερσόνησος, με 60.000 δούλους υπό την ηγεμονία του Ρωμαϊκού στρατού, ήταν η περιοχή με τη μεγαλύτερη παραγωγή χρυσού στη Ρωμαϊκή αυτοκρατορία.

Αναφορές για εκμετάλλευση κατά τη Ρωμαϊκή περίοδο έρχονται και από δύο αρχαίους συγγραφείς, το Διόδωρο το Σικελιώτη και τον Cassiodorus.

Ο Διόδωρος ο Σικελιώτης (XXXI. 8,1) αναφέρει πως οι Ρωμαίοι έκλεισαν τα μεταλλεία αργύρου και χρυσού στη Μακεδονία το 167 π.Χ., αφενός για να αποφευχθεί ενδεχόμενη καταπίεση και δυσαρέσκεια των κατοίκων και αφετέρου για να αποκοπούν από πηγές πλούτου που θα μπορούσε να τροφοδοτήσει κάποια επανάσταση στην περιοχή.

Ο Cassiodorus στο Chronica Minora (II.130), αναφέρει πως έπειτα από περίπου 10 χρόνια, το 158 π.Χ., τα μεταλλεία επαναλειτουργούν, αλλά όπως αναφέρει ο Davies (1935) εγκαταλείπονται μετά από ένα διάστημα, πιθανώς από εξάντληση των αποθεμάτων ή από τους πολέμους που έλαβαν χώρα στην περιοχή.

3.3 Βυζαντινή περίοδος (330 - 1453)

Τα μεταλλεία στην περιοχή φαίνεται πως ακμάζουν στους Βυζαντινούς χρόνους με μεταλλευτικό κέντρο πλέον το χωριό Σιδηροκαύσια, όπως αναφέρεται από το 866 μ.Χ. και έπειτα (Papachryssanthou 1974, Παπάγγελος 1991), ονομασία που από μόνη της μαρτυρά μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα. Σύμφωνα με τον Βακαλόπουλο (1964) η θέση των Σιδηροκαυσίων ήταν βόρεια της σημερινής Στρατονίκης (παλαιό Ίσβορο) σε απόσταση 7 km δυτικά της ακτής. Ο ίδιος αναφέρει πως η περιοχή ήταν μια ορεινή κωμόπολη με υγιεινό κλίμα και κατάφυτη, όμως η ξύλευση απαγορεύονταν γιατί τα δέντρα χρησιμοποιούνταν στα καμίνια για την τήξη του αργύρου, ενώ τα πολλά νερά της περιοχής κινούσαν τις μεταλλευτικές εγκαταστάσεις. Ο Παπάγγελος (1991) σημειώνει πως αν

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

εξαιρέσει κανείς το τοπωνύμιο των Σιδηροκαυσίων ως ένδειξη μεταλλευτικής δραστηριότητας, αυτή μπορεί επιπλέον να επιβεβαιωθεί από χωριά που προϋπήρχαν και έφεραν σύμφωνα με τον Bompaire (1964) ονόματα όπως, «Μετάλλιν» και «Ρούδαβα» κοντά στην Ιερισσό και τη Μεγάλη Παναγιά.

Χρονολόγηση ^{14}C που πραγματοποιήθηκε από τους Wagner et al. (1986) σε δείγματα ξυλάνθρακα που βρέθηκαν ανάμεσα σε αδιατάραχα στρώματα σκωριών από την περιοχή Μαύρες Πέτρες, στην Στρατονίκη (νότια των αρχαίων Σιδηροκαυσίων) έδωσαν ηλικίες περίπου 1270 - 1290 μ.Χ., που επιβεβαιώνουν την μεταλλευτική δραστηριότητα κατά τα βυζαντινά χρόνια.

3.4. Οθωμανική περίοδος (1453 - 1821)

Η μεταλλευτική δραστηριότητα στη ΒΑ Χαλκιδική συνεχίζεται και κατά την Οθωμανική περίοδο με εναλλασσόμενες περιόδους ακμής και παρακμής και επιβεβαιώνεται από πλήθος εγγράφων και αναφορών καθώς και από αρχαιομετρικές μετρήσεις.

Στοιχεία που επιβεβαιώνουν την μεταλλευτική δραστηριότητα έρχονται από τους Wagner et al. (1986) οι οποίοι πραγματοποίησαν χρονολογήσεις με τη μέθοδο της θερμοφωταύγειας σε θραύσματα κεραμικών που βρέθηκαν σε καμίνους τήξης στην περιοχή της Ολυμπιάδας, οι οποίες έδωσαν ηλικία 1579 ±33.

Επιπλέον, δείγματα άνθρακα από μια σειρά εγκαταστάσεων χύτευσης στη θέση Κηπουρίστρας Λάκκος στην περιοχή Ολυμπιάδας, που μελετήθηκαν στο πλαίσιο Προγράμματος Αρχαιομεταλλουργικής – Αρχαιολογικής έρευνας του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ. και της ΙΣΤ' Εφορείας Κλασικών και Προϊστορικών Αρχαιοτήτων έδωσαν στα ανώτερα στρώματα ηλικίες 1431 και 1656 μ.Χ. δηλαδή μεταβυζαντινών και υστεροβυζαντινών χρόνων (Βαβελίδης 2009, Βαβελίδης και Μέλφος 2012).

Η μεταλλουργική δραστηριότητα κατά την περίοδο της Οθωμανική αυτοκρατορίας, κυρίως μεταξύ 16^{ου} και 18^{ου} αιώνα, επιβεβαιώνεται επιπλέον από το πλήθος μεταλλουργικών σκωριών που εντοπίζονται στους χώρους που πραγματοποιούνταν εκκαμίνευση (Wagner et al. 1986). Στην περιοχή της Ολυμπιάδας οι αρχαίες σκωρίες φθάνουν τους 200.000 t (Wagner et al. 1986), ενώ σύμφωνα με τους ίδιους πάνω από 1 Mt μεταλλευτικών σκωριών απαντούν στην ευρύτερη περιοχή, που μπορεί να αντιστοιχηθεί με παραγωγή πάνω από 150.000 t καθαρού μολύβδου και 300 t αργύρου. Οι πληροφορίες από τις χρονολογήσεις των Wagner et al. (1986), Βαβελίδη (2009) και Βαβελίδη και Μέλφου (2009) έρχονται σε σαφή συμφωνία με τις ιστορικές πηγές για την μεταλλευτική δραστηριότητα στην περιοχή κατά την Οθωμανική περίοδο.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Η λειτουργία των μεταλλείων αναφέρεται προς τα τέλη του 15ου αιώνα από φερμάνι του Μεχμέτ Β' το 1475/1476, που αφορά τις καταβολές των φόρων από την εκμετάλλευση (Βακαλόπουλος 1964). Η δραστηριότητα συνεχίζεται και τις επόμενες δεκαετίες κατά τον Anhegger (1943) που όμως δεν είναι ιδιαίτερα προσοδοφόρα όπως καταγράφει. Παρόλα αυτά, τα Σιδηροκαύσια από το 1530 και μετά, αφότου ο Σουλεϊμάν Α' (1520 - 1566) είχε αναδιοργανώσει τα μεταλλεία, γνωρίζουν νέα ακμή (Anhegger 1943, Βακαλόπουλος 1964, 1989). Ο Βακαλόπουλος (1964) αναφέρει πως κατά μέσο όρο ο σουλτάνος εισέπραττε το μήνα ως φόρο μετάλλευμα αξίας περίπου 18.000 - 30.000 δουκάτων. Επίσης, με βάση τα στοιχεία του Γάλλου περιηγητή Belon (1555) για την επεξεργασία του αργύρου ή του χρυσού εργάζονταν στους 500 – 600 φούρνους στην ευρύτερη περιοχή πάνω από 6.000 εργάτες διαφόρων εθνοτήτων όπως Αλβανοί, Έλληνες, Εβραίοι, Βλάχοι, Κιρκάσιοι, Σέρβοι και Τούρκοι.

Στα Σιδηροκαύσια κατά την περίοδο της Οθωμανικής αυτοκρατορίας λειτουργούσε και νομισματοκοπείο για την κοπή χρυσών και αργυρών νομισμάτων, το οποίο σύμφωνα με τον Βακαλόπουλο (1964) έκλεισε στα μέσα του 17ου αιώνα, ενώ από τα τέλη του ίδιου αιώνα και εξής είναι φανερή η βαθμιαία παρακμή των μεταλλείων της Χαλκιδικής (Anhegger 1943).

Στα τέλη του 18ου αιώνα στην ΒΑ Χαλκιδική όπως αναφέρουν ιστορικές πηγές (Βακαλόπουλος 1973, 1989, Παπάγγελος 1991) αναπτύσσεται ένα είδος μεταλλευτικού συνεταιρισμού, στον οποίο μετέχουν 12 χωριά της περιοχής (Γαλάτιστα, Βάβδος, Ραβνά, Στανός, Βαρβάρα, Λιαρίγκοβη, Νοβοσέλο, Μαχαλάς, Ίσβορος, Χωρούδα, Ρεβενίκια και Ιερισσός), η οποία με πρωτεύουσα την Λιαρίγκοβη (σημερινή Αρναία) ήταν γνωστή ως Μαντεμοχώρια. Ο κύριος τόπος εξαγωγής του αργύρου παραμένει όμως το χωριό Σιδερόκαψα (βυζαντινά Σιδηροκαύσια).

Στοιχεία για την ίδρυση του συνεταιρισμού αυτού δίνονται από τον Βακαλόπουλο (1973, 1989) από φερμάνι του 1775 που αναφέρει τη μειωμένη παραγωγή, τις κακές συνθήκες εργασίας στα μεταλλεία καθώς και την εξαθλίωση των εργατών, παράγοντες που ώθησαν τους μεταλλωρύχους και τους κατοίκους της περιοχής να ζητήσουν από την Πύλη την ανάληψη της εκμετάλλευσης με συγκεκριμένες υποχρεώσεις απέναντί της, όπως και έγινε. Ο ίδιος αναφέρει πως ο συνεταιρισμός αναγνωρίστηκε και επικυρώθηκε με φερμάνι από την Πύλη, η οποία εμπιστεύτηκε την εκμετάλλευση των μεταλλείων στα γειτονικά χωριά με την υποχρέωση να καταβάλλουν σε αυτήν ένα ορισμένο ποσό από την παραγωγή, απαλλάσσοντας παράλληλα τους κατοίκους από άλλες φορολογίες.

Κάθε χωριό του μεταλλευτικού συνεταιρισμού είχε χωριστή δική του διοίκηση, γεγονός ιδιαίτερο για τα ελληνικά χωριά της εποχής, ενώ η κεντρική επιτροπή ή κυβέρνηση της

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ομοσπονδίας αποτελούνταν από δώδεκα αντιπροσώπους, έναν από κάθε μεγάλο χωριό. Η ίδια αντιπροσωπεία εξέλεγε μια τετραμελή επιτροπή, τους γνωστούς «βεκίλιδες» (vekil=αντιπρόσωπος), η οποία με τη βοήθεια ενός γραμματέα είχε διοικητικά και δικαστικά καθήκοντα στα Μαντεμοχώρια. Αντιπρόσωπος της Πύλης στην περιοχή ήταν ο «Μαδέμ-αγάς», ο οποίος δεν είχε ανάμειξη στα εσωτερικά των Μαντεμοχωρίων και τα καθήκοντά του περιορίζονταν στην εκτέλεση των αποφάσεων των «βεκίλιδων». Ο Παπάγγελος (1991) αναφέρει με βάση δύο επιστολές προερχόμενες από τα Μαντεμοχώρια, από το Αρχείο της μονής Χελανδαρίου πως, η ενιαία διοίκηση εκείνα τα χρόνια ήταν γνωστή με το όνομα «Κοινόν του Μαντεμίου».

Ο ίδιος πάντως υποστηρίζει πως, καθώς η συνέχεια της απόπειρας του φερμανιού του 1775 δεν είναι εξακριβωμένη, οι πρώτες σαφείς πληροφορίες για το σύστημα συνδιοίκησης στα Μαντεμοχώρια προέρχονται από τον Leake (1835), ο οποίος κατά την επίσκεψή του το 1806, αναφέρεται σε δώδεκα «ελευθεροχώρια», όπως τα ονομάζει, τα οποία διοικούνται από τον «Μαδέμ-αγά» που έχει και την διοίκηση του μεταλλείου. Επίσης ο Leake (1835) αναφέρεται και στην κοινοπραξία των Χάσικων, που βρίσκονταν κοντά στα Μαντεμοχώρια και περιγράφει πως είναι όμοια με εκείνη των μεταλλείων. Για τα μεταλλεία ο ίδιος περιγράφει πως λειτουργούσαν με πρωτόγονα μέσα και η επιχείρηση εξελίσσονταν σε αποτυχία. Το πλούσιο μετάλλευμα θραύονταν με πέτρες πάνω σε μια σανίδα με το χέρι και έπειτα ακολουθούσε πλύση και τήξη ξυλάνθρακα, ενώ το κατώτερης ποιότητας μετάλλευμα θραύονταν σε μεγαλύτερα κομμάτια και τήκονταν δύο φορές χωρίς προηγούμενη πλύση. Ο διαχωρισμός του αργύρου από το μόλυβδο γινόταν σε μια αναλογία 2 - 3 δράμια σε μια οκά 400 δραμιών.

Όσον αφορά την εκμετάλλευση των μεταλλείων από τους κατοίκους της περιοχής, ο Παπάγγελος (1991), θεωρεί πως η πρώτη σαφής πληροφορία είναι για το 1819 από φερμάνι του Νοεμβρίου 1820, που περιγράφει μίσθωμα των μεταλλείων από τα Μαντεμοχώρια.

Το 1821, το «Κοινόν του Μαντεμίου» συμμετείχε στην Ελληνική Επανάσταση ως νομικό πρόσωπο (Παπάγγελος 1991). Τον Ιούνιο του 1821 η ομοσπονδία αναδιοργανώνεται αποτελούμενη πλέον από πέντε επιτρόπους (Μαμαλάκης 1960), ενώ τον Αύγουστο του ίδιου έτους η ομοσπονδία παύει να υφίσταται, ειδικά μετά την καταστροφή των Μαντεμοχωρίων από την Τουρκική πλευρά και την μετανάστευση των κατοίκων στο Άγιο Όρος και στα νησιά (Χιονίδης 1977, Παπάγγελος 1991). Τα χωριά υπάγονται πια στη δικαιοδοσία του Πασά και του Καδή της Θεσσαλονίκης και εξακολουθούν να πληρώνουν τους κεφαλικούς φόρους έως και το 1830 (Βακαλόπουλος 1973).

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

3.5. Η ιστορία των μεταλλείων στη Σύγχρονη Ελλάδα (1821 - σήμερα)

3.5.1. «Γάλλο-Οθωμανική Α.Ε. Μεταλλεία Κασσάνδρας» (1893 – 1908)

Στα τέλη του 19ου αιώνα η Μακεδονία ανήκε ακόμα στην Οθωμανική αυτοκρατορία. Το 1893 η «Γάλλο-Οθωμανική Α.Ε. Μεταλλεία Κασσάνδρας» εξαγόρασε από το Τουρκικό κράτος τα μεταλλεία της ΒΑ Χαλκιδικής και τα εκμεταλλεύτηκε έως το 1908 (Παπαγρηγορίου κ.ά. 2010). Εξόρυσσε κατά κύριο λόγο τα μαγγανιούχα μεταλλεύματα στις Μαύρες Πέτρες και την Πιάβιτσα, ενώ το 1901 ξεκίνησε και την εκμετάλλευση των σουλφιδίων (Βαβελίδης και Μέλφος 2012). Σύμφωνα με τους Παπαγρηγορίου κ.ά. (2010), συνολικά 800.000 t μεταλλεύματος περιεκτικότητας 30 – 40% Mn παρήχθησαν έως το 1908, όταν και η εταιρεία διέκοψε τη λειτουργία της λόγω του ανταγωνισμού από τα μαγγανιούχα μεταλλεύματα της Μαύρης Θάλασσας.

3.5.2. Ανώνυμη Ελληνική Εταιρεία Χημικών Προϊόντων & Λιπασμάτων (ΑΕΕΧΠ&Λ) (1927 – 1991)

Όπως αναφέρθηκε η «Γάλλο-Οθωμανική Α.Ε. Μεταλλεία Κασσάνδρας» εκμεταλλεύτηκε τα μεταλλεία της ΒΑ Χαλκιδικής έως το 1908, πριν ξεκινήσουν δηλαδή οι Βαλκανικοί πόλεμοι (1912 - 1913), των οποίων η έκβαση με τη Συνθήκη του Βουκουρεστίου (1913) αλλάζει τα σύνορα της χώρας που φθάνουν πλέον μέχρι τον Νέστο.

Το 1927, λίγα χρόνια μετά τη λήξη του Α’ Παγκοσμίου πολέμου (1918) και τη Μικρασιατική καταστροφή (1922), η «Ανώνυμη Ελληνική Εταιρεία Χημικών Προϊόντων & Λιπασμάτων (ΑΕΕΧΠ&Λ)» (με έτος ίδρυσης το 1909) απέκτησε την «Οριστική Παραχώρηση Εκμετάλλευσης» από το Υπουργείο Εθνικής Οικονομίας και δημιουργήθηκε το Τμήμα Μεταλλείων της εταιρείας με το όνομα «Μεταλλεία Κασσάνδρας» (Παπαγρηγορίου κ.ά. 2010).

Το 1953 η ΑΕΕΧΠ&Λ ξεκίνησε τη λειτουργία του μεταλλείου του Μαδέμ Λάκκου και το 1957 αυτό των Μαύρων Πετρών με παραγωγή μικτών θειούχων μεταλλευμάτων. Παράλληλα εγκαθιστά στο Στρατώνι, στη θέση του παλιού πλυντηρίου, εργοστάσιο εμπλουτισμού διαφορικής επίπλευσης για την παραγωγή θειούχων συμπυκνωμάτων γαληνίτη, σφαλερίτη και σιδηροπυρίτη, ενώ το 1971 και 1974 εγκαθιστά δύο νέα εργοστάσια εμπλουτισμού στο Στρατώνι και την Ολυμπιάδα αντίστοιχα, δυναμικότητας 50 t/h το καθένα (Παπαγρηγορίου κ.ά. 2010).

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

3.5.3 TVX Hellas A.E. (1995 – 2002)

Η «Ανώνυμη Ελληνική Εταιρεία Χημικών Προϊόντων & Λιπασμάτων (ΑΕΕΧΠ&Λ)» το 1991 οδηγήθηκε σε πτώχευση, ακολουθούσαν τρεις διεθνείς διαγωνισμοί και το 1995 το ιδιοκτησιακό καθεστώς μετέβη στην εταιρεία με την επωνυμία «TVX Hellas A.E.» (Παπαγρηγορίου κ.ά. 2010, Forward et al. 2011).

Τρία χρόνια αργότερα η TVX Hellas αποχωρεί από τα μεταλλεία της ΒΑ Χαλκιδικής και στις 12 Δεκεμβρίου 2003 υπογράφει σύμβαση με το Ελληνικό Δημόσιο για την παραχώρηση σε αυτό του συνόλου της κυριότητας των «Μεταλλείων Κασσάνδρας».

3.5.4 Ελληνικός Χρυσός Α.Ε. (2004 - σήμερα)

Το 2004 συνάπτεται σύμβαση μεταξύ του Ελληνικού Δημοσίου και της εταιρείας «Ελληνικός Χρυσός Ανώνυμη Εταιρεία Μεταλλείων και Βιομηχανίας Χρυσού» που επικυρώνεται από τον Νόμο 3220/18.01.2004 (ΦΕΚ 15Α/2004) σύμφωνα με την οποία παραχωρούνται προς εκμετάλλευση τα «Μεταλλεία Κασσάνδρας Χαλκιδικής». Η «Ελληνικός Χρυσός» (Hellas Gold) σήμερα ανήκει κατά 95% στην Καναδική εταιρεία με την επωνυμία «Eldorado Gold Corporation» η οποία εξαγόρασε το 2012 το ποσοστό της προκατόχου, επίσης Καναδικής «European Goldfields Ltd» (Forward and Francis 2009, Eldorado Gold Corporation 2012), ενώ το υπόλοιπο 5% ανήκει στην εταιρεία «ΑΚΤΩΡ» (ΑΚΤΩΡ 2012).

4. Γεωλογία της περιοχής

4.1. Λιθοστρωματογραφία

Η περιοχή μελέτης βρίσκεται στη μεταλλευτική περιοχή της Ολυμπιάδας στο ΒΑ τμήμα της Χαλκιδικής και ανήκει γεωτεκτονικά στη Σερβομακεδονική μάζα. Αυτή εκτείνεται από το Στρυμόνα, όπου εντοπίζεται η τεκτονική γραμμή επώθησής της επάνω στη μάζα της Ροδόπης, έως δυτικά στο σημείο επαφής του κρυσταλλοσχιστώδους με τα Περμοτριαδικά ιζήματα της Περιροδοπικής, επίσης στη Χαλκιδική (Kockel and Walther 1965, Merciel 1966, Kockel and Walther 1968).

Το κρυσταλλοσχιστώδες της Σερβομακεδονικής μάζας (Σχ. 4.1) διαχωρίζεται σε δύο λιθοστρωματογραφικές - τεκτονικές ενότητες: την κατώτερη Ενότητα Κερδυλίων ανατολικά και την ανώτερη Ενότητα Βερτίσκου στα δυτικά (Kockel and Walther 1968, Kockel et al. 1971, 1977). Συγκεκριμένα, οι μεταλλοφορίες στην Ολυμπιάδα, Μαδέμ Λάκκο και Μαύρες

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Πέτρες, που σχετίζονται με τις αποθέσεις τελμάτων στη μεταλλευτική περιοχή της Ολυμπιάδας, εντοπίζονται στην Ενότητα Κερδυλίων (Σχ. 4.1).

Η Ενότητα Κερδυλίων καλύπτει ένα μικρό τμήμα ΒΔ του Στρυμονικού κόλπου από τις εκβολές του Στρυμόνα έως τις εκβολές του Στρατωνίου. Λιθολογικά αποτελείται από μιγματιτικούς, βιοτιτικούς, κεροστιλβικούς και γρανατούχους διμαρμαρυγιακούς γνεύσιους με φακούς αμφιβολιτών, αμφιβολιτιωμένους εκλογίτες και μάρμαρα, τα οποία συχνά εντοπίζονται σε ορίζοντες μεγάλου πάχους και φθάνουν σε βάθος τα 3.000 m, συνιστώντας τους βαθύτερους ορίζοντες της Σερβομακεδονικής μάζας, κατά τους Kockel and Walther (1968).

Σύμφωνα με τους ίδιους, η ακολουθία των σχηματισμών διαχωρίζεται σε έξι ορίζοντες από τα ανώτερα προς τα κατώτερα στρώματα που είναι οι εξής:

1. Ορίζοντας Ανώτερου Μαρμάρου, πάχους από 30 έως 300 m με παρεμβολές βιοτιτικών γνευσίων, βιοτιτικών – κεροστιλβικών γνευσίων, μαρμαρυγιακών σχιστόλιθων, επιδοτιτικών – ακτινολιθικών σχιστόλιθων και αμφιβολιτών. Στα δυτικά ο σχηματισμός αυτός έρχεται σε τεκτονική επαφή με την Ενότητα Βερτίσκου.

2. Ορίζοντας Βιοτιτικών Γνευσίων, πάχους από 700 έως 1.000 m με παρεμβολές βιοτιτικών – κεροστιλβικών γνευσίων, αμφιβολιτών και λεπτών ενστρώσεων μαρμάρων.

3. Ορίζοντας Ενδιάμεσου Μαρμάρου, πάχους 10 έως 200 m με παρεμβολές αμφιβολιτών και γνευσίων.

4. Ορίζοντας Βιοτιτικών Γνευσίων, πάχους περίπου 1.000 m με παρεμβολές αμφιβολιτών και ασβεστοπυριτικών πετρωμάτων.

5. Ορίζοντας Κατώτερου Μαρμάρου πάχους έως 150 m, ο οποίος είναι ιδιαίτερης σημασίας καθώς φιλοξενεί τις μεταλλοφορίες σουλφιδίων Pb-Zn-Au-Ag.

6. Ορίζοντας Βιοτιτικών Γνευσίων, πάχους περίπου 700 m που αποτελείται από μιγματιτικούς γνευσίους και αμφιβολίτες.

Σύμφωνα με τους Kalogeropoulos et al. (1989a,b) οι ενδιάμεσοι και κατώτεροι ορίζοντες των λευκών έως τεφρών μαρμάρων αποτελούνται ορυκτολογικά από ασβεστίτη, χαλαζία, μοσχοβίτη, χλωρίτη, φλογοπίτη και γραφίτη, ενώ οι ορίζοντες των κατώτερων μαρμάρων χρώματος επίσης τεφρού έως λευκού αποτελούνται από ασβεστίτη, δολομίτη, ροδοχρωσίτη, χαλαζία, χλωρίτη, τρεμολίτη, φλογοπίτη, διοψίδιο, ακτινόλιθο, κλινόχλωρο, σκαπόλιθο και γραφίτη. Συχνά εντός των κατώτερων μαρμάρων στο Μαδέμ Λάκκο απαντούν τα ορυκτά skarn ανδραδίτης, γρανάτης και επίδοτο, τα οποία απουσιάζουν από την Ολυμπιάδα. Τα ορυκτά τρεμολίτης, διοψίδιος, σκαπόλιθος και φλογοπίτης σχετίζονται με τις πηγματιτικές - απλιτικές φλέβες, ενώ ο γραφίτης στα μάρμαρα θεωρείται προϊόν

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

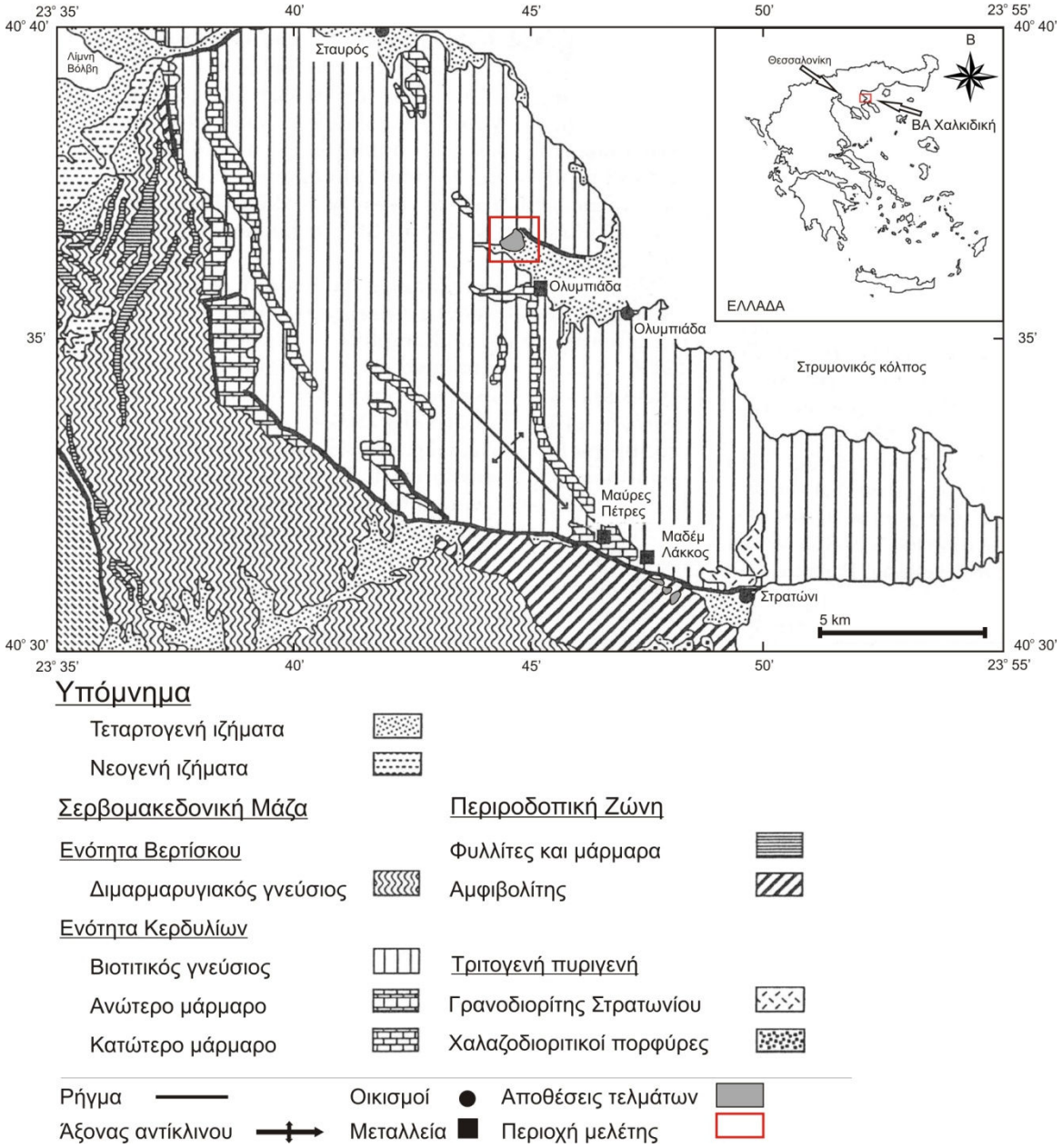
μεταμόρφωσης των ανθρακικών συστατικών. Οι ίδιοι συγγραφείς διαπιστώνουν πως στατιστικά η συγκέντρωση MgO, SiO_2, U, Ba, As, Sb, Cu, Mo, Zn, Ni και Ce είναι αυξημένη στα κατώτερα μάρμαρα σε σχέση με τα ενδιάμεσα και ανώτερα, ενώ η συγκέντρωση CaO μειώνεται κατ' αντιστοιχία.

Οι βιοτιτικοί γνεύσιοι είναι μεσόκοκκοι έως χονδρόκοκκοι, πτυχωμένοι και συχνά σχιστοποιημένοι, ενώ συνίστανται ορυκτολογικά από πλαγιόκλαστα, χαλαζία, βιοτίτη, γρανάτη, μικροκλινή, επίδοτο, τιτανίτη, απατίτη και ζιρκόνιο (Kalogeropoulos et al. 1989b). Οι Δημητριάδης (1974) και Kockel et al. (1977) πρότειναν πως οι βιοτικοί γνεύσιοι είναι παρα-γνεύσιοι με πρωτόλιθους γραουβάκες, ενώ οι Kalogeropoulos et al. (1989b) αναφέρουν πως ορισμένοι μόνο βιοτιτικοί γνεύσιοι είναι παρα-γνεύσιοι με προέλευση γραουβάκες, ενώ οι υπόλοιποι είναι ορθο-γνεύσιοι με πυριγενή προέλευση.

Οι κεροστιλβικοί - βιοτιτικοί γνεύσιοι αποτελούνται ορυκτολογικά από πλαγιόκλαστο, κεροστίλβη, βιοτίτη, χαλαζία, επίδοτο, γρανάτη και τιτανίτη και οι αμφιβολίτες από κεροστίλβη, πλαγιόκλαστο, βιοτίτη, κλινοπυρόξενο, επίδοτο και τιτανίτη (Nicolaou 1960, Δημητριάδης 1974, Kockel et al. 1977). Η προέλευση των αμφιβολιτών αποτέλεσε ενδιαφέρον επιστημονικό ερώτημα έως τα τέλη της δεκαετίας του 1980 με τον Δημητριάδη (1974) και έπειτα τους Kockel et al. (1977) να προτείνουν ιζηματογενή προέλευση με πρωτόλιθους μάργες. Η Κασώλη-Φουρναράκη (1981) με ορυκτολογικές και γεωχημικές μελέτες υποστηρίζει τη μαγματική προέλευση των αμφιβολιτών, όπως και οι Kalogeropoulos et al. (1989b), οι οποίοι υποστηρίζουν τη μαγματική προέλευση και για τους κεροστιλβικούς - βιοτιτικούς και λευκοκρατικούς γνεύσιους. Όσον αφορά την ηλικία του κρυσταλλοσχιστώδους, νεότερες μελέτες την αποδίδουν στο Προκάμβριο (555 – 587 Ma) ενώ τις διεισδύσεις των γρανιτών – ορθογνευσίων στο Σιλούριο (428 – 433 Ma) (Himmerkus et al. 2006).

Οι τρεις βαθύτεροι ορίζοντες της Ενότητας Κερδυλίων σύμφωνα με τον Δημητριάδη (1974) μεταμορφώθηκαν σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας της κορδιεριτικής - αμφιβολιτικής φάσης και στους ορίζοντες αυτούς παρατηρούνται ανατηκτικά φαινόμενα με δημιουργία μιγματιτών. Επιπλέον, το τελευταίο μεταμορφικό γεγονός λαμβάνει χώρα κατά το Ηώκαινο – Ολιγόκαινο σε συνθήκες μεταμόρφωσης που εξελίσσονται σε πρασινοσχιστολιθική φάση (Harre et al. 1968, Echtler et al. 1987), όπου πριν και κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, κυρίως στο χώρο της Ενότητας Κερδυλίων, εκδηλώνεται μαγματισμός με διεισδύσεις απλιτικών έως πηγματιτικών φλεβών (Δημητριάδης 1974**,** Sakellariou 1989).

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Σχήμα 4.1. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής μελέτης, τροποποιημένος από τον απλοποιημένο χάρτη των Nebel et al. (1991) κατά Kockel et al. (1978a και 1978b).

Νεότερες έρευνες αναφέρουν ότι από το Άνω Κρητιδικό και κατά τη διάρκεια του Τριτογενούς εξελίσσεται μια ΒΑ - ΝΔ εκτατική τεκτονική πίσω από το ορογενές (back-arc) η οποία υπήρξε από πλαστική έως ημιπλαστική και καθαρά θραυσιγενής μεταξύ Μειοκαίνου - Πλειοκαίνου με μεγάλη κίνηση προς τα ΝΔ, προκαλώντας κανονικά ρήγματα διαφόρων κατευθύνσεων και μεσαίων έως μεγάλων κλίσεων (Pavlides and Kilias 1987, Pavlides et al. 1990, Kilias et al. 1999, Φαλαλάκης 2004, Mountrakis 2006). Επιπλέον, τα ρήγματα αυτά θεωρούνται ενεργά τουλάχιστον από το Ολιγόκαινο έως σήμερα (Voidomatis et al. 1990).

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Τέλος, όσον αφορά τα τεκτονικά στοιχεία στην περιοχή απόθεσης των στείρων μεταλλευτικών υλικών στην Ολυμπιάδα, με βάση τα χαρτογραφικά δεδομένα των Kockel et al. (1978a) αυτά φαίνεται πως είναι τοποθετημένα στο υπερκείμενο τεκτονικό τέμαχος που προέκυψε από το ρήγμα «Ολυμπιάδος», που χαρακτηρίζεται κανονικό με διεύθυνση ΑΝΑ - ΔΒΔ και μεγάλη γωνία κλίσης ενώ το βόρειο τμήμα του χώρου απόθεσης έρχεται σε επαφή με τη γραμμή ολίσθησης (Σχ. 4.1.).

4.2. Τριτογενής μαγματισμός

Η περιοχή της Ανατολικής Χαλκιδικής χαρακτηρίζεται από μετα-ορογενετική όξινη μαγματική δραστηριότητα με διεισδύσεις μερικώς πορφυριτικών ασβεσταλκαλικών έως σωσονιτικών πυριγενών όγκων στο κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο κατά το Τριτογενές (Kockel et al. 1975, 1977, Tompouloglou et al. 1986, Fytikas et al. 1984).

Οι μεταλλοφορίες στις περιοχές της Ολυμπιάδας και του Στρατωνίου συνδέονται με τρεις κυρίως μαγματικές φάσεις σύμφωνα με τους Nicolaou (1960), Frei (1992) και Gilg and Frei (1994) και περιλαμβάνουν το γρανοδιορίτη του Στρατωνίου, τους γρανοδιοριτικούς έως χαλαζοδιοριτικούς πορφύρες της Φυσόκας καθώς και διεισδύσεις ανδεσιτικών - πορφυριτικών φλεβών στη περιοχή του Στρατωνίου.

Ο Τριτογενής μαγματισμός στην Ανατολική Χαλκιδική εκδηλώνεται επίσης και με τις διεισδύσεις των γρανοδιοριτών Σιθωνίας και Ιερισσού καθώς και του πορφύρη στις Σκουριές (Frei 1992).

4.2.1. Γρανοδιορίτης Στρατωνίου

Η πρώτη φάση μαγματισμού στη ΒΑ Χαλκιδική συνδέεται με τη διείσδυση του γρανοδιορίτη του Στρατωνίου στο κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο της Ενότητας Κερδυλίων όπου στην επιφάνεια εντοπίζεται μισό χιλιόμετρο βόρεια του οικισμού του Στρατωνίου, καλύπτοντας μια έκταση περίπου 3 km^2 (Nicolaou 1960, Kalogeropoulos et al. 1989b). Η διείσδυση χρονολογήθηκε με τη μέθοδο U/Pb σε ζιρκόνια στα 27,9 ±1,2 Ma (Gilg and Frei 1994). Ο γρανοδιορίτης είναι ασβεσταλκαλικού χαρακτήρα, λεπτόκοκκος έως αδρόκοκκος και αποτελείται ορυκτολογικά από πλαγιόκλαστο (An_{37-47}), Κ-αστρίους (Or_{88-92}), χαλαζία, βιοτίτη, μαγνητίτη, απατίτη, τιτανίτη και ζιρκόνιο (Nicolaou 1960, Tompouloglou 1981, Kalogeropoulos et al. 1989c, Frei 1992, Gilg and Frei 1994). Χαρακτηρίζεται από προπυλιτική και φυλλιτική εξαλλοίωση, ενώ δευτερογενώς σχηματίζονται τα ορυκτά ακτινόλιθος, χλωρίτης, επίδοτο, σερικίτης, ασβεστίτης, ρουτίλιο, αιματίτης, σιδηροπυρίτης και χαλκοπυρίτης. Στο γρανοδιορίτη του Στρατωνίου καθώς και στο γνεύσιο της Ενότητας Κερδυλίων διεισδύουν νεότερες μικρογρανιτικές έως δακιτικές φλέβες, που στις

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

περισσότερες περιπτώσεις παρουσιάζουν φυλλιτική εξαλλοίωση (Frei 1992, Gilg and Frei 1994).

Οι Kalogeropoulos et al. (1990) από μελέτες σε ισότοπα Nd-Sr, τις μεταβολές των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων καθώς και από τις μεταβολές των σπάνιων γαιών υποστηρίζουν πως ο γρανοδιορίτης του Στρατωνίου δημιουργήθηκε σε περιβάλλον υποβύθισης από ανάμειξη ενός βασικής σύστασης μάγματος, τύπου ηφαιστειακού τόξου (island arc type mafic magmas), με μικρή συμμετοχή πυριτικού και περισσότερο ισοτοπικά ραδιογενούς ανατηκτικού, ηπειρωτικής προέλευσης, μάγματος. Οι ίδιοι επισημαίνουν πως η τοποθέτηση του μαγματικού όγκου προκάλεσε άλω θερμικής μεταμόρφωσης στα γειτονικά πετρώματα που παρατηρείται τόσο από τις εμφανίσεις μεταλλοφοριών τύπου skarn καθώς και από τις σχετικές εξαλλοιώσεις.

Οι Gilg and Frei (1994) αναφέρουν επίσης την ανάπτυξη ζώνης Cu-skarn στην επαφή του γρανοδιορίτη του Στρατωνίου αλλά και των γρανοδιοριτικών έως χαλαζοδιοριτικών πορφυριτικών πετρωμάτων στην επαφή τους με τα μάρμαρα της Ενότητας Κερδυλίων, όπου η αντικατάσταση των συστατικών του μαρμάρου από ασβεστοπυριτικά ορυκτά εκτείνεται σε απόσταση 1 km από την επαφή του γρανοδιορίτη. Οι ίδιοι περιγράφουν πως στο πρώιμο άνυδρο skarn που φιλοξενείται σε ασβεστιτικό μάρμαρο κυριαρχεί ο ανδραδίτης γρανάτης και ο σαλικός κλινοπυρόξενος, ενώ στα δολομιτικά μάρμαρα το skarn αποτελείται από φορστερίτη, μαγνητίτη, ανυδρίτη και σπάνια φλογοπίτη. Η συμμετοχή σουλφιδίων, κυρίως σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη και μαγνητοπυρίτη στο πρώιμο άνυδρο skarn συνοδεύεται από το σχηματισμό ένυδρων ορυκτών skarn όπως αμφίβολοι, χλωρίτης, τάλκης, σερπεντίνης καθώς επίσης και από χαλαζία και ασβεστίτη. Η οικονομικής σημασίας μεταλλοφορία Pb-Zn-Au-Ag στο Στρατώνι και την Ολυμπιάδα διακόπτει τις σπάνιες εμφανίσεις skarn, ενώ ελαττώνεται πλησίον των γρανοδιοριτικών πορφύρων, εκεί όπου το skarn κυριαρχεί (Gilg and Frei 1994).

4.2.2. Πορφυριτικά πετρώματα Φυσόκας

Η δεύτερη μαγματική φάση περιλαμβάνει ισχυρά εξαλλοιωμένες πορφυριτικές φλέβες (porphyry stocks) και διεισδύσεις γρανοδιοριτικής έως χαλαζιακής – διοριτικής σύστασης που χρονολογήθηκαν στα 25,4 ±0,6 έως 24,4 ±0,6 Ma (K/Ar σε βιοτίτη) (Gilg and Frei 1994). Οι διεισδύσεις αυτές παρουσιάζουν ισχυρή φυλλιτική εξαλλοίωση και εντοπίζονται κυρίως μεταξύ των περιοχών Φυσόκα και Άσπρα Χώματα (Kockel et al. 1975, Papadakis and Michailidis 1976, Tompouloglou 1981, Περαντώνης 1982). Ορυκτολογικά αποτελούνται από αστρίους, κεροστίλβη, βιοτίτη και σπάνια φαινοκρυστάλλους χαλαζία μέσα στην κρυπτοκρυσταλλική μάζα αστρίων και χαλαζία. Οι άστριοι και τα φεμικά ορυκτά

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

αντικαθίστανται συχνά από σερικίτη, χλωρίτη, χαλαζία και ανθρακικά ορυκτά. Οι πορφύρες σύμφωνα με τους Gilg and Frei (1994) κόβουν τους μικρογρανίτες και τους απλίτες που εντοπίζονται στο γρανοδιορίτη του Στρατωνίου. Οι διεισδύσεις αυτές είναι ιδιαίτερης σημασίας κατά τον Frei (1992) και όπως θα περιγραφεί στη συνέχεια, σχετίζονται με την υδροθερμική δραστηριότητα που συνδέεται με την μεταλλογένεση στην περιοχή, με κύρια μεταλλευτικά κέντρα το Μαδέμ Λάκκο, τις Μαύρες Πέτρες και την Ολυμπιάδα.

4.2.3 Ανδεσιτικές – πορφυριτικές φλέβες Στρατωνίου

Η τρίτη και τελευταία φάση περιλαμβάνει διεισδύσεις ανδεσιτικών - πορφυριτικών φλεβών, που χρονολογήθηκαν με τη μέθοδο K/Ar σε βιοτίτη στα 19,1 ±0,6 Ma (Gilg and Frei 1994). Οι ανδεσιτικοί πορφύρες αποτελούνται ορυκτολογικά από βιοτίτη, κεροστίλβη και πλαγιόκλαστο που εντοπίζονται διασκορπισμένα μέσα σε μια κρυπτοκρυσταλλική έως αφανιτική μάζα. Σύμφωνα με τους ίδιους συγγραφείς, μια από αυτές τις διεισδύσεις διακόπτει το προγενέστερο ρήγμα του Βαθύλακκου δίπλα στην περιοχή Μαδέμ Λάκκος, καθώς και την επίσης προγενέστερη μεταλλοφορία Pb-Zn-Au-Ag από μετασωμάτωση μέσα στα ανθρακικά πετρώματα, ενώ βορειότερα, οι ίδιες φλέβες διεισδύουν και στο γρανοδιορίτη του Στρατωνίου (Neubauer 1957, Nicolaou 1960). Η τοποθέτηση των φλεβών σύμφωνα με τους Gilg and Frei (1994) οριοθετεί την κατώτερη ηλικία της μεταλλοφορίας στην περιοχή.

Επιπλέον, το ίδιο ρήγμα (Βαθύλακκου) διακόπτει και ένα πρασινότεφρο πυριγενές σώμα, που έχει αναφερθεί είτε ως ρυοδακίτης (Nebel et al. 1991), είτε ως λαμπροφύρης (Kalogeropoulos et al. 1989b). Ο σχηματισμός αυτός αποτελείται ορυκτολογικά από πυριτιωμένους περιφερειακά χαλαζιακούς ξενόλιθους, ανθρακικά ορυκτά, ξενόλιθους δολομιτικού μαρμάρου, φυλλώδεις κρυστάλλους Cr-μοσχοβίτη, ιδιόμορφους φαινοκρυστάλλους απατίτη και σουλφίδια, διασκορπισμένα σε μια αφανιτική μάζα πλούσια σε ανθρακικά υλικά. Οι Gilg and Frei (1994) με βάση τα ιστολογικά χαρακτηριστικά των λαμπροφυρών υποστηρίζουν πως τα ανθρακικά συστατικά καθώς και ο μοσχοβίτης προέρχονται από τα γειτονικά πετρώματα και ο σχηματισμός τους δεν σχετίζεται με υδροθερμική εξαλλοίωση. Επιπλέον, σύμφωνα με τους ίδιους, η ύπαρξη θραυσμάτων χαλαζία και ανθρακικών ξενολίθων στους ανδεσιτικούς πορφύρες (Nicolaou 1960, Nebel 1989) υποδεικνύει πως οι λαμπροφύρες τελικά δεν αποτελούν ξεχωριστό τύπο από αυτούς.

5. Τύποι μεταλλοφορίας στην περιοχή Ολυμπιάδας - Στρατωνίου

Στη ΒΑ Χαλκιδική και συγκεκριμένα στα μεταλλευτικά κέντρα Μαδέμ Λάκκου, Μαύρων Πετρών και Ολυμπιάδας που καταλαμβάνουν μια έκταση 317 km^2 (Forward and

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

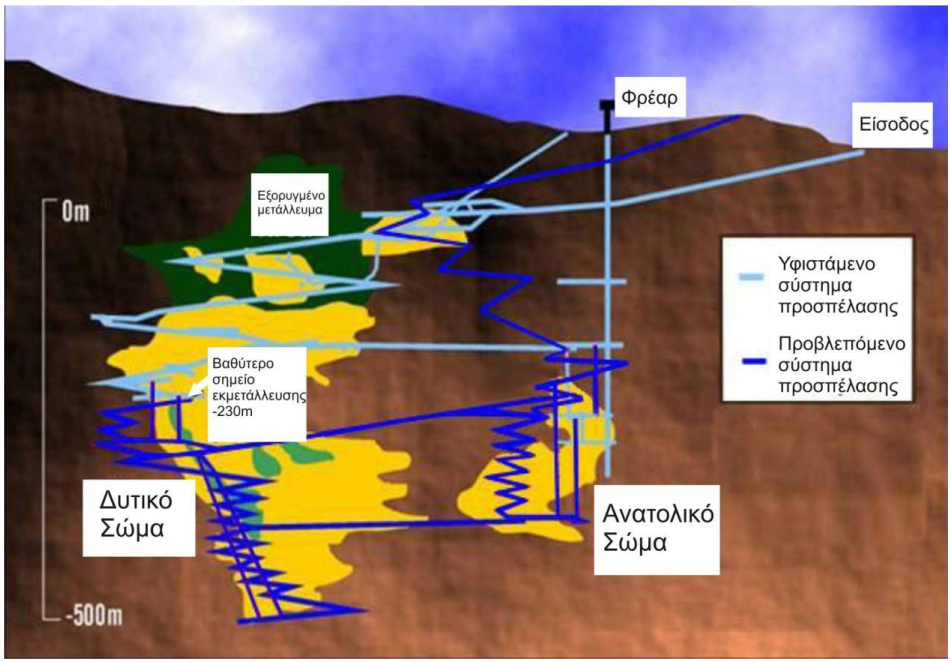
Francis 2009), απαντούν μεταλλοφορίες μικτών θειούχων Pb-Zn-Au-Ag με παρόμοια κοιτασματολογικά χαρακτηριστικά.

Η μεταλλοφορία στην Ολυμπιάδα είναι στρωματόμορφη και μορφής «strata bound» και φιλοξενείται εντός του ορίζοντα των Κατώτερων Μαρμάρων καθώς και κατά μήκος της ανώτερης επαφής με τον υπερκείμενο βιοτιτικό γνεύσιο (Neubauer 1957, Nicolaou 1960, 1964, Kalogeropoulos et al. 1989b). Οι Nicolaou and Kokonis (1980) περιγράφουν τη μορφολογία της μεταλλοφορίας στην Ολυμπιάδα η οποία έχει παράταξη ΒΑ - ΝΔ με μήκος περίπου 1,5 km και γωνία κλίσης 30 – 35^{o} ΝΑ, φθάνει σε βάθος τουλάχιστον τα - 300 m, ενώ το πάχος της είναι περίπου 12 m. Στην τεχνική έκθεση της European Goldfields Ltd (Forward et al. 2011) αναφέρεται πως το κοίτασμα αυτό χωρίζεται σε δύο μεταλλοφόρα σώματα, το δυτικό και το ανατολικό όπως απεικονίζονται στο Σχ. 5.1. Το Δυτικό Μεταλλοφόρο Σώμα έχει πλάτος περίπου 250 m, εντοπίζεται σε βάθος έως 500 m από την επιφάνεια, ενώ το πάχος του είναι 5 - 15 m με κλίση κατά μέσο όρο 30 – 35^{o} Α. Το Ανατολικό Μεταλλοφόρο Σώμα βρίσκεται περίπου 150 m ανατολικά του έτερου σώματος, έχει μορφή αντίκλινου και παρουσιάζει μεγαλύτερο πάχος κατά μήκος του άξονα με μέσο όρο 7 m. Το πλάτος του είναι κατά μέσο όρο 75 m και κλίνει 25 – 30 ^{o} ΝΑ.

Οι Nicolaou (1960) και Kalogeropoulos et al. (1989b) παρατηρούν δύο τύπους μεταλλοφορίας στην Ολυμπιάδα, την απαραμόρφωτη και την παραμορφωμένη. Η απαραμόρφωτη εντοπίζεται α) ως υλικό πλήρωσης έγκοιλων μέσα στο μάρμαρο και συνοδεύεται από ροδοχρωσίτη, σουλφίδια και ελάχιστο χαλαζία, β) ως συμπαγή συσσωματώματα (bands) πλούσια σε σφαλερίτη, σιδηροπυρίτη, αρσενοπυρίτη και ελάχιστο γαληνίτη και χαλαζία, γ) σε κενούς χώρους, διάκενα και φλέβες που επικρατούν ο σιδηροπυρίτης, ο σφαλερίτης, ο γαληνίτης, διάφορα σουλφίδια και χαλαζίας και δ) υπό τη μορφή διάσπαρτων σουλφιδίων μέσα στο μάρμαρο. Η παραμορφωμένη μεταλλοφορία εντοπίζεται σπάνια και χαρακτηρίζεται από μυλονιτίωση και «brecciation» καθώς και από πτυχώσεις, κατακλαστική υφή και ανακρυστάλλωση. Οι Kalogeropoulos et al. (1989b) από γεωχημικές μελέτες τοποθετούν τη μεταλλοφορία στην Ολυμπιάδα στην κατηγορία αντικατάστασης skarn (skarn replacement type). Επιπλέον, οι ίδιοι από γεωχημικές, ορυκτολογικές και σε ρευστά εγκλείσματα μελέτες υποστηρίζουν πως η μεταλλοφορία στην Ολυμπιάδα είναι κυρίως «distal» φάση με μορφή αντικατάστασης στα μάρμαρα, ενώ αυτή στο Μαδέμ Λάκκο «proximal» σε ένα σύστημα τύπου αντικατάστασης skarn.

Ορυκτολογικά, το κοίτασμα της Ολυμπιάδας αποτελείται κυρίως από σιδηροπυρίτη, σφαλερίτη, γαληνίτη και αρσενοπυρίτη. Τα δευτερεύοντα ορυκτά είναι χαλκοπυρίτης,

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Σχήμα 5.1. Δυτικό και ανατολικό μεταλλοφόρο σώμα στο μεταλλείο της Ολυμπιάδος κατά Forward et al. (2011).

τετραεδρίτης, βουλανζερίτης, βουρνονίτης, μαγνητοπυρίτης, μαρκασίτης, γεωκρονίτης, εναργίτης, γραφίτης και αυτοφυής χρυσός, ενώ τα σύνδρομα ορυκτά είναι χαλαζίας, ροδοχρωσίτης και ασβεστίτης (Nicolaou 1964, Nicolaou and Kokonis 1980, Kalogeropoulos and Economou 1987, Kalogeropoulos et al. 1989b).

Όσον αφορά τις μεταλλοφορίες στο Μαδέμ Λάκκο και στις Μαύρες Πέτρες, εκτός από τα συσσωματώματα που φιλοξενούνται εντός των ανθρακικών σχηματισμών εντοπίζονται επίσης και εντός των ρηγμάτων, διακένων και διακλάσεων, με πιο χαρακτηριστική περίπτωση το ρήγμα «Στρατωνίου – Βαρβάρας», (Σχ. 4.1) κοντά ή κατά μήκος του οποίου, σύμφωνα με τον Neubauer (1957), συγκεντρώνεται μεταλλοφορία σουλφιδίων που συνοδεύεται από πυριτικά σύνδρομα ορυκτά και ροδοχρωσίτη (Εικ. 5.2). Συχνά οι μεταλλοφορίες εντοπίζονται και κατά μήκος των επαφών των σχηματισμών, συγκεκριμένα, στο Μαδέμ Λάκκο κατά μήκος της επαφής του μαρμάρου με το βιοτιτικό γνεύσιο, ενώ στις Μαύρες Πέτρες κατά μήκος της τεκτονικής επαφής του βιοτιτικού γνευσίου με τον αμφιβολίτη (Kalogeropoulos et al. 1989b).

Στο Μαδέμ Λάκκο και τις Μαύρες Πέτρες το κοίτασμα αποτελείται ορυκτολογικά από σιδηροπυρίτη, σφαλερίτη, αρσενοπυρίτη και χαλκοπυρίτη και τα δευτερεύοντα ορυκτά είναι τενναντίτης, βουρνονίτης, μαγνητοπυρίτης, μαρκασίτης, βουλανζερίτης, κουβανίτης, χαλκοσίνης, κοβελίνης, μαγνητίτης, αιματίτης, γραφίτης και αυτοφυής χρυσός. Τα σύνδρομα

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Εικόνα 5.2. Εμφάνιση ροδοχρωσίτη σε σύμφυση με συμπαγή μεταλλοφορία από σιδηροπυρίτη, σφαλερίτη και γαληνίτη. Στοά στο μεταλλείο Μαύρων Πετρών. Μήκος φωτογραφίας ½ m.

ορυκτά είναι ασβεστίτης, χαλαζίας και ροδοχρωσίτης, ενώ ως δευτερεύοντα σύνδρομα απαντούν οι γρανάτες και το επίδοτο (Kalogeropoulos 1989b).

Ο Gilg (1993) αναφέρει πως στην ΒΑ Χαλκιδική απαντούν διάφοροι τύποι μεταλλοφορίας, όπως πορφυριτικού Cu, Cu-skarn, Pb-Zn-Au-Ag αντικατάστασης ανθρακικών (carbonate-replacement), φλεβικού τύπου, καθώς και οξειδίων Mn ως υλικά πλήρωσης διακένων (fracture-controlled). Οι εμφανίσεις οξειδίων Mn εντοπίζονται κυρίως σε διακλάσεις και διάκενα στις περιοχές Πιάβιτσα, Βαρβάρα, Ζέπκο και Βίνα, στα εξωτερικά σημεία του υδροθερμικού συστήματος και παρουσιάζουν ταύτιση ισοτόπων Pb με τη μεταλλοφορία στο Μαδέμ Λάκκο (Frei 1992).

Η μεταλλογένεση των μικτών θειούχων Pb-ZnAu-Ag και των τριών τύπων (Cu-skarn, πορφυριτικού Cu και αντικατάστασης ανθρακικών) στις περιοχές Ολυμπιάδας, Μαδέμ Λάκκου και Μαύρων Πετρών σύμφωνα με τους Gilg and Frei (1994) έλαβε χώρα ταυτόχρονα με τις διεισδύσεις πορφυριτικών πετρωμάτων γρανοδιοριτικής έως χαλαζιακής - διοριτικής σύστασης, δηλαδή μεταξύ 24 – 25 Ma (K-Ar) και έπειτα από τη διείσδυση του γρανοδιορίτη του Στρατωνίου. Τα γρανοδιοριτικά έως χαλαζοδιοριτικά πορφυριτικά πετρώματα στις περιοχές Φυσόκα, Κουλοχέρας, Άσπρα Χώματα, αλλά και δυτικότερα στον Άγιο Νικόλαο και Σεβαλιέ παρουσιάζουν περιφερειακά φυλλιτική εξαλλοίωση με μεταλλοφορία τύπου πορφυριτικού Cu (Gilg 1993, Gilg and Frei 1994). Σύμφωνα με τους ίδιους, αυτού του τύπου η μεταλλοφορία διαχωρίζεται σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο αποτελείται ορυκτολογικά

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

από χαλαζία, σερικίτη, ανυδρίτη, σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη και εντοπίζεται κυρίως σε φλέβες ή σε εμποτισμούς (impregnations), ενώ το μεταγενέστερο αποτελείται ορυκτολογικά από χαλαζία, ανθρακικά ορυκτά, σερικίτη, σιδηροπυρίτη χαλκοπυρίτη, τετραεδρίτη, σφαλερίτη, γαληνίτη και χρυσό και εντοπίζεται στην «distal» φάση.

Με βάση την ορυκτολογία και τις μελέτες σε ρευστά εγκλείσματα στα κοιτάσματα Ολυμπιάδας και Μαδέμ Λάκκου (Gilg and Frei 1994) η μεταλλογενετική πορεία της μεταλλοφορίας Pb-Zn-Au-Ag από αντικατάσταση ανθρακικών μπορεί να χωριστεί σε δύο φάσεις.

Η πρώτη είναι από υψηλής θερμοκρασίας (350 - 450 ^{o}C) Na-Ca-Mn-Cl ρευστά με αλατότητα 20 – 30 NaCl wt.%, φιλοξενείται εντός ανθρακικών σχηματισμών, μέσα από διαδικασίες μετασωμάτωσης και χαρακτηρίζεται από συμπαγή συσσωματώματα σφαλερίτη, γαληνίτη και σιδηροπυρίτη με δευτερεύοντα ορυκτά χαλκοπυρίτη, αρσενοπυρίτη, τετραεδρίτη, γραφίτη, ασβεστίτη, χαλαζία και σερικίτη.

Η δεύτερη φάση περιλαμβάνει μια μεγαλύτερου μεγέθους διάσπαρτη μεταλλοφορία που κυριαρχεί στα μεταλλεία με υψηλότερο ποσοστό σε σιδηροπυρίτη και σύνδρομα ορυκτά, όπως χαλαζία, Mn-ασβεστίτη, ροδοχρωσίτη, δολομίτη καθώς και διάφορα θειοάλατα. Περιέχει συγκεντρώσεις Cu, As, Mn, Sb και Bi και όσον αφορά το σχηματισμό είναι χαμηλότερης θερμοκρασίας (300 - 150 ^{o}C).

Ο Gilg (1993) διακρίνει από ισοτοπικές μελέτες σε Η και Ο δύο τύπους ρευστών, υπογενή και υπεργενή, που συμμετείχαν στο σχηματισμό των τριών τύπων μεταλλοφοριών Pb-Zn-Au-Ag, από αντικατάσταση ανθρακικών, πορφυριτικού Cu και Cu-skarn. Περιγράφει πως στο πρώτο στάδιο της μεταλλογένεσης τα ρευστά χαρακτηρίζονται από μεσαία έως υψηλή αλατότητα, υψηλή θερμοκρασία, υψηλές τιμές δ^{18}O (8-10‰), χαμηλές τιμές δD (-95 έως -70‰) και διάφορες τιμές σε CO_2 και πιθανώς περιέχουν κυρίως μαγματικά υλικά.

Τα υδροθερμικά ρευστά με υπεργενή προέλευση χαρακτηρίζονται από χαμηλότερη αλατότητα, μεταβαλόμενες αλλά χαμηλότερες θερμοκρασίες, τιμές δ^{18}O από 3 έως 7‰ και από δD -60 έως -30‰, αντιπροσωπεύοντας το εξασθενημένο υδροθερμικό στάδιο.

Μελέτες σε ισότοπα Pb από το κοιτάσματα Μαδέμ Λάκκου, Μαύρων Πετρών και Ολυμπιάδας καθώς και στα οξείδια Mn στην Πιάβιτσα (Wagner et al. 1985, Vavelidis et al. 1985, Chalkias and Vavelidis 1989, Kalogeropoulos et al. 1989b, Frei 1992) υποδεικνύουν πως η πηγή του Pb αλλά και των άλλων στοιχείων σε αυτά τα μεταλλευτικά κέντρα είναι κοινή, συνεπώς οι μεταλλοφορίες παρουσιάζουν γενετική και ορυκτολογική ταύτιση. Επιπλέον με βάση τις ίδιες μελέτες υποδεικνύεται ηπειρωτική προέλευση για τον Pb, όμως σύμφωνα με τον Frei (1992) τα ισότοπα Pb στα μάρμαρα διαφέρουν, συνεπώς δεν στηρίζεται

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

η αρχική συγγενετική προέλευση των σουλφιδίων στις μεταλλοφορίες. Οι Kalogeropoulos et al. (1990) από μελέτες σε ισότοπα Pb και O καθώς και σε ρευστά εγκλείσματα αλλά και ο Frei (1992) από μελέτες σε ισότοπα Pb-Sr προτείνουν επιγενετικό μοντέλο για το κοίτασμα στο Μαδέμ Λάκκο. Κατά τους Kalogeropoulos et al. (1989b) ο Pb έχει προέλευση το μάγμα, εφόσον τα ισότοπα Pb του κοιτάσματος ταιριάζουν με τα ισότοπα Pb σε K-άστριους του γρανοδιορίτη του Στρατωνίου και ο γρανοδιορίτης είναι ανατηκτικής φύσης με στοιχεία τόσο μαγματικά όσο και ηπειρωτικά, συνεπώς τα ισότοπα Pb που συνδέονται με ηπειρωτική προέλευση σχετίζονται με τα ηπειρωτικά στοιχεία του μάγματος. Οι ίδιοι παράλληλα δεν αποκλείουν ο ηπειρωτικής προέλευσης Pb να προέρχεται από τα γειτονικά πετρώματα, δηλαδή τους γνευσίους και τους αμφιβολίτες. Ο Frei (1992) παρόλα αυτά παρατηρεί από μελέτες ισοτόπων Pb σε ολικό δείγμα, σε αστρίους και σε σιδηροπυρίτη του γρανοδιορίτη, πως τα ισότοπα $^{206}Pb/^{204}Pb$ είναι ελαφρώς πιο ραδιογενή από αυτά της μεταλλοφορίας, συνεπώς η τελευταία δεν συνδέεται με τον γρανοδιορίτη. Ο ίδιος συμπληρώνει πως ο Pb του γρανοδιορίτη πιθανώς προέρχεται από τα γειτονικά πετρώματα της Ενότητας Κερδυλίων. Επιπλέον, ο Frei (1992) από μελέτες σε ισότοπα Pb-Sr, αναφέρει πως οι πορφύρες και όχι ο γρανοδιορίτης περιέχουν Pb και Sr με προέλευση τα κρυσταλλοσχιστώδη των Ενοτήτων Βερτίσκου και Κερδυλίων και πως οι μεταλλοφορίες συνδέονται τόσο με τις μαγματικές διεισδύσεις κατά κύριο λόγο όσο και με την τροφοδοσία υλικού από τα γειτονικά πετρώματα. Στην τελευταία περίπτωση τα υδροθερμικά ρευστά φαίνεται πως απέσπασαν μετά από έκπλυση τα στοιχεία από τα γειτονικά πετρώματα και καθώς διακινήθηκαν μέσω των διακλάσεων του κρυσταλλοσχιστώδους αποτέθηκαν.

Οι Kalogeropoulos et al. (1989b) και Kalogeropoulos et al. (1994) από μελέτες σε ισότοπα S σε δείγματα της Ολυμπιάδας, Μαύρων Πετρών και Μαδέμ Λάκκου, αλλά και με βάση την περιορισμένη ποσότητα θειικών αλάτων (π.χ. γύψος) στο Μαδέμ Λάκκο προτείνουν μαγματική προέλευση για το S και πως τα μεταλλεύματα αποτέθηκαν κατά τη διάρκεια της λειτουργίας ενός μαγματικού υδροθερμικού συστήματος συναφούς με εκείνο του πορφυριτικού Cu.

6. Συνοπτική γεωγραφία και κλιματικά στοιχεία της περιοχής της Ολυμπιάδας

Η περιοχή της Ολυμπιάδας χαρακτηρίζεται λοφώδης όπου το υψόμετρο φθάνει τα 600 m. Η βλάστηση κυριαρχείται από δρύες, οξιές και πεύκα ενώ επίσης απαντούν αμπελώνες και

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

καλλιεργήσιμα εδάφη. Τα προϊόντα που παράγονται στην περιοχή είναι κρασί, μέλι, ελιές και λάδι.

Το κλίμα στην περιοχή χαρακτηρίζεται ήπιο με περιορισμένες βροχοπτώσεις. Σύμφωνα με τους Forward et al. (2011), κατά μέσο όρο η ηλιοφάνεια ανέρχεται περίπου στις 3.000 ώρες το χρόνο. Οι θερμοκρασίες δεν παρουσιάζουν σημαντικές αυξομειώσεις, με τις χαμηλότερες να είναι τους μήνες μεταξύ Δεκεμβρίου και Φεβρουαρίου όπου κυμαίνονται μεταξύ 3,5 και 19 °C και τις υψηλότερες κατά τους θερινούς μήνες με τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 23 και 34 °C. Θερμοκρασίες υπό το 0 είναι περιορισμένες μόνο στις ορεινές περιοχές.

7. Στοιχεία οικονομικής γεωλογίας

Οι μεταλλοφορίες Pb-Zn-Au-Ag στη ΒΑ Χαλκιδική αποτελούν σήμερα τις πιο σημαντικές εμφανίσεις μικτών θειούχων μεταλλευμάτων στη χώρα και οι μοναδικές που βρίσκονται υπό εκμετάλλευση. Η μεταλλευτική περιοχή στη ΒΑ Χαλκιδική περιλαμβάνει το μεταλλείο στην Ολυμπιάδα που προσωρινά βρίσκεται υπό συντήρηση, το εξοφλημένο μεταλλείο στο Μαδέμ Λάκκο και το ενεργό μεταλλείο στις Μαύρες Πέτρες.

7.1. Στρατώνι

Από το 1901 που υπάρχουν δεδομένα, η παραγωγή από τα μεταλλεία του Στρατωνίου εκτιμάται στους 12,6 Mt (Forward and Francis 2009).

Σήμερα, τα συνολικά αποθέματα (βεβαιωμένα και πιθανά) της μεταλλοφορίας μικτών θειούχων στο Στρατώνι σύμφωνα με τους Forward and Francis (2009) ανέρχονται σε 2,31 Mt με 9,8% Zn, 7,2% Pb και 188 ppm Ag, ενώ σύμφωνα με τον Newman (2012) τα βεβαιωμένα και πιθανά αποθέματα του Στρατωνίου ανέρχονται στους 2,3 Mt με 9,9% Zn, 7,7% Pb και 203 ppm Ag. Αναλυτικά τα βεβαιωμένα, πιθανά, μετρημένα, ενδεδειγμένα και πιθανά αποθέματα, μαζί με τις περιεκτικότητες σε μέταλλα παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.

Το μεταλλοφόρο σώμα στις Μαύρες Πέτρες έχει επίσης περιεκτικότητα σε Au της τάξεως από 4 έως 6 ppm. Σύμφωνα με την τεχνική έκθεση της European Goldfields Ltd (Forward and Francis 2009) ο χρυσός συνδέεται με τον As-σιδηροπυρίτη και τον αρσενοπυρίτη που αποτελούν μια ξεχωριστή ορυκτολογική φάση εντός του συγκολλητικού υλικού (matrix) των υδροθερμικών λατυποπαγών (breccias) ή στις φλέβες που κόβουν τη μεταλλοφορία Pb–Zn. Οι συγγραφείς της έκθεσης θεωρούν πως αυτή η ορυκτολογική φάση δεν συμπίπτει με τη συμπαγή μεταλλοφορία και πως ο χρυσός σε αυτή τη μορφή δεν παρουσιάζει οικονομικό ενδιαφέρον.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

7.2. Ολυμπιάδα

Η μεταλλευτική περιοχή στην Ολυμπιάδα ως ξεχωριστή ενότητα καλύπτει μια έκταση 49,7 km^2, όπου από το 1954 έως το 1966 με τη διενέργεια εξερευνητικών γεωτρήσεων από την ΑΕΕΧΠ&Λ, εντοπίστηκαν φακοί σουλφιδίων που κρίθηκαν άξιοι εκμετάλλευσης (Forward et al. 2011). Το 1970 ξεκίνησε η λειτουργία του μεταλλείου μικτών θειούχων της Ολυμπιάδας με διάνοιξη στοών για την εκμετάλλευση του δυτικού τμήματος της μεταλλοφορίας, ενώ το 1976 ξεκίνησε η λειτουργία του τοπικού εργοσταστίου εμπλουτισμού με δυνατότητα επεξεργασίας 50 t/h καθώς και η λίμνη απόθεσης τελμάτων (Παπαγρηγορίου κ.ά. 2010, Forward et al. 2011).

Από το 1974 έως το 1984 οι στοές στην Ολυμπιάδα έφθασαν σε βάθος τα 312 m κάτω από το επίπεδο της θάλασσας ενώ στα - 254 m εντοπίστηκε πλούσια μεταλλοφορία, αυτή του Ανατολικού Μεταλλοφόρου Σώματος (Forward et al. 2011). Η εξαγωγή συνεχίστηκε έως το 1995, όταν και ανεστάλη από την διάδοχο εταιρεία TVX Hellas για να διενεργήσει εξερευνητικές γεωτρήσεις. Έως τότε η εξόρυξη γινόταν σε όλα τα επίπεδα μεταξύ - 32 και - 218 m, ενώ η κύρια στοά προσπέλασης έφθανε σε βάθος τα -230 m (Σχ. 5.1). Σύμφωνα με την ίδια πηγή, την πρώτη δεκαετία της παραγωγής, τα συμπυκνώματα γαληνίτη και σφαλερίτη πωλούνταν, ενώ τα χρυσοφόρα συμπυκνώματα σιδηροπυρίτη / αρσενοπυρίτη με 20 ppm Au που αποθηκεύονταν πωλήθηκαν πρόσφατα από την «Ελληνικός Χρυσός Α.Ε».

Το Φεβρουάριο του 1999 η TVX Hellas ολοκλήρωσε το πρόγραμμα γεωτρήσεων με 760 διατρήσεις σε συνολική έκταση 91.319 m (Forward et al. 2011). Από το 1976 έως το 1995 αναφέρονται 3,64 Mt παραγωγής μεταλλεύματος από το μεταλλείο της Ολυμπιάδας, ενώ από το 1987 έως το 1995 υπάρχουν αναφορές πως 970.150 t μεταλλεύματος πέρασαν από λειοτρίβηση, με περιεκτικότητες 8,19 ppm Au, 126,64 ppm Ag, 3,90% Pb, 5,63% Zn, 16,79% S, 3,49% As, 13,97% Fe και 0,17% Sb (Forward et al. 2011).

Σήμερα τα υπόγεια αποθέματα (βεβαιωμένα και πιθανά) της υπόγειας μεταλλοφορίας μικτών θειούχων στην Ολυμπιάδα υπολογίζονται με βάση τους Forward et al. (2011) και με απόληψη της τάξεως του 95% σε 13,6 Mt με 5,9% Zn, 4,4% Pb, 8,7 ppm Au και 132 ppm Ag. Συνυπολογίζοντας και τις αποθέσεις τελμάτων (Πίνακας 7) τα συνολικά βεβαιωμένα και πιθανά αποθέματα ανέρχονται σε 16 Mt με 0,8 Mt Zn, 0,6 Mt Pb, 4,06 Moz Au και 58,8 Moz Ag. Αναλυτικά τα βεβαιωμένα, πιθανά, μετρημένα και ενδεδειγμένα για τα υπόγεια και επιφανειακά αποθέματα, μαζί με τις περιεκτικότητες σε μέταλλα παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Πίνακας 7. Αποθέματα και περιεκτικότητες των υπόγειων και επιφανειακών συγκεντρώσεων μεταλλεύματος στο Στρατώνι και την Ολυμπιάδα (Forward and Francis 2009, Forward et al. 2011).

	(Mt)	Zn (%)	Zn (10^3 t)	Pb (%)	Pb (10^3 t)	Au (ppm)	Au (Moz)	Ag (ppm)	Ag (Moz)
Στρατώνι									
Αποθέματα Στρατωνίου									
Βεβαιωμένα (proven)	2,12	9,9	209	7,1	150	-	-	185	12,6
Πιθανά (probable)	0,19	9,3	18	8,6	16	-	-	216	1,3
Υπόγεια (Βεβαιωμένα και Πιθανά)	**2,31**	**9,8**	**227**	**7,2**	**166**	**4 – 6**	**-**	**188**	**13,9**
Εναπομείναντες ορυκτοί πόροι στις Μαύρες Πέτρες									
Μετρημένα (measured)	2,129	10,9	232	7,8	167	-	-	205	14
Ενδεδειγμένα (indicated)	0,182	10,2	19	9,5	17	-	-	237	1,4
Μετρημένα και Ενδεδειγμένα	**2,311**	**10,8**	**251**	**8**	**183**	**-**	**-**	**207**	**15,4**
Δυνατά (inferred)	0,612	10,8	66	8	49	-	-	207	4,1
Ολυμπιάδα									
Υπόγεια αποθέματα									
Βεβαιωμένα	8,886	5,7	508	4,3	380	8,7	2,47	128	36,5
Πιθανά	4,686	6,2	288	4,7	219	8,7	1,32	140	21,2
Υπόγεια (Βεβαιωμένα και Πιθανά)	13,572	5,9	796	4,4	599	8,7	3,79	132	57,7
Επιφανειακά αποθέματα									
Βεβαιωμένα	2,408	-	-	-	-	3,4	0,27	14	1,1
Συνολικά (Βεβαιωμένα και Πιθανά)	15,98	-	796	-	599	-	4,06	-	58,8
Υπόγειοι ορυκτοί πόροι									
Μετρημένοι	8,137	6,6	535	4,9	400	10	2,6	147	38,5
Ενδεδειγμένοι	4,298	7,1	304	5,4	230	10	1,39	161	22,3
Υπόγειοι Μετρημένοι και Ενδεδειγμένοι	**12,435**	**6,7**	**839**	**5,1**	**630**	**10**	**3,99**	**152**	**60,8**
Επιφανειακοί ορυκτοί πόροι (Αποθέσεις Τελμάτων)									
Μετρημένα	2,408403					3,42	0,27	14,25	1,1
Συνολικά (Μετρημένα και Ενδεδειγμένα)	**14,843**		**839**		**630**		**4,26**		**61,9**

8. Αποθέσεις τελμάτων στην Ολυμπιάδα

Οι αποθέσεις τελμάτων στη μεταλλευτική περιοχή της Ολυμπιάδας (Εικ. 8.1) βρίσκονται περίπου 500 m βόρεια του εργοστασίου εμπλουτισμού της ίδιας περιοχής και καταλαμβάνουν έκταση 265 στρεμμάτων (Forward et al. 2011, Παπαγρηγορίου κ.ά. 2010). Στις Εικ. 8.2 α-δ απεικονίζονται ορισμένες δορυφορικές εικόνες της περιοχής που φιλοξενεί τις αποθέσεις τελμάτων.

Οι συγκεκριμένες αποθέσεις σύμφωνα με τους Παπαγρηγορίου κ.ά. (2010) αποτελούν τα υλικά που καθίζαναν από την παλαιά λίμνη τέλματος η οποία δέχονταν το στείρο μεταλλευτικό υλικό των παλαιότερων μεταλλουργικών δραστηριοτήτων, δηλαδή τα απόβλητα εμπλουτισμού του μεταλλεύματος της Ολυμπιάδας από το 1976, όταν και δημιουργήθηκε η λίμνη τέλματος, έως το 1995, όταν και έπαυσε η εκμετάλλευση του κοιτάσματος. Η λίμνη τέλματος δέχονταν υλικό αποκλειστικά από τον εμπλουτισμό του μεταλλεύματος της Ολυμπιάδας και γι' αυτό το λόγο υπάρχει ορυκτολογική ομοιογένεια.

Κατά τη λειτουργία του εργοστασίου της Ολυμπιάδας ο εμπλουτισμός επιτυγχάνονταν σύμφωνα με τους Παπαγρηγορίου κ.ά. (2010) με θραύση του μεταλλεύματος στις επιφανειακές εγκαταστάσεις θραύσης (τριβείο), λειοτρίβηση και τέλος με διαφορική επίπλευση. Τα τέλματα της επίπλευσης κατέληγαν στη λίμνη τέλματος, μέσω σωλήνων που κατέληγαν είτε στα άκρα είτε στο κέντρο αυτής, με τη μορφή πολφού, ο οποίος περιείχε 20% στερεά υλικά. Επιπλέον στην ίδια μελέτη αναφέρεται πως το νερό της λίμνης μετά τη διαύγαση (έπειτα από την καθίζηση των στερεών υλικών), ανακυκλώνονταν στο εργοστάσιο εμπλουτισμού.

Για την αξιολόγηση των τελμάτων οι Forward et al. (2011) αναφέρουν πως πραγματοποιήθηκε πρόγραμμα γεωτρήσεων με συνολικά 83 διατρήσεις μέσα στις αποθέσεις με σκοπό τον υπολογισμό των συνολικών αποθεμάτων που ανέρχονται σε 2.408.403 t με περιεκτικότητες 3,42 ppm Au και 14,25 ppm Ag (Πίνακας 7) και με ειδικό βάρος που προσδιορίστηκε στο 1,6 g/cm^3 (Forward et al. 2011). Ιδιαίτερα σημεία της αξιολόγησης αποτελούν ο προσδιορισμός της ανώτερης επιφάνειας ως αυτή των αναχωμάτων του εδάφους και η επιφάνεια των τελμάτων και της κατώτερης ως το κατώτερο όριο των γεωτρήσεων, ενώ τα δείγματα που εξετάστηκαν δεν προέρχονταν από συγκεκριμένους ορίζοντες αλλά από ομογενοποιημένα ίσου μήκους τμήματα.

Όσον αφορά τη μέση χημική σύσταση οι αποθέσεις τελμάτων περιέχουν σύμφωνα με τους Αλιφραγκή κ.ά. (2012α) 0,47% As, 1,38% Mg, 0,18% Pb, 0,16% Zn, 3,24% Mn, 65 ppm Cr, 84 ppm Mo, και <5 ppm Ni.

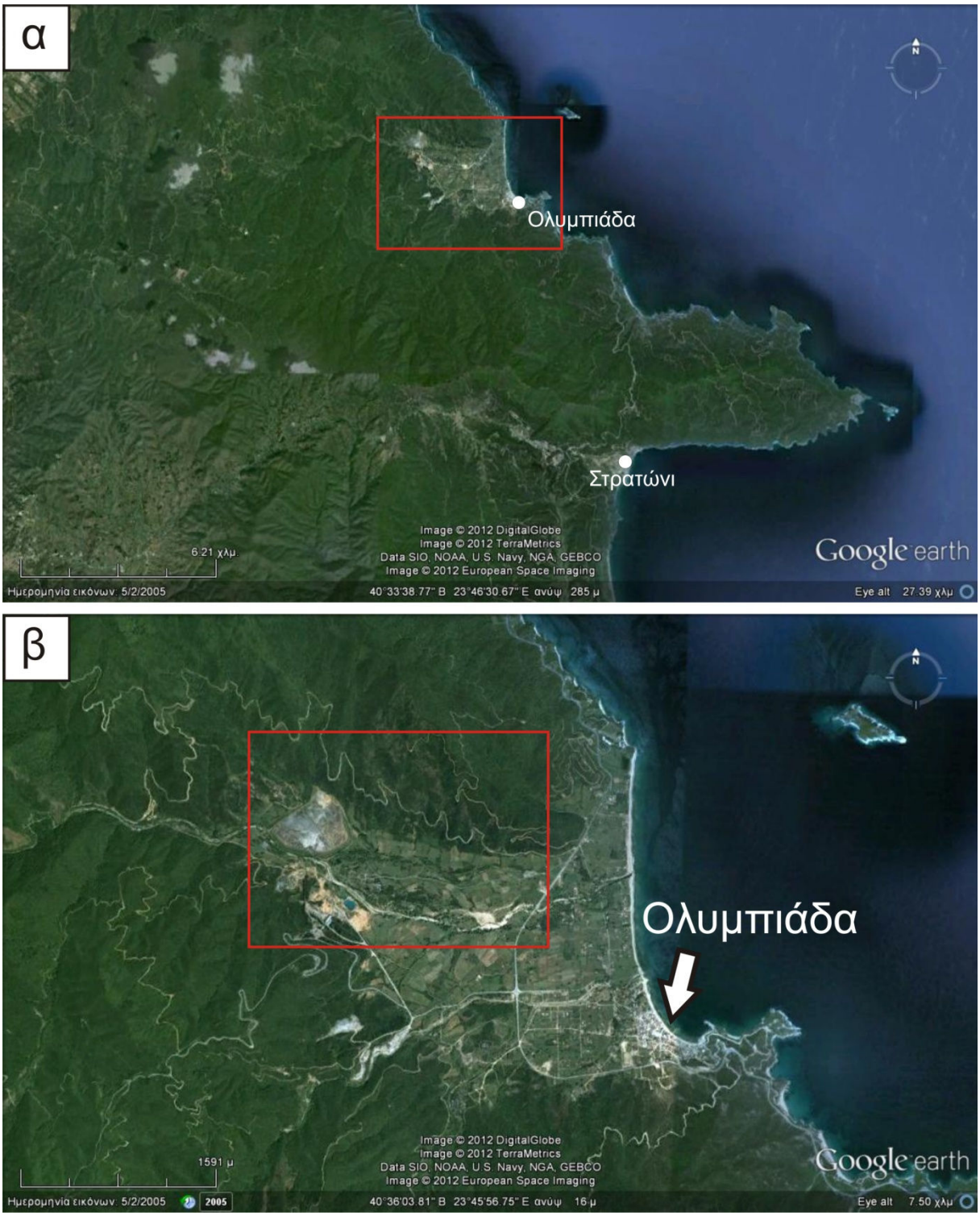
02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Εικόνα 8.1. Αποθέσεις τελμάτων στη μεταλλευτική περιοχή της Ολυμπιάδας.

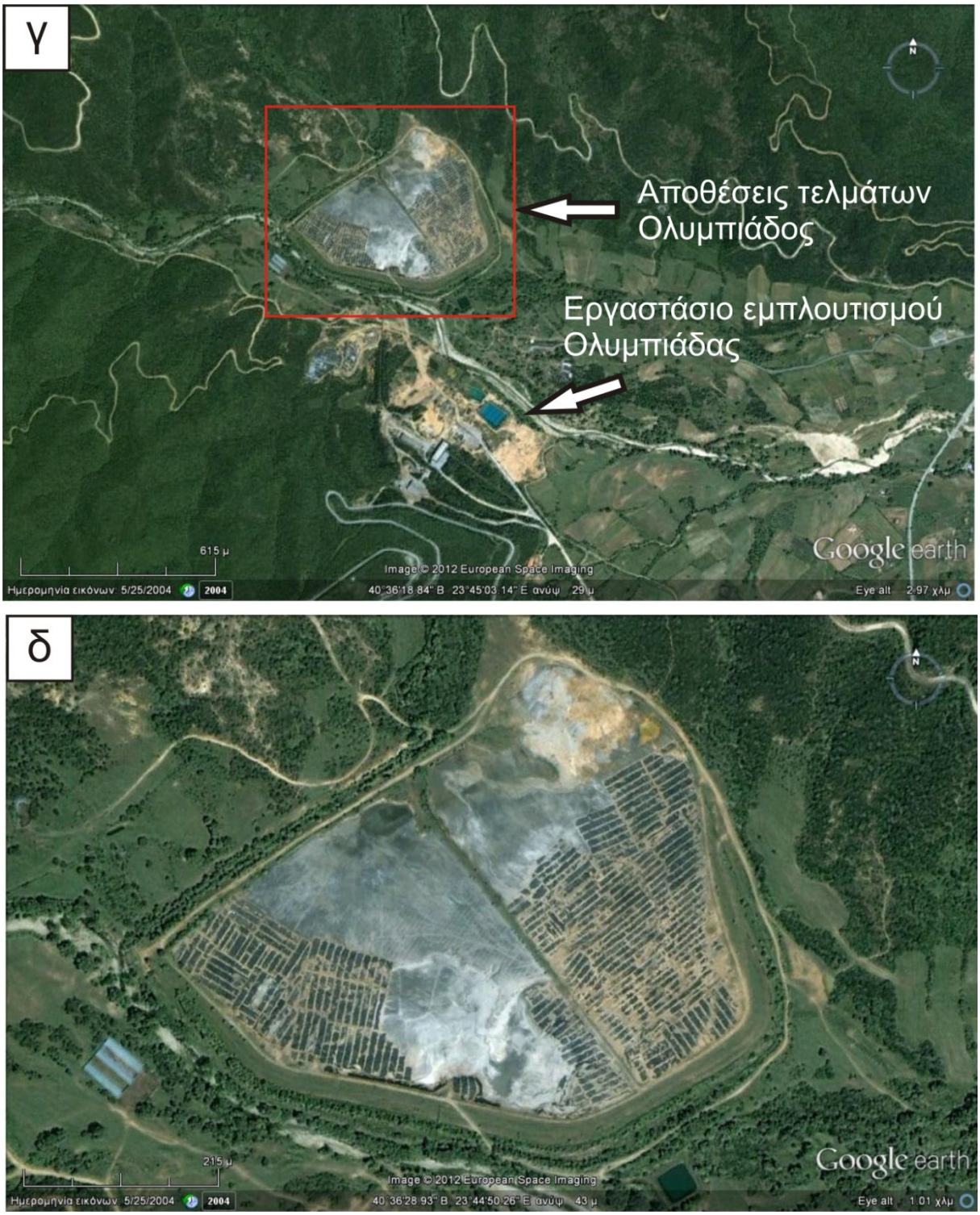
Το πλάνο για την Ολυμπιάδα με στοιχεία από τους Παπαγρηγορίου κ.ά. (2010) περιλαμβάνει την εκ νέου επεξεργασία των τελμάτων με τη μέθοδο της διαφορικής επίπλευσης για την παραγωγή συμπυκνώματος χρυσοφόρου σιδηροπυρίτη / αρσενοπυρίτη και αποβλήτου που θα χρησιμοποιηθεί σε άλλες χρήσεις. Παράλληλα περιλαμβάνει απομάκρυνση των υλικών με συμβατικά μηχανικά μέσα και μεταφορά για επεξεργασία στο εργοστάσιο εμπλουτισμού καθώς και αποκατάσταση του χώρου απόθεσης με φυτοκάλυψη με αυτόχθονα είδη της περιοχής. Ο εμπλουτισμός θα γίνεται στο υπάρχον και ανακαινισμένο εργοστάσιο εμπλουτισμού της Ολυμπιάδας που θα λειτουργεί συντηρητικά, πριν τροφοδοτηθεί με μετάλλευμα από τα μεταλλεία.

Από τον καθαρισμό του χώρου απόθεσης τελμάτων, που υπολογίζεται να ολοκληρωθεί σε τρία χρόνια από την έναρξη των εργασιών και που ήδη ξεκίνησε το 2012, αναμένεται να παραχθούν 340 kt εμπορεύσιμου συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη / αρσενοπυρίτη με περίπου 20 ppm Au και ένα επίσης εμπορεύσιμο υπόλειμμα της τάξεως των 2,1 Mt.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Εικόνα 8.2. α) ΒΑ Χαλκιδική, δορυφορική εικόνα (Google Earth 6.1 2011), **β)** Μεταλλευτική περιοχή της Ολυμπιάδας, Google Earth 6.1 2011. (λεπτομέρειες στις Εικ. 8.2 γ-δ)



Εικόνα 8.2. γ) Μεταλλευτική περιοχή της Ολυμπιάδας όπου διακρίνονται ο οικισμός, το εργοστάσιο εμπλουτισμού και οι αποθέσεις τελμάτων, Google Earth 6.1 2011, **δ)** Αποθέσεις τελμάτων στην Ολυμπιάδα, Google Earth 6.1 2011.

9. Στρωματογραφία - παρατηρήσεις υπαίθρου στα μεταλλευτικά τέλματα

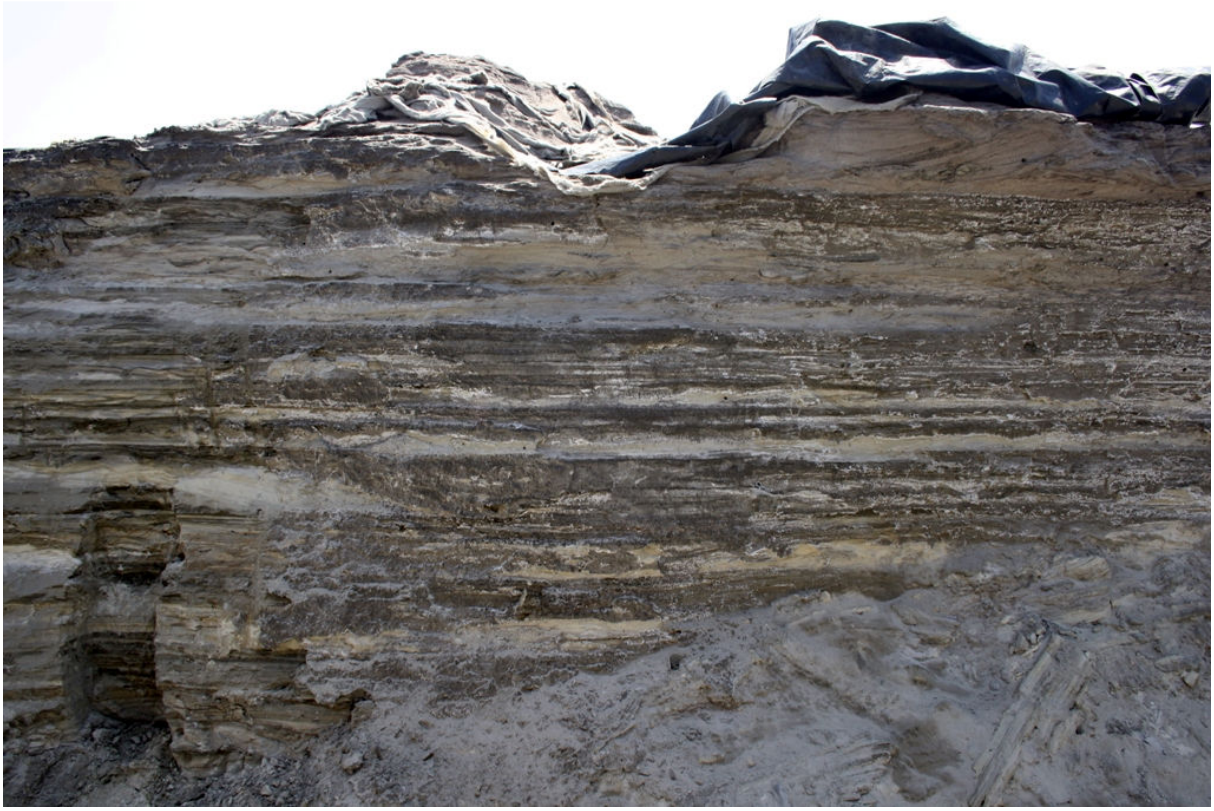
Οι αποθέσεις των μεταλλευτικών τελμάτων στην περιοχή μελέτης, 3,5 km ΒΔ του οικισμού της Ολυμπιάδας είναι τοποθετημένες επάνω σε Πλειστοκαινικά ιζήματα (Σχ. 4.1) που αποτελούνται από συγκολλημένα, κυρίως ερυθρά, πλευρικά κορήματα και τεμαχισμένους κώνους κορημάτων, ενώ στο ίδιο επίπεδο με τις αποθέσεις τέλματος απαντούν προς τα ανατολικά Ολοκαινικά αργιλικά ιζήματα με ενδιάμεσα αλλουβιακά ριπίδια και παράκτιες αποθέσεις (Kockel et al. 1978b). Παρόλα αυτά δεν διακρίνεται ιδιαίτερη τροφοδοσία υλικών από γειτονικά ιζήματα, καθώς ο χώρος των αποθέσεων των τελμάτων είναι περιφραγμένος.

Στρωματογραφικά, οι αποθέσεις τελμάτων, όπως προέκυψε από την υπαίθρια παρατήρηση σε εγκάρσιες τομές (Εικ. 9.1, 9.2), όπου αποκαλύπτονται οι ορίζοντες σε βάθος έως 2 m, συνίστανται από παράλληλους ή φακοειδείς ορίζοντες πάχους έως περίπου 30 cm και χαρακτηρίζονται λεπτοστρωματώδεις έως μεσοστρωματώδεις. Εντός των στρωμάτων πολλές φορές παρατηρούνται λεπτές στρώσεις ομοιόμορφων υλικών που αποτελούν ξεχωριστές φάσεις. Ο κυριότερος λόγος για τη δημιουργία των στρώσεων φαίνεται πως είναι η μεταβολή της ορυκτολογικής σύστασης των υλικών στην οποία αποδίδεται και η μεταβολή του χρώματος των στρωμάτων. Επιπλέον, τόσο στην ύπαιθρο όσο και εργαστηριακά παρατηρήθηκαν και μεταβολές στο μέγεθος των κόκκων των υλικών, που δεν φαίνεται όμως να σχετίζονται με τη χρωματική διαφοροποίηση των στρωμάτων.

Οι στρώσεις των αποθέσεων τελμάτων συνοψίζονται σε τέσσερις κύριους τύπους υλικών με βάση το χρώμα των οριζόντων, δηλαδή τα μη οξειδωμένα τεφρά και φωτεινά τεφρά και τα ελαφρώς οξειδωμένα και οξειδωμένα καστανού έως κίτρινου χρώματος υλικά. Στην Εικ. 9.3 παρουσιάζεται η γραφική απεικόνιση των στρώσεων όπως προέκυψε από την απλοποίηση της αλληλουχίας των στρώσεων της τομής της Εικ. 9.2. Οι επιφανειακοί ορίζοντες των αποθέσεων τελμάτων (Εικ. 9.4) είναι τεφρού χρώματος, ενώ σε ορισμένα σημεία εντοπίστηκαν μικρής κλίμακας φακοί οξειδωμένου υλικού (Εικ. 9.5) καστανού έως κίτρινου χρώματος. Στον Πίνακα 9.1 παρουσιάζονται οι χρωματικοί δείκτες των δειγμάτων που μελετήθηκαν από τους ορίζοντες των αποθέσεων τελμάτων, τόσο από την επιφάνεια, όσο και από την εγκάρσια τομή OLCS-1, με βάση τη χρωματική κλίμακα Munsell για εδάφη κατά Oyama and Takehara (1970).

Όπως προκύπτει από την υπαίθρια παρατήρηση το μη οξειδωμένο τεφρού χρώματος τέλμα αποτελεί την κύρια μάζα των αποθέσεων από τα ανώτερα έως τα κατώτερα σημεία, όπως απεικονίζεται στη συνοπτική στρωματογραφική στήλη στο Σχ. 9.1. Εντός του υλικού αυτού υπάρχουν φακοί με πάχος έως 20 cm που παρουσιάζουν λεπτές στρώσεις οξειδωμένου υλικού

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Εικόνα 9.1 Εγκάρσια τομή των οριζόντων στις αποθέσεις τελμάτων στην Ολυμπιάδα στη θέση OLCS-1. Ύψος τομής από τη βάση 2 m.

Εικόνα 9.2 Στρώσεις αποθέσεων τέλματος στην περιοχή Ολυμπιάδας, στο πλαίσιο η τομή μελέτης στη θέση OLCS-1, μετά τη μερική απομάκρυνση υλικού.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Εικόνα 9.3 Γραφική απεικόνιση των οριζόντων των αποθέσεων τελμάτων στη θέση μελέτης OLCS-1.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Εικόνα 9.4 Ανώτερος ορίζοντας αποθέσεων τέλματος, δειγματοληψία επιφανειακού δείγματος με κωδικό OL-1.

Εικόνα 9.5 Οξειδωμένη επιφάνεια στις αποθέσεις τέλματος Ολυμπιάδας.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

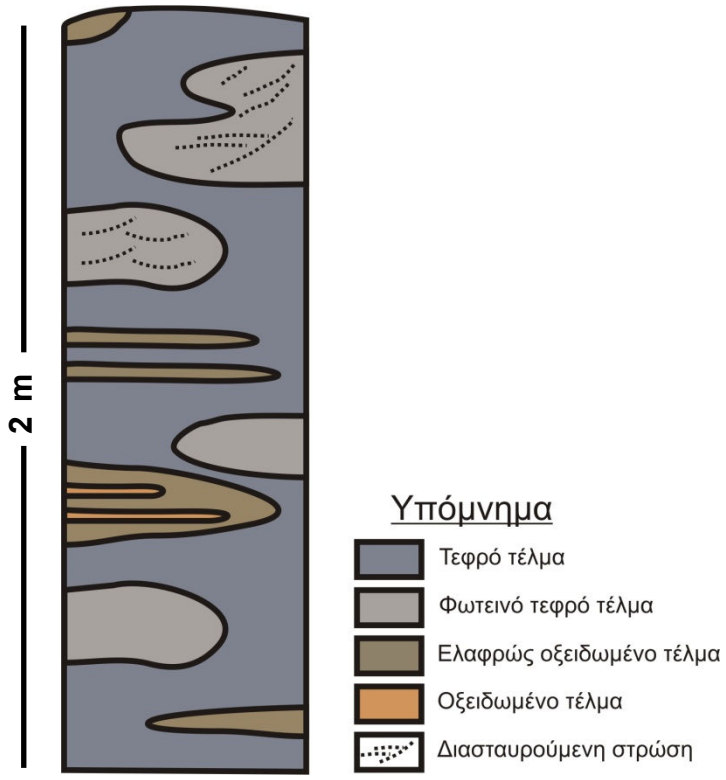
χρώματος καστανού έως κίτρινου και πάχους κάτω από 1 cm (Εικ. 9.6). Επιπλέον, εντοπίζονται φακοί φωτεινού τεφρού χρώματος πάχους έως 15 cm, κυρίως στους ανώτερους ορίζοντες, όπου σε ορισμένες περιπτώσεις παρουσιάζουν φαινόμενα διασταυρούμενης στρώσης (Εικ. 9.7).

Σημαντικό όμως στρωματογραφικό στοιχείο αποτελεί το γεγονός πως στις αποθέσεις τελμάτων δεν παρατηρείται διαβαθμισμένη στρώση, καθώς η καθίζηση φαίνεται πως πραγματοποιούνταν σε μικρό χρονικό διάστημα και επιπλέον η αποβολή των στείρων μεταλλευτικών υπολειμμάτων δεν ακολουθούσε ορισμένη ρυθμική ακολουθία, αλλά πραγματοποιούνταν ανάλογα με τη λειτουργία του εργοστασίου εμπλουτισμού και αποβάλλονταν στη τεχνητή λίμνη τέλματος.

Πίνακας 9.1 Χρωματικοί δείκτες των οριζόντων των αποθέσεων τέλματος που μελετήθηκαν από την επιφάνεια και από την εγκάρσια τομή έως το βάθος των 2 m.

Κωδικός	**Θέση**	**Βάθος**	**Χρώμα, κλίμακα Munsell (Oyama and Takehara 1970)**
OL-1	Επιφανειακό δείγμα	0 m	Τεφρό, Hue 2.5GY 6/1
OL-2	Επιφανειακό δείγμα	0 m	Καστανέρυθρο, Hue 2.5Y 6/8
OL-3	Επιφανειακό δείγμα	0 m	Καστανό, Hue 2.5Y 5/3
OL-31	Από τους χειρισμούς στο πειραματικό φυτώριο	0 m	Τεφρό, Hue 2.5Y 6/2
OL-39	Επιφανειακό δείγμα	0 m	Σκούρο τεφρό, Hue 7.5Y 6/2
OL-40	Υποεπιφανειακό δείγμα	10 cm	Σκούρο τεφρό, Hue 7.5Y 4/2
OL-7	Εγκάρσια τομή (OLCS-1)	104-113 cm	Τεφρό, Hue 2.5GY 7/1
OL-8	Εγκάρσια τομή (OLCS-1)	113-129 cm	Καστανότεφρο, Hue 7.5Y 7/2
OL-9	Εγκάρσια τομή (OLCS-1)	113-129 cm	Κίτρινο, Hue 2.5Y 8/4
OL-10	Εγκάρσια τομή (OLCS-1)	129-139 cm	Σκούρο τεφρό, Hue 2.5GY 6/1
OL-11	Εγκάρσια τομή (OLCS-1)	139-150 cm	Καστανότεφρο, Hue 2.5GY 8/1
OL-12	Εγκάρσια τομή (OLCS-1)	150-161 cm	Τεφρο, Hue 2.5GY 7/1
OL-13	Εγκάρσια τομή (OLCS-1)	161-173 cm	Καστανότεφρό, Hue 7.5Y 8/2
OL-14	Εγκάρσια τομή (OLCS-1)	173-180 cm	Φωτεινό τεφρό, Hue 2.5GY 8/1
OL-15	Εγκάρσια τομή (OLCS-1)	180-184 cm	Καστανότεφρο, Hue 7.5Y 7/2
OL-16	Εγκάρσια τομή (OLCS-1)	184-191 cm	Τεφρό, Hue 2.5GY 8/1
OL-17	Εγκάρσια τομή (OLCS-1)	191-200 cm	Τεφρό, Hue 7.5Y 7/2

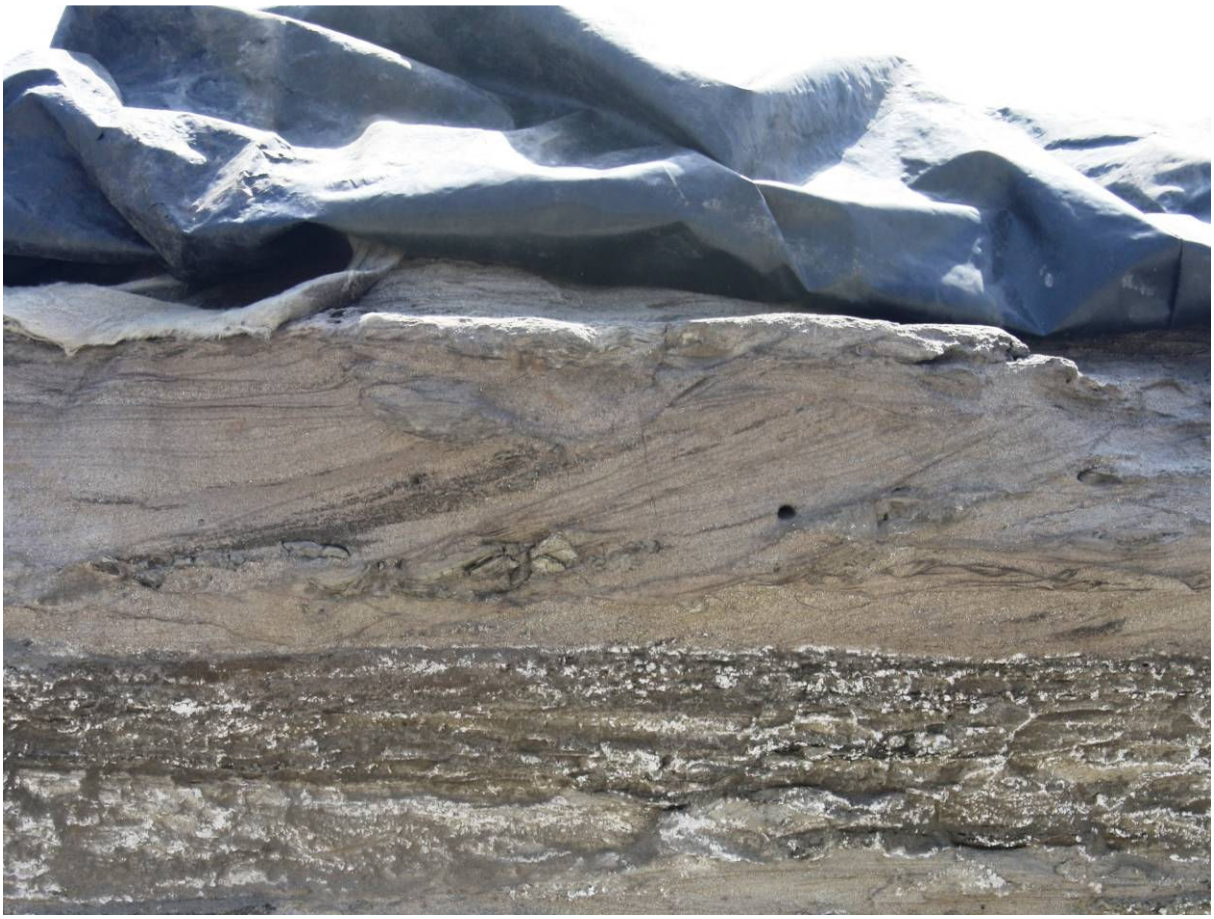
02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Σχήμα 9.1 Συνοπτική στρωματογραφική στήλη των οριζόντων των αποθέσεων τελμάτων.

Εικόνα 9.6 Στρώση με λεπτούς ορίζοντες οξειδωμένου υλικού.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Εικόνα 9.7 Ορίζοντας με χαρακτηριστική διασταυρούμενη στρώση, πάχος ορίζοντα 26 cm.

10. Κοκκομετρία

10.1. Γενικά

Οι μηχανικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της εκατοστιαίας κατά βάρος κοκκομετρικής κατανομής των υλικών των αποθέσεων τελμάτων (Πίνακας 10.1) και τα αποτελέσματά της χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή καμπύλων συχνοτήτων και καμπύλων αθροιστικών συχνοτήτων (Παράρτημα Ι).

Σκοπός της μηχανικής και στατιστικής ανάλυσης των αποθέσεων των τελμάτων ήταν η μελέτη της κοκκομετρίας των υλικών, από την οποία προέκυψαν συμπεράσματα όσον αφορά την εκατοστιαία κατά βάρος κατανομή των συστατικών σε συγκεκριμένες τάξεις μεγέθους κόκκων, τα ιστολογικά χαρακτηριστικά και το συσχετισμό των υλικών τόσο κατά μήκος της επιφάνειας, όσο και ως προς το βάθος. Επίσης υπολογίστηκε από τη στατιστική μελέτη ο γραφικός μέσος όρος της διαμέτρου των κόκκων των αποθέσεων τελμάτων, ενώ προέκυψαν και συμπεράσματα όσον αφορά την ταξινόμηση των υλικών και τις συνθήκες απόθεσης.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Πίνακας 10.1 Κοκκομετρική κατανομή (wt.%) των δειγμάτων που μελετήθηκαν.

Πίνακας συχνοτήτων (wt.%)

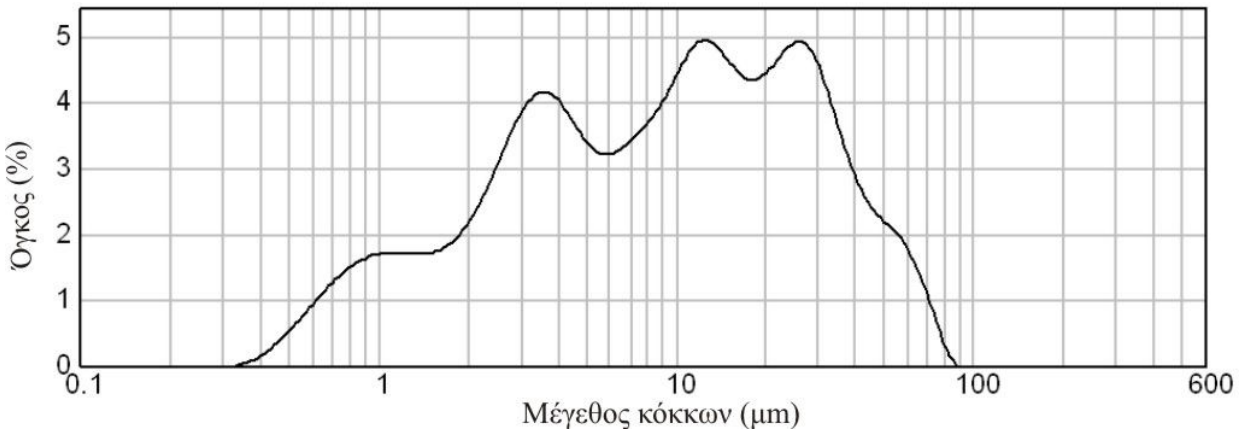
Κλάσμα		Κωδικός Δείγματος																	
(μm)	(Φ)	OL-1	OL-2*	OL-3*	OL-31*	OL-39	OL-39b	OL-40	OL-41	OL-7	OL-8	OL-10	OL-11	OL-12	OL-13	OL-14	OL-15	OL-16	OL-17
>2000	-1	0,10	0,40	0,00	0,00	10,84	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1000	0	0,23	0,62	0,35	1,57	0,84	0,94	0,10	0,21	1,52	0,34	0,06	0,28	0,69	1,46	0,05	0,21	0,01	0,01
500	1	4,62	5,88	11,69	10,14	3,72	4,18	7,25	3,78	2,60	3,26	1,91	1,52	1,02	0,40	0,34	1,58	0,25	0,24
250	2	28,58	25,98	33,44	30,50	4,91	5,50	11,41	9,76	1,77	1,79	0,33	0,66	0,78	0,86	2,20	4,02	4,76	2,02
125	3	32,78	26,83	25,79	26,68	8,39	9,41	15,54	4,28	2,63	1,98	0,46	5,54	1,32	1,39	15,92	5,65	37,31	4,72
63	4	19,99	16,62	16,48	14,30	23,87	26,77	31,77	19,17	8,76	14,90	3,11	37,29	12,48	10,19	49,77	18,82	34,95	26,69
32	5	1,27	23,66	12,26	16,81	6,81	7,63	4,38	9,11	11,88	11,12	13,96	7,58	12,04	12,75	4,04	9,89	2,66	9,36
16	6	2,04	-	-	-	10,92	12,25	7,03	14,62	19,07	17,84	22,40	12,16	19,32	20,47	6,49	15,86	4,26	15,03
8	7	1,97	-	-	-	10,52	11,79	6,77	14,07	18,36	17,17	21,57	11,71	18,60	19,71	6,24	15,27	4,11	14,46
4	8	1,55	-	-	-	8,30	9,31	5,34	11,11	14,50	13,56	17,03	9,24	14,68	15,56	4,93	12,06	3,24	11,42
2	9	1,44	-	-	-	7,71	8,65	4,96	10,32	13,46	12,59	15,82	8,59	13,64	14,45	4,58	11,20	3,01	10,61
<2	10	5,43	-	-	-	3,17	3,56	5,44	3,56	5,44	5,44	3,36	5,44	5,44	2,76	5,44	5,44	5,44	5,44
	Σ	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Πίνακας αθροιστικών συχνοτήτων (wt.%)

>2000	-1	0,10	0,40	0,00	0,00	10,84	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1000	0	0,33	1,02	0,35	1,57	11,68	0,94	0,10	0,21	1,52	0,34	0,06	0,28	0,69	1,46	0,05	0,21	0,01	0,01
500	1	4,94	6,91	12,04	11,71	15,40	5,12	7,35	3,99	4,11	3,60	1,97	1,79	1,71	1,86	0,39	1,78	0,26	0,25
250	2	33,52	32,89	45,47	42,21	20,31	10,62	18,76	13,75	5,88	5,39	2,30	2,45	2,48	2,72	2,59	5,81	5,02	2,27
125	3	66,30	59,71	71,27	68,89	28,70	20,03	34,31	18,03	8,52	7,38	2,76	7,99	3,80	4,11	18,51	11,46	42,33	6,99
63	4	86,29	76,34	87,74	83,19	52,56	46,80	66,08	37,20	17,28	22,28	5,87	45,28	16,28	14,30	68,28	30,28	77,28	33,68
32	5	87,57	100,00	100,00	100,00	59,37	54,43	70,46	46,31	29,16	33,40	19,83	52,86	28,32	27,05	72,32	40,17	79,94	43,04
16	6	89,61	-	-	-	70,30	66,69	77,49	60,93	48,24	51,23	42,23	65,02	47,64	47,53	78,81	56,03	84,20	58,07
8	7	91,57	-	-	-	80,81	78,48	84,26	75,01	66,60	68,41	63,80	76,73	66,24	67,23	85,05	71,30	88,31	72,53
4	8	93,12	-	-	-	89,11	87,79	89,60	86,12	81,10	81,97	80,82	85,97	80,92	82,79	89,98	83,36	91,55	83,95
2	9	94,57	-	-	-	96,83	96,44	94,56	96,44	94,56	94,56	96,64	94,56	94,56	97,24	94,56	94,56	94,56	94,56
<2	10	100,00	-	-	-	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

* Για τα δείγματα με κωδικό OL-2, OL-3 και OL-31 το κλάσμα με Φ = 4 έως 5 αντιστοιχεί σε ιλύ και άργιλο (<63μm).

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2.3 οι καμπύλες συχνοτήτων υπολογίστηκαν με τη χρήση τριών μεθόδων, τη μέθοδο των δονούμενων κοσκίνων, τη μέθοδο του υδρομέτρου και με τη μέθοδο της ακτινογραφικής κοκκομετρίας υπέρλεπτων υλικών. Το εκατοστιαίο βάρος του κλάσματος των κροκάλων και ψηφίδων υπολογίστηκε με δονούμενη κοσκίνηση και τα εκατοστιαία βάρη της άμμου, της ιλύος και της αργίλου με τη μέθοδο του υδρόμετρου. Η εσωτερική κατανομή του κλάσματος της άμμου προσδιορίστηκε από την εκατοστιαία αναλογία των εσωτερικών κλασμάτων όπως μετρήθηκε για κάθε δείγμα ξεχωριστά με δονούμενη κοσκίνηση, ενώ η εσωτερική κατανομή του κλάσματος ιλύος προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της ακτινογραφικής κοκκομετρίας υπέρλεπτων υλικών σε ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα και εφαρμόστηκε αναλογικά στα υπόλοιπα δείγματα για τα οποία πραγματοποιήθηκαν κοκκομετρικές αναλύσεις με μέτρηση των ποσοστών ιλύος και αργίλου. Το αντιπροσωπευτικό δείγμα που αναλύθηκε με τη μέθοδο της ακτινογραφικής κοκκομετρίας ήταν αυτό με κωδικό OL-10 λόγω της υψηλής του περιεκτικότητας σε κόκκους μεγέθους κάτω από 63 μm (94,1 wt.%). Στο Σχ. 10.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ακτινογραφικής κοκκομετρικής ανάλυσης του κλάσματος κάτω από 63 μm του δείγματος OL-10, όπως διαχωρίστηκε με δονούμενη κοσκίνηση, βάση των οποίων προσδιορίστηκε η εσωτερική κατανομή του κλάσματος ιλύος των δειγμάτων που μελετήθηκαν.



Σχήμα 10.1 Εσωτερική εκατοστιαία κατ' όγκον κατανομή κλάσματος κάτω από 63 μm, του δείγματος OL-10, όπως προέκυψε από την ακτινογραφική κοκκομετρική ανάλυση υπέρλεπτων υλικών (Laser Particle Analysis).

Με βάση τις καμπύλες συχνοτήτων και αθροιστικών συχνοτήτων υπολογίστηκαν οι στατιστικές παράμετροι της επικρατέστερης διαμέτρου κόκκων (Mode, Mo), του γραφικού μέσου όρου (Mean, Mz), της γραφικής σταθερής απόκλισης ή ταξινόμησης (Sorting, σ_I), της γραφικής λοξότητας (Skewness, Sk) και της γραφικής κύρτωσης (Kurtosis, Ku). Η εκατοστιαία κατά βάρος αναλογία των κλασμάτων κροκάλων – άμμου – ιλύος – αργίλου χρησιμοποιήθηκε για την

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

κατασκευή των τριγωνικών διαγραμμάτων κατά Folk (1954) με σκοπό το λιθολογικό χαρακτηρισμό των ιζημάτων.

Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν οι κοκκομετρικές κλίμακες κατά Wentworth (1922) και Folk (1974), ενώ ως όριο ιλύος - αργίλου ορίστηκε αυτό κάτω από 2 μm, κατά Yonk and Warkentin (1966), Friedman and Sanders (1978), USDA (Soil Survey Staff 1975) και Ψιλοβίκο (1984). Σύμφωνα με την κλίμακα που προτάθηκε από τον Wentworth (1922) κάθε μονάδα της κλίμακας (mm) είναι διπλάσια της επόμενης μικρότερης, ενώ για την καλύτερη στατιστική επεξεργασία των δεδομένων προτάθηκε από τον Krumbein (1934) η κλίμακα Phi (Φ) η οποία αντιπροσωπεύει τον αρνητικό λογάριθμο με βάση το 2 της διαμέτρου δ (mm) των κόκκων και εκφράζεται με τη σχέση:

$$\Phi = -\log_2 \delta$$

Στον Πίνακα 10.2 παρουσιάζονται οι κοκκομετρικές κλίμακες και οι τάξεις μεγέθους που χρηριμοποιήθηκαν για την παρούσα εργασία.

10.2. Στατιστική και ιστολογική μελέτη

Η κοκκομετρική κατανομή (Πίνακας 10.1) εκφράζει το εκατοστιαίο κατά βάρος ποσοστό που συγκεντρώνεται σε ένα κλάσμα, μεταξύ συγκεκριμένων τιμών διαμέτρου κόκκων (Πίνακας 10.2), το οποίο μπορεί να θεωρηθεί ως ένας πληθυσμός κόκκων. Οι εξομαλυμένες καμπύλες συχνοτήτων (Παράρτημα Ι) αναπαριστούν τη συγκέντρωση των κόκκων του εξεταζόμενου υλικού σε ένα ορισμένο εύρος διαμέτρου και υποδεικνύουν την κοκκομετρική κατανομή καθώς και τις επικρατέστερες διαμέτρους κόκκων, ενώ οι αθροιστικές καμπύλες συχνοτήτων εκφράζουν την αθροιστική αναλογία κατά βάρος και χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή των στατιστικών παραμέτρων με τη γραφική μέθοδο.

Στην παρούσα εργασία υπολογίστηκαν οι στατιστικές παράμετροι για τα δείγματα με κωδικούς OL-1, OL-39b, OL-40, OL-41, OL-7, OL-8, OL-10, OL-11, OL-12, OL-13, OL-14, OL-15, OL-16 και OL-17 με τη χρήση του λογισμικού GRADISTAT v.8 (Blott and Pye 2001). Οι παράμετροι που υπολογίστηκαν με τη γραφική μέθοδο κατά Folk and Ward (1957), είναι η επικρατέστερη διάμετρος κόκκων (Mode, Mo), ο γραφικός μέσος όρος (Mean, Mz), η γραφική σταθερή απόκλιση ή ταξινόμηση (Sorting, σ_I), η γραφική λοξότητα (Skewness, Sk) και η γραφική κύρτωση (Kurtosis, Ku) και περιγράφονται κατά τους Folk (1974), Ψιλοβίκο (1984) και Τσιραμπίδη (2004) ως:

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Πίνακας 10.2 Κοκκομετρικές κλίμακες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Μέγεθος κόκκων		Wentworth (1922)	Friedman and Sanders (1978) Ψιλοβίκος (1984) GRADISTAT v.8 (Blott and Pye 2001)
(Φ)	(mm)		
-8	256		
-7	128		
-6	64		
-5	32	Κροκάλες ή λατύπες	Κροκάλες ή λατύπες
-4	16		
-3	8		
-2	4		
-1	2	Πολύ αδρόκοκκη άμμος	Πολύ αδρόκοκκη άμμος
0	1	Αδρόκοκκη άμμος	Αδρόκοκκη άμμος
1	0,5	Μεσόκοκκη άμμος	Μεσόκοκκη άμμος
2	0,25	Λεπτόκοκκη άμμος	Λεπτόκοκκη άμμος
3	0,125	Πολύ λεπτόκοκκη άμμος	Πολύ λεπτόκοκκη άμμος
4	0,063	Αδρόκοκκη ιλύς	Πολύ αδρόκοκκη ιλύς
5	0,031	Μεσόκοκκη ιλύς	Αδρόκοκκη ιλύς
6	0,016	Λεπτόκοκκη ιλύς	Μεσόκοκκη ιλύς
7	0,008	Πολύ λεπτόκοκκη ιλύς	Λεπτόκοκκη ιλύς
8	0,004		Πολύ λεπτόκοκκη ιλύς
9	0,002	Άργιλος (Το όριο της αργίλου λαμβάνεται και ως 9Φ, Folk 1974)	Άργιλος

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

- **Επικρατέστερη διάμετρος κόκκων (Mode, Mo):** Εκφράζει τον επικρατέστερο πληθυσμό κόκκων χωρίς όμως να σχετίζεται με τον μέσο όρο της διαμέτρου των κόκκων, καθώς είναι ανεξάρτητη από τις τιμές του μεγέθους των υπόλοιπων κόκκων. Η χρησιμότητά της είναι στο ότι υποδεικνύει αν μια κατανομή είναι μονοπληθυσμιακή ή πολυπληθυσμιακή.
- **Γραφικός μέσος όρος (Mean, Mz):** Ο γραφικός μέσος όρος υπολογίζεται από τη σχέση:

$$M = \frac{\Phi_{16} + \Phi_{50} + \Phi_{84}}{3}$$

Αποτελεί το μαθηματικό μέσο όρο μεγέθους κόκκων στο σύνολο ενός δείγματος και εκφράζεται σε Φ. Τα μεγέθη Φ_{16}, Φ_{50} και Φ_{84} υπολογίζονται από την αθροιστική καμπύλη συχνοτήτων.

- **Γραφική σταθερή απόκλιση ή ταξινόμηση (Sorting, σ_I):** Η γραφική σταθερή απόκλιση, ή ταξινόμηση εκφράζει το βαθμό ταξινόμησης των κόκκων σε ένα δείγμα και είναι δείκτης της ομοιογένειας ενός υλικού. Υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\boldsymbol{\sigma_I} = \frac{\Phi_{84} - \Phi_{16}}{34} + \frac{\Phi_{95} - \Phi_{5}}{6{,}6}$$

Τα μεγέθη Φ υπολογίζονται από την αθροιστική καμπύλη συχνοτήτων, ενώ ο βαθμός της ταξινόμησης υπολογίζεται βάση συντελεστών, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.3.

Πίνακας 10.3 Χαρακτηρισμός βαθμού ταξινόμησης με βάση τις τιμές της γραφικής σταθερής απόκλισης.

σ_I (Φ)	Βαθμός Ταξινόμησης
<0,35	Πολύ καλά ταξινομημένο
0,35 - 0,5	Καλά ταξινομημένο
0,5 - 0,71	Μέτρια καλά ταξινομημένο
0,71 - 1,00	Μέτρια ταξινομημένο
1,00 – 2,00	Φτωχά ταξινομημένο
2,00 – 4,00	Πολύ φτωχά ταξινομημένο
>4,00	Αταξινόμητο

- **Γραφική λοξότητα (Skewness, Sk):** Η γραφική λοξότητα περιγράφει την ασυμμετρία κατανομής των κόκκων σε μια καμπύλη συχνοτήτων, εκφράζει δηλαδή το μέτρο ασυμφωνίας από μια κανονική κατανομή. Όταν το μεγαλύτερο ποσοστό των κόκκων έχει τιμές κοντά στο μέσο όρο (Mean), η καμπύλη είναι συμμετρική και η λοξότητα περίπου 0, με παρουσία λεπτομερούς υλικού η λοξότητα είναι θετική, ενώ με παρουσία αδρόκοκκου υλικού η

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

λοξότητα είναι αρνητική. Ο χαρακτηρισμός της λοξότητας γίνεται βάση συντελεστών, όπως αναφέρονται στον Πίνακα 10.4. Η γραφική λοξότητα υπολογίζεται από τα μεγέθη Φ που προκύπτουν από την αθροιστική καμπύλη συχνοτήτων και εκφράζεται με τη σχέση:

$$\boldsymbol{Sk} = \frac{\Phi_{16} + \Phi_{84} - 2\Phi_{50}}{2(\Phi_{84} - \Phi_{16})} + \frac{\Phi_{5} + \Phi_{95} - 2\Phi_{50}}{2(\Phi_{95} - \Phi_{5})}$$

Πίνακας 10.4 Χαρακτηρισμός βαθμού λοξότητας.

Sk (Φ)	**Βαθμός Λοξότητας**
+1,00 έως +0,30	Έντονα θετική (εξαιρετικά λεπτομερής)
+0,30 έως +0,10	Θετική (λεπτομερής)
+0,10 έως -0,10	Συμμετρική
-0,10 έως -0,30	Αρνητική (αδρομερής)
-0,30 έως -1,00	Έντονα αρνητική (εξαιρετικά αδρομερής)

- **Γραφική κύρτωση (Kurtosis, Ku)**: Η γραφική κύρτωση περιγράφει την ασυμμετρία κατανομής των κόκκων στο κορυφαίο τμήμα της καμπύλης συχνοτήτων. Είναι το μέτρο οξύτητας της καμπύλης συχνότητας και ορίζεται ως πλατύκυρτη ή λεπτόκυρτη. Οι κανονικές καμπύλες έχουν τιμές κύρτωσης περίπου ίσες με 1, οι πλατύκυρτες έχουν τιμές κάτω από 1, ενώ οι λεπτόκυρτες από 1 έως 3. Οι τιμές που ορίζουν το βαθμό κύρτωσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.5. Η κύρτωση υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\boldsymbol{Ku} = \frac{\Phi_{95} - \Phi_{5}}{2.44(\Phi_{75} - \Phi_{25})}$$

Πίνακας 10.5. Χαρακτηρισμός βαθμού κύρτωσης.

Ku (Φ)	**Βαθμός Κύρτωσης**
<0,67	Πολύ πλατύκυρτη
0,67 – 0,90	Πλατύκυρτη
0,90 - 1,11	Μεσόκυρτη
1,11 – 1,50	Λεπτόκυρτη
1,50 – 3,00	Πολύ λεπτόκυρτη
>3,00	Εξαιρετικά λεπτόκυρτη

Τα δείγματα που μελετήθηκαν μπορούν με βάση τις θέσεις δειγματοληψίας να χωριστούν σε δύο ομάδες: τα επιφανειακά δείγματα, στο νότιο μέρος των αποθέσεων τέλματος (Ομάδα Α) και

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

τα δείγματα από την εγκάρσια τομή, από την επιφάνεια έως βάθος 2 m (Ομάδα Β), σε απόσταση περίπου 70 m βόρεια των επιφανειακών δειγμάτων που αναφέρθηκαν.

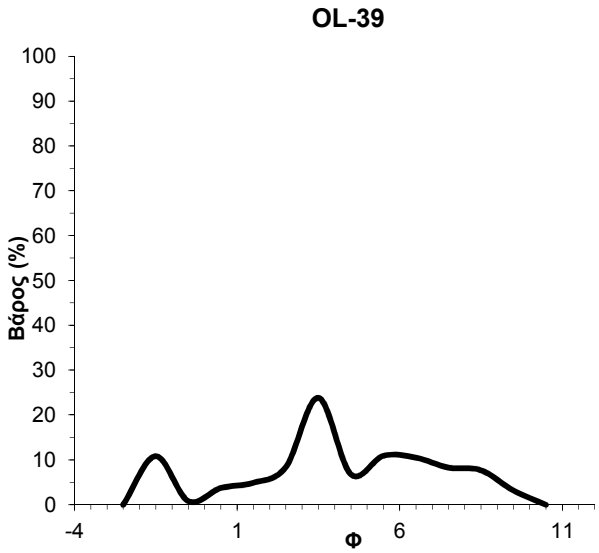
Με βάση τις κοκκομετρικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε 17 δείγματα ακατέργαστου τέλματος, οι αποθέσεις της παλαιάς λίμνης τέλματος της Ολυμπιάδας μπορούν να ταξινομηθούν ιστολογικά κατά Folk (1974) στην κατηγορία από αμμοπηλώδη έως πηλοαμμώδη και σπάνια ημικροκαλοπηλοαμμώδη και πηλώδη. Στο σύνολό τους η διάμετρος των κόκκων είναι κάτω από 2 mm, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 10.1, ενώ με βάση την περιεκτικότητά τους σε συστατικά μεγέθους αργίλου, τα δείγματα που αναλύθηκαν χαρακτηρίζονται από αμμοϊλυώδη έως ιλυοαμμώδη και σπάνια πηλοαμμώδη και ιλυώδη.

Μόνο ένα δείγμα, αυτό με κωδικό OL-39, παρουσιάζει διαφορετική κοκκομετρική κατανομή και χαρακτηρίζεται κροκαλοπηλώδες. Το συγκεκριμένο δείγμα που ήταν επιφανειακό και λήφθηκε από την ανώτερη επιφάνεια της τομής OLCS-1 παρουσίασε έναν σημαντικό πληθυσμό με Φ=-1,5 (Σχ. 10.3) που αποτελείται αποκλειστικά από λατύπες χαλαζία, χρώματος λευκού έως καστανέρυθρου, που το μέγεθός τους ορισμένες φορές ξεπερνά τα 4 mm, ενώ οι γωνιώδεις αυτοί κόκκοι φθάνουν το ελάχιστο 500 μm, με μικρή όμως συμμετοχή στα αρχικά συστατικά του τέλματος. Παρόμοιες εμφανίσεις χαλαζιακών λατύπων δεν έχουν εντοπιστεί στα 49 δείγματα που μελετήθηκαν, ενώ και κατά την υπαίθρια παρατήρηση η διασπορά τους ήταν περιορισμένη. Στα υπόλοιπα 16 δείγματα που πραγματοποιήθηκαν κοκκομετρικές αναλύσεις, κόκκοι μεγέθους πάνω από 2 mm, δηλαδή κλάσματος κροκάλων – ψηφίδων, εντοπίστηκαν μόνο σε 2 δείγματα, με ποσοστά 0,1 και 0,4 wt.% και αυτά στα αμμοπηλώδη επιφανειακά δείγματα της Ομάδας Α. Η προέλευση της συγκεκριμένης φάσης είναι προβληματική καθώς δεν διακρίνεται τροφοδοσία υλικών από τα γειτονικά πετρώματα εντός των αποθέσεων και συμπεραίνεται πως πιθανώς πρόκειται για ξενόφερτα υλικά και δεν ανήκουν στο πρωτογενές τέλμα.

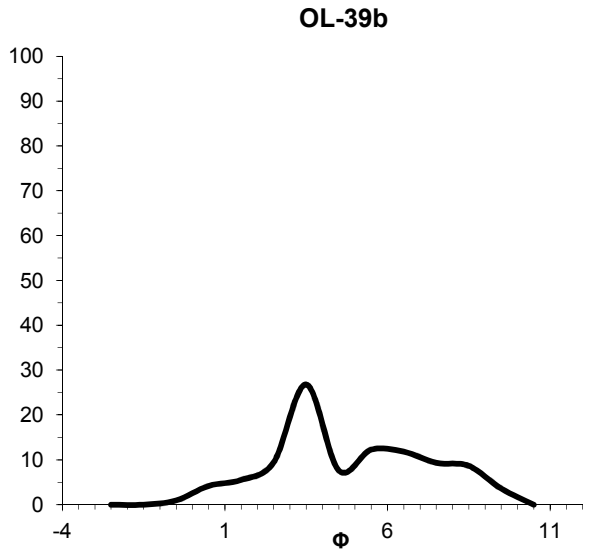
Με βάση τα στοιχεία αυτά στη στατιστική και ιστολογική μελέτη χρησιμοποιείται η κανονικοποιημένη μέτρηση του δείγματος, δηλαδή αυτή με κωδικό OL-39b. Η κανονικοποίηση πραγματοποιήθηκε εξαιρώντας το κλάσμα κόκκων διαμέτρου πάνω από 2 mm, που αποτελούνταν αποκλειστικά από λατύπες χαλαζία, με τη χρήση δονούμενου κόσκινου.

Η κοκκομετρική μελέτη όμως του δείγματος OL-39 έχει ιδιαίτερη σημασία καθώς καταδεικνύεται το ότι αν και το δείγμα είναι επιφανειακό, η κοκκομετρική του κατανομή διαφέρει από τα αντίστοιχα επιφανειακά της Ομάδας Α, τα οποία είναι αμμοπηλώδη και παρουσιάζουν σημαντική κοκκομετρική ομοιογένεια. Το δείγμα με κωδικό OL-39 έχει μεγάλη συγκέντρωση σε λεπτομερή υλικά, όμοια με τα υποεπιφανειακά δείγματα της τομής OLCS-1, σε αντίθεση με αυτά της Ομάδας Α που η συγκέντρωσή τους σε λεπτομερή υλικά δεν είναι σημαντική. Στο Σχ. 10.3

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

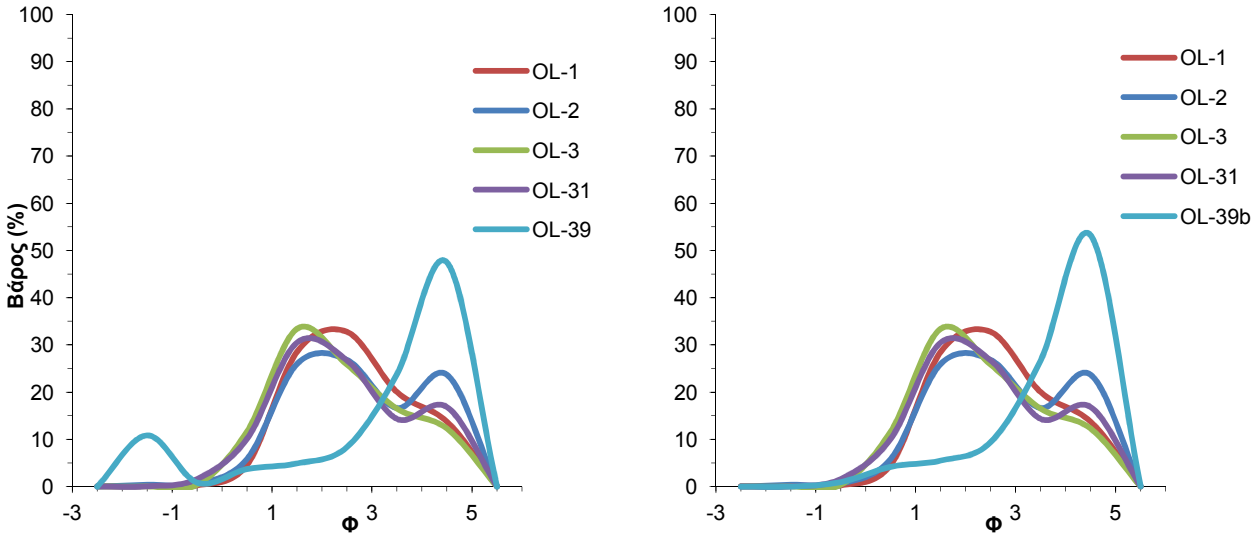


Σχήμα 10.3 Καμπύλη συχνοτήτων για το δείγμα με κωδικό OL-39.



Σχήμα 10.4 Κανονικοποιημένη καμπύλη συχνοτήτων για το δείγμα με κωδικό OL-39, με εξαίρεση των κλασμάτων κροκάλων και ψηφίδων.

παρουσιάζεται η καμπύλη συχνοτήτων του δείγματος OL-39, στο Σχ. 10.4 η κανονικοποιημένη καμπύλη συχνοτήτων του ίδιου δείγματος με την εξαίρεση των κλασμάτων κροκάλων και ψηφίδων, ενώ στο Σχ. 10.5 παρουσιάζεται η συσχέτιση των καμπύλων συχνοτήτων των επιφανειακών δειγμάτων της Ομάδας Α και Β, με το επιφανειακό δείγμα της Ομάδας Β, πριν και

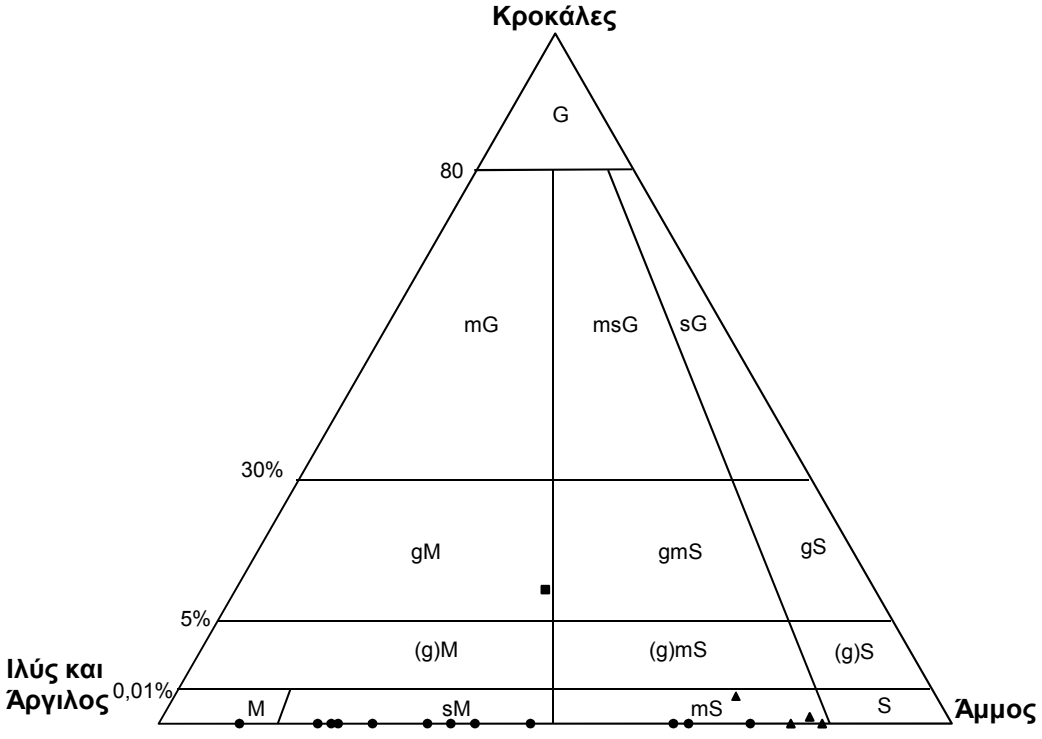


Σχήμα 10.5 Συσχετισμός καμπύλων συχνοτήτων με εκατοστιαία κατανομή σε κροκάλες – άμμο – ιλύ και άργιλο για τα επιφανειακά δείγματα των αποθέσεων τελμάτων. Δεξιά η κανονικοποιημένη καμπύλη για το δείγμα OL-39b, με εξαίρεση του κλάσματος κροκάλων-ψηφίδων. Το κλάσμα ιλύος-αργίλου έχει τιμές Φ από 4 έως 5.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

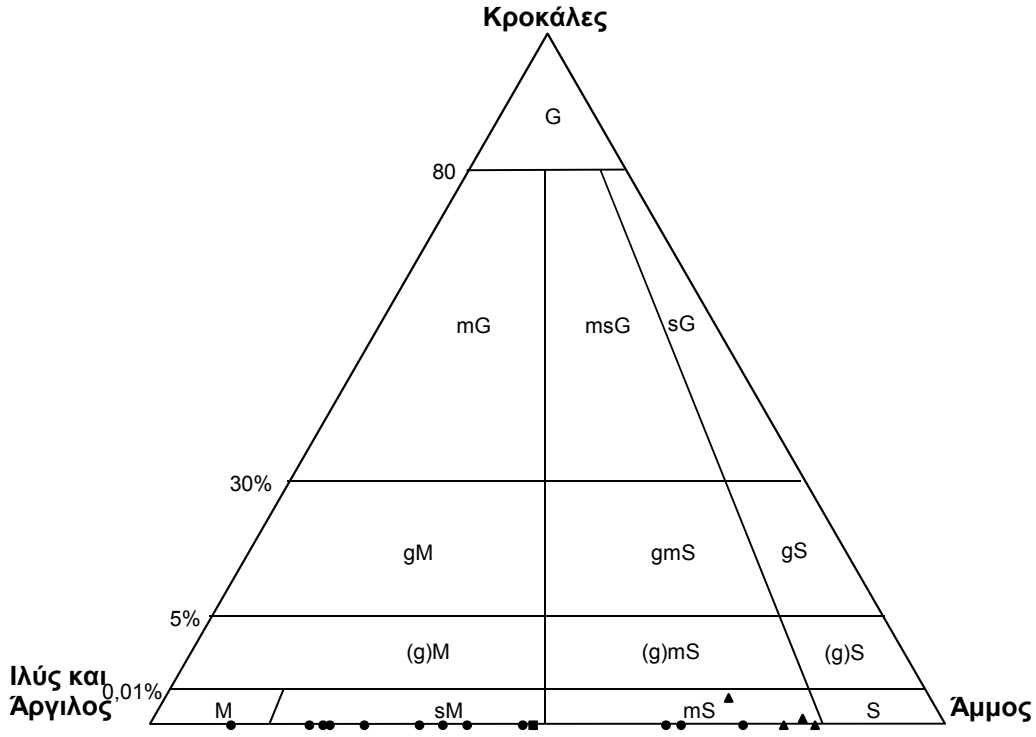
μετά την κανονικοποίηση, καταδεικνύοντας το σημαντικό συσχετισμό των επιφανειακών δειγμάτων της Ομάδας Α, αλλά και τη διαφοροποίησή τους από το επιφανειακό δείγμα της Ομάδας Β (δείγματα OL-1, OL-2, OL-3 και OL-31). Οι καμπύλες συχνοτήτων στο Σχ. 10.5 αναφέρονται σε κλάσματα κροκάλων – άμμου - ιλύος και αργίλου, με Φ = 4 έως 5 για το κλάσμα ιλύος και αργίλου, ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση με τα δείγματα OL-2, OL-3 και OL-31 για τα οποία δεν πραγματοποιήθηκε μέτρηση του ποσοστού της αργίλου.

Στο τριγωνικό διάγραμμα κατά Folk (1954) (Σχ. 10.6) γίνεται η ταξινόμηση με βάση την εκατοστιαία κατά βάρος αναλογία των κροκάλων, της άμμου και της ιλύος και αργίλου, για το λιθολογικό χαρακτηρισμό των αποθέσεων, ενώ στο Σχ. 10.7 παρουσιάζεται το ίδιο τριγωνικό διάγραμμα με την κανονικοποίηση του δείγματος OL-39. Για τα δείγματα με κωδικό: OL-1, OL-39b, OL-40, OL-41, OL-7, OL-8, OL-10, OL-11, OL-12, OL-13, OL-14, OL-15, OL-16 και OL-17, για τα οποία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο εκατοστιαίο κατά βάρος ποσοστό της αργίλου, γίνεται ταξινόμηση και στο τριγωνικό διάγραμμα κατά Folk (1954) (Σχ. 10.8) με βάση την εκατοστιαία κατά βάρος αναλογία της άμμου της ιλύος και της αργίλου.

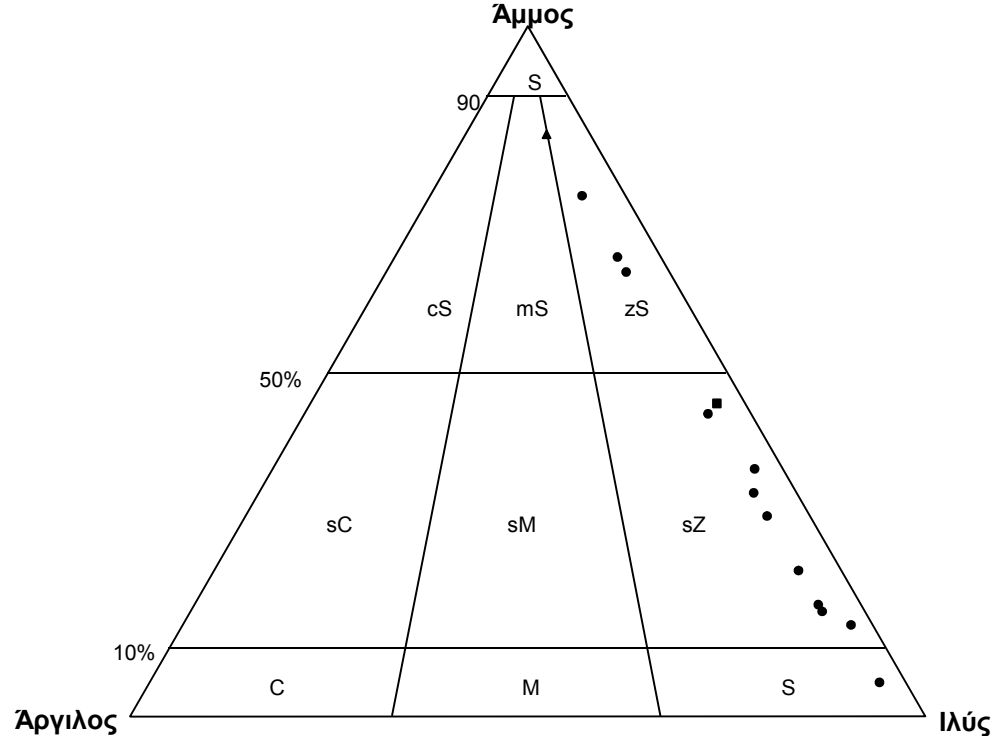


Σχήμα 10.6 Ταξινόμηση των δειγμάτων που μελετήθηκαν σε τριγωνικό διάγραμμα με εκατοστιαία κατανομή σε κροκάλες – άμμο – ιλύ και άργιλο κατά Folk (1954).▲ Επιφανειακά δείγματα Ομάδας Α, ■ Επιφανειακό δείγμα Ομάδας Β (OL-39),● Υποεπιφανειακά δείγματα Ομάδας Β, από την τομή OLCS-1.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Σχήμα 10.7 Ταξινόμηση των δειγμάτων που μελετήθηκαν σε τριγωνικό διάγραμμα με εκατοστιαία κατανομή σε κροκάλες – άμμο – ιλύ και άργιλο κατά Folk (1954).▲ Επιφανειακά δείγματα Ομάδας Α, ■ Κανονικοποιημένο επιφανειακό δείγμα Ομάδας Β (OL-39b),● Υποεπιφανειακά δείγματα Ομάδας Β, από την τομή OLCS-1.



Σχήμα 10.8 Ταξινόμηση των δειγμάτων στα οποία προσδιορίστηκε το ποσοστό αργίλου, σε τριγωνικό διάγραμμα κατά Folk (1954) με εκατοστιαία κατανομή άμμο – ιλύ - άργιλο.▲ Επιφανειακό δείγμα Ομάδας Α, ■ Επιφανειακό δείγμα Ομάδας Β (OL-39),● Υποεπιφανειακά δείγματα Ομάδας Β, από την τομή OLCS-1.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Στον Πίνακα 10.6 παρουσιάζεται η ονοματολογία των λιθολογικών τάξεων κατ' αντιστοιχία των συντομεύσεων που χρησιμοποιήθηκαν, στον Πίνακα 10.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού της λιθολογικής τάξης για τα δείγματα που μελετήθηκαν, ενώ στο Σχ. 10.9 απεικονίζεται η ποσοτική κατανομή των δειγμάτων που μελετήθηκαν ανάλογα με το λιθολογικό τους χαρακτηρισμό.

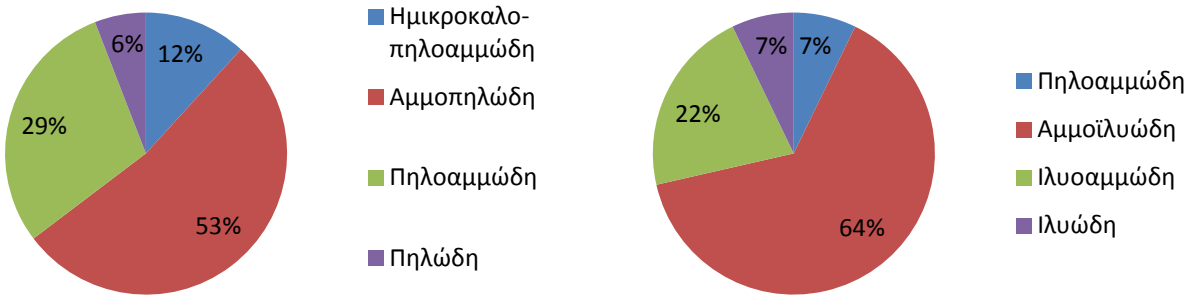
Πίνακας 10.6 Επεξήγηση συμβόλων των τριγωνικών διαγραμμάτων κατά Folk (1954).

Συντόμευση	Ονομασία	Συντόμευση	Ονομασία
G	Κροκαλώδες	**mS**	Πηλοαμμώδες
mG	Πηλοκροκαλώδες	**S**	Αμμώδες
msG	Πηλοαμμοκροκαλώδες	**cS**	Αργιλοαμμώδες
sG	Αμμοκροκαλώδες	**zS**	Ιλυοαμμώδες
gM	Κροκαλοπηλώδες	**sC**	Αμμοαργιλώδες
gmS	Κροκαλοπηλοαμμώδες	**sZ**	Αμμοϊλυώδες
gS	Κροκαλοαμμώδες	**C**	Αργιλώδες
(g)M	Ημικροκαλοπηλώδες	**M**	Πηλώδες
(g)mS	Ημικροκαλοπηλοαμμώδες	**Z**	Ιλυώδες
(g)S	Ημικροκαλοαμμώδες		
sM	Αμμοπηλώδες		

Πίνακας 10.7 Χαρακτηρισμός της λιθολογικής τάξης για τα δείγματα που μελετήθηκαν.

Δείγμα	Λιθολογική τάξη Κροκάλες-Άμμος-Ιλύς και Άργιλος	Άμμος-Ιλύς-Άργιλος
OL-1	Ημικροκαλοπηλοαμμώδες	Πηλοαμμώδες
OL-2	Ημικροκαλοπηλοαμμώδες	-
OL-3	Πηλοαμμώδες	-
OL-31	Πηλοαμμώδες	-
OL-39b	Αμμοπηλώδες	Αμμοϊλυώδες
OL-40	Πηλοαμμώδες	Ιλυοαμμώδες
OL-41	Αμμοπηλώδες	Αμμοϊλυώδες
OL-7	Αμμοπηλώδες	Αμμοϊλυώδες
OL-8	Αμμοπηλώδες	Αμμοϊλυώδες
OL-10	Πηλώδες	Ιλυώδες
OL-11	Αμμοπηλώδες	Αμμοϊλυώδες
OL-12	Αμμοπηλώδες	Αμμοϊλυώδες
OL-13	Αμμοπηλώδες	Αμμοϊλυώδες
OL-14	Πηλοαμμώδες	Ιλυοαμμώδες
OL-15	Αμμοπηλώδες	Αμμοϊλυώδες
OL-16	Πηλοαμμώδες	Ιλυοαμμώδες
OL-17	Αμμοπηλώδες	Αμμοϊλυώδες

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Σχήμα 10.9 Ποσοτική απεικόνιση των δειγμάτων που μελετήθηκαν από τις αποθέσεις τελμάτων της Ολυμπιάδας, ανάλογα με το λιθολογικό τους χαρακτηρισμό με βάση το τριγωνικό διάγραμμα Κροκάλων – Άμμου – Ιλύος και Αργίλου (αριστερά) και Άμμου – Ιλύος – Αργίλου (δεξιά).

Από τις καμπύλες συχνοτήτων και αθροιστικών συχνοτήτων υπολογίστηκαν οι στατιστικές παράμετροι, μόνο όμως για τα δείγματα για τα οποία υπολογίστηκε το ποσοστό σε συστατικά μεγέθους αργίλου, όπως έχει αναφερθεί, ώστε να υπάρχει ομοιομορφία στην εξαγωγή των αποτελεσμάτων, τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.8.

Η επικρατέστερη διάμετρος κόκκων στα δείγματα που μελετήθηκαν είναι συνήθως αυτή με Φ=3,5, που αντιστοιχεί στο κλάσμα από 125 έως 63 μm. Τα δείγματα που μελετήθηκαν είναι διπληθυσμιακά, μονοπληθυσμιακά και τριπληθυσμικά, όπως φαίνεται στον Πίνακα 10.9. Τα μεγέθη όμως των πληθυσμών σχετίζονται με τα υψηλότερα σημεία των καμπύλων συχνοτήτων και όχι με το μέσο όρο της διαμέτρου κόκκων.

Από τον υπολογισμό του γραφικού μέσου όρου (Mean, Mo) στα δείγματα που μελετήθηκαν, η μέση διάμετρος των κόκκων είναι 5,14 Φ, ή περίπου 30 μm, με μέγιστο 6,43 Φ (166 μm) και ελάχιστο 2,59 Φ (12 μm). Το δείγμα με μέση διάμετρο 166 μm ανήκει στο επιφανειακό δείγμα της Ομάδας Α, όπου εντοπίζονται τα αμμοπηλώδη ιζήματα, ενώ τα δείγματα με μέση διάμετρο κόκκων κάτω από 63 μm καθώς και το δείγμα με κωδικό OL-16 με γραφικό μέσο όρο 71 μm ανήκουν σε αυτά της Ομάδας Β. Στο Σχ. 10.10 παρουσιάζεται η σχέση γραφικού μέσου όρου σε μονάδες Φ και σε μονάδες μm ως προς το βάθος από τον ανώτερο ορίζοντα της εγκάρσιας τομής OLCS-1 έως το βάθος των 2 m.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

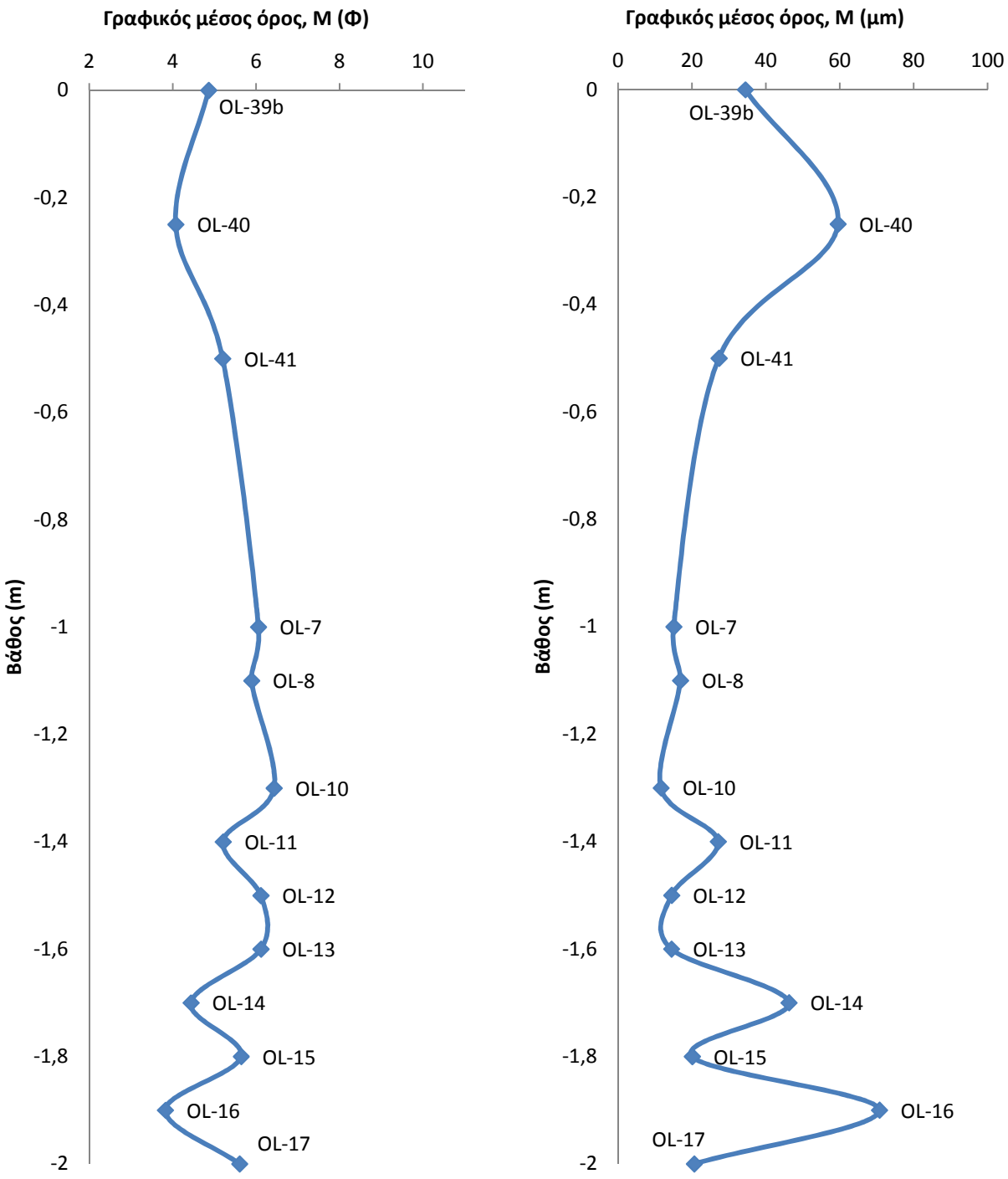
02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Πίνακας 10.8 Στατιστικές παράμετροι για τα δείγματα που μελετήθηκαν, από τις αποθέσεις τελμάτων Ολυμπιάδας.

	OL-1	OL-2	OL-3	OL-31	OL-39b	OL-40	OL-41	OL-7	OL-8	OL-10	OL-11	OL-12
Βάθος (m)	-0,1	0	-0,1	0	0	-0,25	-0,50	-1,00	-1,10	-1,30	-1,40	-1,50
Υψόμετρο (m)	47	38	38	49	50	50	50	49	49	49	49	49
Κροκάλες (wt%)	0,1	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Άμμος (wt%)	86,2	75,9	87,7	83,2	46,8	66,1	37,2	17,3	22,3	5,9	45,3	16,3
Ιλύς (wt%)	8,3	-	-	-	49,6	28,5	59,2	77,3	72,3	90,8	49,3	78,3
Άργιλος (wt%)	5,4	-	-	-	3,6	5,4	3,6	5,4	5,4	3,4	5,4	5,4
Ιλύς και Άργιλος (wt%)	13,7	23,7	12,3	16,8	53,2	33,9	62,8	82,7	77,7	94,1	54,7	83,7
Mo 1 (Φ)	2,5	-	-	-	3,5	3,5	3,5	5,5	5,5	5,5	3,5	5,5
Mo 2 (Φ)	9,5	-	-	-	5,5	5,5	5,5	-	3,5	-	5,5	3,5
Mo 3 (Φ)	-	-	-	-	-	9,5	1,5	-	0,5	-	-	-
M (Φ)	2,59	-	-	-	4,86	4,07	5,20	6,06	5,89	6,43	5,21	6,11
M (μm)	165,90	-	-	-	34,41	59,49	27,29	15,04	16,86	11,61	27,05	14,48
σI (Φ)	1,85	-	-	-	2,45	2,57	2,50	2,24	2,25	1,65	2,15	1,97
Sk (Φ)	0,37	-	-	-	0,19	0,33	-0,05	-0,12	-0,08	0,02	0,37	-0,01
Ku (Φ)	1,91	-	-	-	0,92	1,06	0,87	1,06	0,92	0,87	0,80	0,85

Πίνακας 10.8 (συνέχεια)

	OL-13	OL-14	OL-15	OL-16	OL-17	Ελάχιστο	Μέγιστο	Μ.Ο.	Τ.Α. ± (SD)
Βάθος (m)	-1,60	-1,70	-1,80	-1,90	-2,00	-2,00	0,00	-	-
Υψόμετρο (m)	48	48	48	48	48	38,00	50,00	-	-
Κροκάλες (wt%)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,40	0,03	0,10
Άμμος (wt%)	14,3	68,3	30,3	77,3	33,7	5,87	87,74	47,88	28,30
Ιλύς (wt%)	82,9	26,3	64,3	17,3	60,9	8,27	90,77	54,66	25,91
Άργιλος (wt%)	2,8	5,4	5,4	5,4	5,4	2,76	5,44	4,83	1,01
Ιλύς και Άργιλος (wt%)	85,7	31,7	69,7	22,7	66,3	12,26	94,13	52,09	28,34
Mo 1 (Φ)	5,5	3,5	3,5	2,5	3,5	-	-	-	-
Mo 2 (Φ)	-	-	5,5	-	5,5	-	-	-	-
Mo 3 (Φ)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M (Φ)	6,11	4,44	5,64	3,82	5,60	2,59	6,43	5,14	1,09
M (μm)	14,44	46,22	20,06	70,70	20,59	11,61	165,90	28,27	-
σI (Φ)	1,86	2,05	2,31	1,99	2,15	1,65	2,57	2,14	0,27
Sk (Φ)	-0,03	0,59	-0,02	0,57	0,10	-0,12	0,59	0,16	0,24
Ku (Φ)	0,89	1,24	0,83	2,08	0,75	0,75	2,08	1,08	0,41



Σχήμα 10.10 Κατανομή γραφικού μέσου όρου διαμέτρου κόκκων ως προς το βάθος, εγκάρσια τομή OLCS-1, αποθέσεις τελμάτων Ολυμπιάδας.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Τα δείγματα που μελετήθηκαν παρουσιάζουν στο σύνολό τους φτωχή ταξινόμηση και χαρακτηρίζονται από πολύ φτωχά έως φτωχά ταξινομημένα, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.10. Ο βαθμός ταξινόμησης των δειγμάτων από την επιφάνεια ως το βάθος των 2 m, από δείγματα της τομής OLCS-1, απεικονίζεται στο Σχ. 10.11.

Όσον αφορά τη γραφική λοξότητα, τα δείγματα που μελετήθηκαν παρουσιάζουν λοξότητα προς τα δεξιά της καμπύλης συχνοτήτων δηλαδή θετική, λοξότητα συμμετρική δεξιά και αριστερά και σε ελάχιστες περιπτώσεις προς τα δεξιά που χαρακτηρίζεται αρνητική (μόνο στο δείγμα OL-7), όπως αναφέρονται οι τιμές στον Πίνακα 10.11.

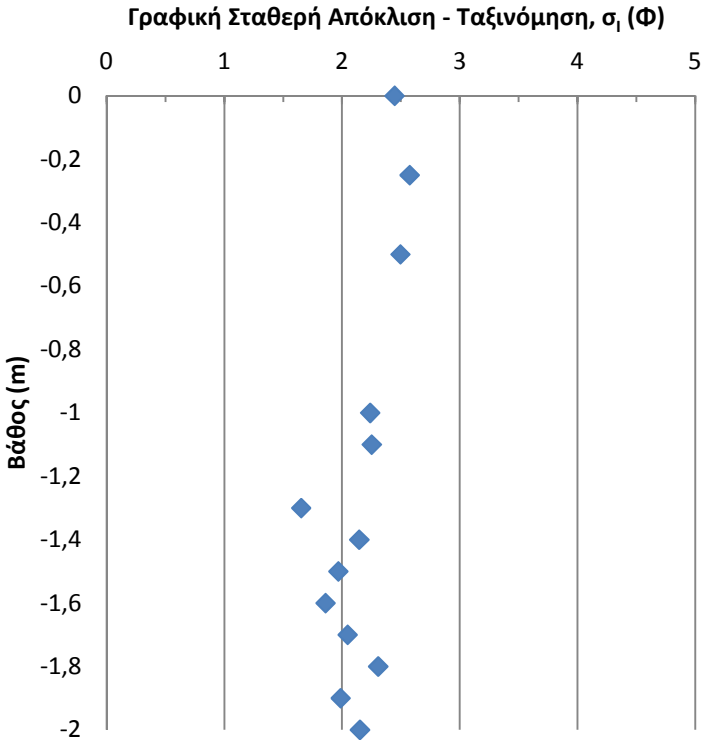
Πίνακας 10.9 Επικρατέστερες πληθυσμιακές ομάδες εκφρασμένες σε μεγέθη Φ, των δειγμάτων που μελετήθηκαν οι στατιστικές παράμετροι.

Δείγμα	**Επικρατέστεροι πληθυσμοί (Φ)**		
	Mode 1	Mode 2	Mode 3
OL-1	2,5	9,5	-
OL-39b	3,5	5,5	-
OL-40	3,5	5,5	9,5
OL-41	3,5	5,5	1,5
OL-7	5,5	-	-
OL-8	5,5	3,5	0,5
OL-10	5,5	-	-
OL-11	3,5	5,5	-
OL-12	5,5	3,5	-
OL-13	5,5	-	-
OL-14	3,5	-	-
OL-15	3,5	5,5	-
OL-16	2,5	-	-
OL-17	3,5	5,5	-

Πίνακας 10.10 Χαρακτηρισμός ταξινόμησης των δειγμάτων που μελετήθηκαν οι στατιστικές παράμετροι.

Δείγμα	**Ταξινόμηση , σ_I (Φ)**	**Χαρακτηρισμός ταξινόμησης**
OL-10	1,65	Φτωχά ταξινομημένο
OL-1	1,85	Φτωχά ταξινομημένο
OL-13	1,86	Φτωχά ταξινομημένο
OL-12	1,97	Φτωχά ταξινομημένο
OL-16	1,99	Φτωχά ταξινομημένο
OL-14	2,05	Πολύ φτωχά ταξινομημένο
OL-11	2,15	Πολύ φτωχά ταξινομημένο
OL-17	2,15	Πολύ φτωχά ταξινομημένο
OL-7	2,24	Πολύ φτωχά ταξινομημένο
OL-8	2,25	Πολύ φτωχά ταξινομημένο
OL-15	2,31	Πολύ φτωχά ταξινομημένο
OL-39b	2,45	Πολύ φτωχά ταξινομημένο
OL-41	2,50	Πολύ φτωχά ταξινομημένο
OL-40	2,57	Πολύ φτωχά ταξινομημένο

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Σχήμα 10.11 Βαθμός ταξινόμησης (σ_I) των δειγμάτων από την τομή OLCS-1, από την επιφάνεια έως το βάθος 2 m.

Πίνακας 10.11 Χαρακτηρισμός λοξότητας στα δείγματα που μελετήθηκαν οι στατιστικές παράμετροι.

Δείγμα	Λοξότητα (Sk)	Χαρακτηρισμός λοξότητας
OL-7	-0,12	Αρνητική (αδρομερής)
OL-8	-0,08	Συμμετρική
OL-41	-0,05	Συμμετρική
OL-13	-0,03	Συμμετρική
OL-15	-0,02	Συμμετρική
OL-12	-0,01	Συμμετρική
OL-10	0,02	Συμμετρική
OL-17	0,10	Θετική (λεπτομερής)
OL-39b	0,19	Θετική (λεπτομερής)
OL-40	0,33	Έντονα θετική (εξαιρετικά λεπτομερής)
OL-11	0,37	Έντονα θετική (εξαιρετικά λεπτομερής)
OL-1	0,37	Έντονα θετική (εξαιρετικά λεπτομερής)
OL-16	0,57	Έντονα θετική (εξαιρετικά λεπτομερής)
OL-14	0,59	Έντονα θετική (εξαιρετικά λεπτομερής)

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Η γραφική κύρτωση όπως υπολογίστηκε για τα δείγματα που μελετήθηκαν οι στατιστικές τους παράμετροι υποδεικνύει πως οι κορυφές των καμπύλων συχνοτήτων είναι κυρίως πλατύκυρτες και μεσόκυρτες, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις είναι από λεπτόκυρτες έως πολύ λεπτόκυρτες, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.12.

Πίνακας 10.12 Χαρακτηρισμός κύρτωσης των κορυφών των καμπύλων συχνοτήτων στα δείγματα που μελετήθηκαν οι στατιστικές παράμετροι.

Δείγμα	Κύρτωση, Ku (Φ)	Χαρακτηρισμός κύρτωσης
OL-17	0,75	Πλατύκυρτη
OL-11	0,80	Πλατύκυρτη
OL-15	0,83	Πλατύκυρτη
OL-12	0,85	Πλατύκυρτη
OL-10	0,87	Πλατύκυρτη
OL-41	0,87	Πλατύκυρτη
OL-13	0,89	Πλατύκυρτη
OL-39b	0,92	Μεσόκυρτη
OL-8	0,92	Μεσόκυρτη
OL-7	1,06	Μεσόκυρτη
OL-40	1,06	Μεσόκυρτη
OL-14	1,24	Λεπτόκυρτη
OL-1	1,91	Πολύ λεπτόκυρτη
OL-16	2,08	Πολύ λεπτόκυρτη

10.3. Συζήτηση επί των κοκκομετρικών δεδομένων

Από τη μηχανική και στατιστική μελέτη των δειγμάτων από τις αποθέσεις των παλαιών τελμάτων στην Ολυμπιάδα Χαλκιδικής προέκυψε πως ταξινομούνται ιστολογικά κατά Folk (1974) στην κατηγορία από αμμοϊλυώδη έως ιλυοαμμώδη και σπάνια πηλοαμμώδη και ιλυώδη.

Η διάμετρος των κόκκων των αποθέσεων είναι κάτω από 2 mm, ενώ ο μέσος όρος για τα δείγματα που μελετήθηκαν, όπως υπολογίστηκε από τις καμπύλες συχνοτήτων και αθροιστικών συχνοτήτων κατά Folk and Ward (1957), είναι περίπου 30 μm, με ελάχιστο 12 μm και μέγιστο 166 μm.

Σε ορισμένα σημεία, προς το κεντρικό τμήμα των αποθέσεων τελμάτων, εντοπίστηκαν εμφανίσεις λευκών έως καστανέρυθρων χαλαζιακών λατύπων μεγέθους από 500 μm έως πάνω από 4 mm, οι οποίες δεν εντοπίστηκαν σε άλλα δείγματα, ούτε ταυτίζονται με την γενική κοκκομετρία των τελμάτων. Η προέλευσή τους παραμένει προβληματική και πιθανώς πρόκειται για ξενόφερτα υλικά, είτε ως απόβλητα, είτε ως μετακινημένα πιθανά υλικά συγκράτησης των προστατευτικών πλαστικών στρωμάτων στις επιφάνειες των τελμάτων, καθώς όπως αναφέρθηκε, η τροφοδοσία υλικών από τα γειτονικά ιζήματα δεν φαίνεται να ήταν εφικτή, λόγω της περίφραξης των αποθέσεων, πόσο μάλλον προς το κέντρο της περιοχής.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Στα δείγματα που μελετήθηκαν, με εξαίρεση το δείγμα με την παρουσία χαλαζιακών λατύπων, το εκατοστιαίο κατά βάρος ποσοστό των κόκκων μεγέθους πάνω από 2 mm (κλάσμα κροκάλων) είναι από 0 έως 0,4 wt.% και μέσο όρο 0 ±0,1 wt.%, το ποσοστό των κόκκων μεγέθους από 2 έως 0,063 mm (κλάσμα άμμου) ήταν από 5,9 έως 87,7 wt.%, με μέσο όρο 47,9 ±28,3 wt.%, το ποσοστό των κόκκων μεγέθους από 63 μm έως 2 μm (κλάσμα ιλύος) υπολογίστηκε από 8,3 έως 90,8 wt.%, με μέσο όρο 54,66 ±25,9 wt.% και το ποσοστό των κόκκων μεγέθους κάτω από 2 μm (κλάσμα αργίλου) υπολογίστηκε από 2,76 έως 5,4 wt.%, με μέσο όρο 4,8 ±1,0 wt.%. Με αναγωγή επί τις εκατό του αθροίσματος των μέσων όρων των εκατοστιαίων βαρών των κλασμάτων κροκάλων – άμμου – ιλύος - αργίλου, προκύπτει πως η μέση κοκκομετρική κατανομή στα δείγματα που μελετήθηκαν είναι η εξής: 0 wt.% κροκάλες, 45 wt.% άμμος, 51 wt.% ιλύς και 4 wt.% άργιλος και θα κατατάσσονταν στην ιστολογική κατηγορία των αμμοϊλυοδών. Γενικά, στις αποθέσεις τελμάτων, το ποσοστό των κόκκων διαμέτρου μεγέθους αργίλου είναι σημαντικά χαμηλό ενώ υπερισχύουν τα μεγέθη κόκκων που βρίσκονται στο κλάσμα της ιλύος. Η χαμηλή περιεκτικότητα των αποθέσεων σε κόκκους μεγέθους αργίλου, μπορεί να αποδοθεί στην άντληση του αιωρήματος με σκοπό την ανακύκλωση του νερού, το οποίο πιθανόν να περιείχε συστατικά μεγέθους αργίλου.

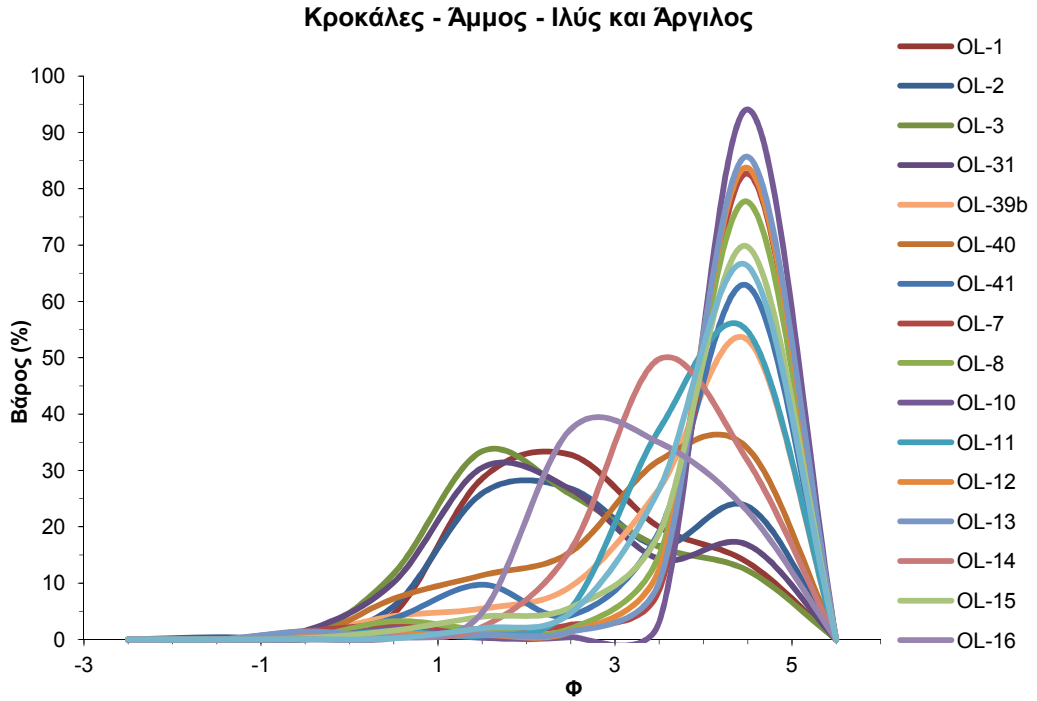
Όπως προκύπτει από το συσχετισμό των κοκκομετρικών κατανομών στα επιφανειακά δείγματα του νότιου τμήματος των αποθέσεων και στα επιφανειακά δείγματα προς το κέντρο των αποθέσεων, περίπου 70 m βορειότερα, η κοκκομετρική σύσταση των υλικών διαφέρει, ενώ υποδεικνύεται η σημαντική ταύτιση της κοκκομετρικής κατανομής στα επιφανειακά δείγματα του νότιου τμήματος. Στην επιφάνεια του νότιου τμήματος εντοπίζονται τα ημικροκαλοπηλοαμμώδη και πηλοαμμώδη δείγματα, ενώ στην επιφάνεια του κεντρικού τμήματος τα υλικά είναι πιο λεπτομερή και χαρακτηρίζονται αμμοπηλώδη. Στο κεντρικό τμήμα τα αμμοπηλώδη συστατικά απαντούν έως τους βαθύτερους ορίζοντες που μελετήθηκαν, με ελάχιστες παρεμβολές πιο αδρομερών συστατικών.

Οι δύο διαφορετικές φάσεις των αδρομερών – πηλοαμμοδών δειγμάτων της επιφάνειας στο νότιο τμήμα και των λεπτομερών – αμμοπηλώδων δειγμάτων του κεντρικού τμήματος διακρίνονται και στο Σχ. 10.12 που παρουσιάζονται όλες οι καμπύλες συχνοτήτων των δειγμάτων που μελετήθηκαν για τα κλάσματα κροκάλων – άμμου – ιλύος και αργίλου. Στο Σχ. 10.12 το κλάσμα κόκκων μεγέθους κάτω από 63 μm ορίστηκε με Φ από 4 έως 5 για την ομογενοποίηση των καμπύλων και την σύγκριση των φάσεων των πληθυσμών στα κλάσματα που αναφέρθηκαν, ενώ για το δείγμα με κωδικό OL-39 χρησιμοποιήθηκε η κανονικοποιημένη καμπύλη συχνοτήτων του δείγματος με κωδικό OL-39b.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

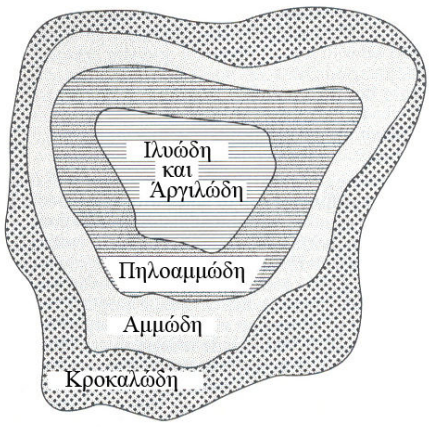
Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούν στοιχεία του μοντέλου ιζηματοπόθεσης σε φυσικά λιμναία περιβάλλοντα ώστε να γίνουν κατανοητές οι συνθήκες απόθεσης των υλικών στην παλαιά λίμνη τέλματος Ολυμπιάδας.

Σύμφωνα με τους Twenhofel (1932), Reineck and Singh (1980) και Ψιλοβίκο (1984), σε ένα λιμναίο περιβάλλον που τροφοδοτείται μέσω ποταμολιμναίων δέλτα και ποτάμιων εκβολών από μια ή περισσότερες κατευθύνσεις, τα λεπτόκοκκα υλικά σχηματίζουν στο κέντρο της λίμνης μια ζώνη ιλύος και αργίλου, καθώς φθάνουν σε κατάσταση αιώρησης και καθιζάνουν, ενώ προς την περιφέρεια εντοπίζονται οι ζώνες ιλύος και άμμου ή τα κροκαλλώδη ιζήματα, που καθιζάνουν σε πρώτο χρόνο (Σχ. 10.13). Τα ρεύματα αιώρησης σχηματίζουν παράλληλες στρώσεις, ενώ τα ρεύματα έλξης σχηματίζουν διασταυρούμενες στρώσεις. Ο σχηματισμός των διασταυρούμενων στρώσεων σύμφωνα με τον Κουφό (2008) οφείλεται στη μεταφορά και απόθεση υλικών κατά τρόπο ώστε να σχηματίζεται κεκλιμμένη επιφάνεια ως προς το σημείο τροφοδοσίας. Ο ίδιος σημειώνει πως εντοπίζεται κυρίως σε υλικά μεγέθους άμμου, ιλύος και τοπικά σε χαλίκια ενώ σπάνια εντοπίζεται σε αργίλους. Παρόλα αυτά, αν και στα λιμναία περιβάλλοντα διακρίνεται μια ζωνώδης κοκκομετρική κατανομή από το περιθώριο προς το κέντρο, σύμφωνα με τους Reineck and Singh (1980) δεν είναι δυνατό να υπάρχει συγκεκριμένη ακολουθία και στον κάθετο άξονα, καθώς, γενικά οι λίμνες αναπτύσσονται από το κέντρο με απόθεση ιλύος και αργίλου προς τα



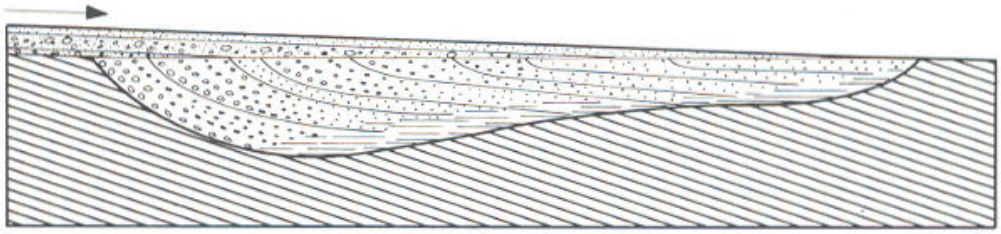
Σχήμα 10.12 Συνοπτική παρουσίαση των καμπύλων συχνοτήτων για τα κλάσματα κροκάλων-άμμου-ιλύος και αργίλου των δειγμάτων που μελετήθηκαν. Διακρίνονται οι συγκεντρώσεις αδρομερών και λεπτομερών υλικών. Η ιλύς και άργιλος έχουν τιμές από 4 έως 5 Φ.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Σχήμα 10.13 Σχηματική κατανομή των ιζημάτων σε λιμναία περιβάλλοντα (Τροποποίηση από Twenhofel 1932, Reineck and Singh 1980).

περιθώρια, με τροφοδοσία υλικού από έναν ή περισσότερους ποταμούς που καταλήγουν στη λίμνη, όπως απεικονίζεται στο Σχ. 10.14, ενώ σημαντικοί παράγοντες στη διαβάθμιση των στρώσεων σύμφωνα με τους Reineck and Singh (1980) και Ψιλοβίκο (1984) είναι η αλλαγή της στάθμης του νερού, το κλίμα, η τεκτονική και η λιθολογία της γύρω περιοχής, η τροφοδοσία σε νερό και υλικό ακόμα και το ανάγλυφο και το γεωγραφικό πλάτος.



Σχήμα 10.14 Γραφική αναπαράσταση της τροφοδοσίας υλικού από εκβολές ποταμών σε φυσικές λίμνες (Wagner 1950, Reineck and Singh 1980).

Συγκρίνοντας τα στοιχεία που προκύπτουν από την κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων από τις αποθέσεις του τέλματος, στα περιθώρια αλλά και προς το κέντρο της περιοχής μελέτης συμπαιρένεται πως η κοκκομετρική κατανομή είναι δυνατόν να συγκριθεί με φυσικά λιμναία περιβάλλοντα, με τη διαφορά ότι η τροφοδοσία γινόταν από σωληνώσεις και όχι από εκβολές ποταμών. Η παρουσία πηλοαμμωδών συστατικών στο νότιο τμήμα της περιοχής και λεπτόκοκκων αμμοπηλώδων συστατικών προς το κέντρο θα μπορούσε να αποδοθεί στο γεγονός ότι στο νότιο τμήμα των αποθέσεων βρίσκονταν οι απολήξεις των σωληνώσεων που τροφοδοτούσαν με πολφό τη λίμνη τέλματος. Συνεπώς, στην εγγύτερη περιοχή καθίζαναν οι μεγαλύτερης διαμέτρου και βαρύτεροι κόκκοι, ενώ τα λεπτομερή και πιο ελαφριά συστατικά μεταφέρονταν σε κατάσταση αιώρησης και καθίζαναν σε μεγαλύτερη απόσταση από τις απολήξεις των σωληνώσεων.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Από τον υπολογισμό της γραφικής σταθερής απόκλισης, τα δείγματα που μελετήθηκαν χαρακτηρίζονται από φτωχά έως πολύ φτωχά ταξινομημένα, και ο βαθμός δεν φαίνεται να μεταβάλλεται ως προς το βάθος, ενώ η γραφική λοξότητα που υπολογίστηκε υποδεικνύει συμμετρική κατανομή αλλά και αφθονία λεπτομερών συστατικών στις αποθέσεις των τελμάτων.

Οι Reineck and Singh (1980) αναφέρουν πως, τόσο η φτωχή ταξινόμηση των ιζημάτων, όσο και η αφθονία σε λεπτομερή υλικά, υποδεικνύουν αποθετικά περιβάλλοντα χαμηλής ενέργειας, στοιχείο που μπορεί να υιοθετηθεί για το περιβάλλον απόθεσης των συστατικών της λίμνης τέλματος, ενώ η φτωχή ταξινόμηση μπορεί να συνδεθεί με μια ταχεία απόθεση των στείρων μεταλλευτικών υλικών στον πυθμένα της λίμνης τέλματος.

Παρόλα αυτά, προς το κεντρικό τμήμα των αποθέσεων και συγκεκριμένα από τη μελέτη της εγκάρσιας τομής με κωδικό OLCS-1, εντοπίστηκαν σε βάθος περίπου 1,5 m, ανάμεσα σε ορίζοντες λεπτομερών συστατικών, παρεμβολές από πηλοαμμώδη συστατικά. Η προέλευσή τους είναι πιθανό να ταυτίζεται είτε με περιοδική λειτουργία σωληνώσεων που βρίσκονταν στο κέντρο της λίμνης, είτε με την ορυκτολογική σύσταση των οριζόντων όπου η παρουσία σε αυτούς συστατικών χαμηλότερου ειδικού βάρους επέτρεπε τη μεταφορά και απόθεσή τους σε μεγαλύτερες αποστάσεις, είτε τέλος με την αυξημένη κατά περιόδους τροφοδοσία περισσότερο αδρομερών υλικών, που είναι και η πιο πιθανή αιτία, συγκρίνοντας τη διεργασία αυτή με φυσικά μοντέλα ιζηματαπόθεσης.

Επιπλέον, η διαφοροποίηση του μεγέθους κόκκων προς το βάθος δεν ακολουθεί μια κανονικότητα και από αυτό το γεγονός προκύπτει το συμπέρασμα πως στις αποθέσεις τελμάτων δεν υπάρχει συγκεκριμένη στρωματογραφική ακολουθία, ούτε διαβαθμισμένη στρώση. Παράλληλα, δεν μπορεί να δικαιολογηθεί κάποιου είδους ρυθμικής απόθεσης καθώς η τροφοδοσία υλικού δεν ήταν ρυθμική αλλά ακολουθούσε την εκάστοτε αποβολή υλικού από το εργοστάσιο εμπλουτισμού. Επιπροσθέτως, δεν υποδεικνύεται μεταφορά των αδρομερών ή λεπτομερών συστατικών προς το βάθος, καθώς ένα τέτοιο γεγονός θα έδινε την στρωματογραφική εικόνα μιας διαβαθμισμένης στρώσης, κάτι που δεν παρατηρείται.

Η στρωματογραφία των αποθέσεων τελμάτων συμπερασματικά φαίνεται πως σχετίζεται περισσότερο με τον τυχαίο παράγοντα τροφοδοσίας υλικού από το εργοστάσιο εμπλουτισμού, παρά με μια ακολουθία που θα ταυτίζονταν με φυσικό μοντέλο ιζηματαπόθεσης.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

11. Ορυκτολογική σύσταση των αποθέσεων του παλαιού τέλματος Ολυμπιάδας

Για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των αποθέσεων του παλαιού τέλματος Ολυμπιάδας μελετήθηκαν ακτινογραφικά 8 ακατέργαστα αντιπροσωπευτικά δείγματα από τις αποθέσεις με τη χρήση περιθλασίμετρου ακτίνων Χ (XRD), ενώ με την ίδια μέθοδο πραγματοποιήθηκε και ο ορυκτολογικός προσδιορισμός σε ένα δείγμα επανθισμάτων θειικών αλάτων από την επιφάνεια των αποθέσεων. Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο κατά Klug and Alexander (1974), σύμφωνα με την οποία υπολογίστηκε ο συντελεστής απορρόφησης ακτινοβολίας CuKa από τα ορυκτά που προσδορίστηκαν και με βάση αυτόν υπολογίστηκαν οι πραγματικές ανακλάσεις (intensity). Τα αποτελέσματα του ημιποσοτικού προσδιορισμού παρουσιάζονται στον Πίνακα 11.1 για τα μη οξειδωμένα δείγματα και στον Πίνακα 11.2 για τα οξειδωμένα δείγματα και το δείγμα από τα επανθίσματα θειικών αλάτων.

Από τα δείγματα για τα οποία πραγματοποιήθηκε ακτινογραφική μελέτη κατασκευάστηκαν στιλπνές τομές οι οποίες μελετήθηκαν μικροσκοπικά με τη χρήση μεταλλογραφικού μικροσκοπίου ανακλώμενου φωτός και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) με τη βοήθεια εικόνας οπισθοανακλώμενων ηλεκτρονίων (back scattering image). Επιπλέον, τα δείγματα των τελμάτων μελετήθηκαν οπτικά με τη χρήση στερεοσκοπικού μικροσκοπίου, με τη βοήθεια του οποίου διαχωρίστηκαν κόκκοι και ορυκτά που παρουσίαζαν ενδιαφέρον για μελέτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Τα μη οξειδωμένα δείγματα που μελετήθηκαν με χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) ήταν αυτά με κωδικό OL-1, OL-3, OL-9, OL-10, OL-13 και OL-14, τα οξειδωμένα αυτά με κωδικό OL-2 και OL-9, ενώ το δείγμα που περιείχε επανθίσματα θειικών αλάτων ήταν αυτό με κωδικό OL-05. Η επιλογή των δειγμάτων έγινε με βάση τις χρωματικές τους αποκλίσεις ώστε να διερευνηθεί η ορυκτολογική σύσταση τόσο των ανώριμων – μη οξειδωμένων όσο και των οξειδωμένων δειγμάτων. Τα περιθλασιογράμματα ακτίνων Χ παρουσιάζονται στο Παράρτημα ΙΙ, με τις συντομογραφίες που αναφέρονται στους Πίνακες 11.1 και 11.2.

Τα δείγματα με κωδικό OL-1, OL-2, OL-3, OL-13 και OL-14 επιλέχθηκαν και μελετήθηκαν με τη χρήση μεταλλογραφικού και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), προκειμένου να εντοπιστούν οι ορυκτές φάσεις που η περιεκτικότητά τους βρίσκονταν κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD).

Όπως προέκυψε από την παρούσα μελέτη, η ορυκτολογική σύσταση των αποθέσεων των τελμάτων δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφοροποιήσεις στις διαφορετικές θέσεις δειγματοληψίας,

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Πίνακας 11.1 Ημιποσοτικός (wt.%) προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων των μη οξειδωμένων δειγμάτων που μελετήθηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD).

	JCPDS PDF no.[1]	Χημικός τύπος[2]	**OL-01**	**OL-31**	**OL-03**	**OL-10**	**OL-13**	**OL-14**
Χαλαζίας (qz)	33-1161	SiO_2	35	27	38	24	28	44
Αλβίτης (ab)	20-548	$(Na,Ca)(Si,Al)_4O_8$	traces	7	11	bdl	8	4
Μικροκλινής (mc)	19-932	$KAlSi_3O_8$	2	10	7	2	bdl	2
Καολίνης (kln)	29-1488	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	bdl	traces	traces	2	traces	traces
Τρεμολίτης (tr)	13-437	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$	traces	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Βιοτίτης (bt)	2-45	$K(Fe,Mg)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	bdl	bdl	5	bdl	9	bdl
Μοσχοβίτης (ms)	34-175	$(K,Na)Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$	bdl	traces	bdl	10	bdl	2
Ασβεστίτης (cal)	24-27	$CaCO_3$	20	16	3	23	16	21
Δολομίτης (dol)	11-78	$CaMg(CO_3)_2$	11	7	17	9	6	7
Ροδοχρωσίτης (rds)	7-268	$MnCO_3$	16	23	7	19	25	17
Σιδηροπυρίτης (py)	42-1340	FeS_2	9	2	6	4	6	2
Αρσενοπυρίτης (apy)	14-218	FeAsS	4	traces	traces	traces	bdl	bdl
Σφαλερίτης (sph)	5-566	ZnS	traces	bdl	2	2	traces	bdl
Γύψος (gy)	33-311	$CaSO_4.2H_2O$	2	5	3	5	bdl	bdl
Γιαροσίτης (jar)	22-827	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Σιδηροεξαϋδρίτης (fh)	15-0393	$Fe^{+2}SO_4.6H_2O$	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Σ			99	97	99	100	98	99

[1] JSPDS International Centre for Diffraction Data

[2] Ο χημικός τύπος προέρχεται από τα ορυκτά που αναφέρονται στις καρτέλες (PDF) της JSPDS και ταυτοποιήθηκαν με αυτά που μελετήθηκαν

bdl: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας (below detection limit)

traces: ίχνη

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Πίνακας 11.2 Ημιποσοτικός (wt.%) προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων των οξειδωμένων δειγμάτων και των επανθισμάτων που μελετήθηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD).

	JCPDS PDF no.[1]	Χημικός τύπος[2]	Οξειδωμένα δείγματα		Επανθίσματα
			OL-02	**OL-09**	**OL-05**
Χαλαζίας (qz)	33-1161	SiO_2	41	17	15
Αλβίτης (ab)	20-548	$(Na,Ca)(Si,Al)_4O_8$	10	2	bdl
Μικροκλινής (mc)	19-932	$KAlSi_3O_8$	4	bdl	bdl
Καολίνης (kln)	29-1488	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	traces	5	bdl
Τρεμολίτης (tr)	13-437	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$	bdl	bdl	bdl
Βιοτίτης (bt)	2-45	$K(Fe,Mg)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	bdl	10	bdl
Μοσχοβίτης (ms)	34-175	$(K,Na)Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$	bdl	bdl	bdl
Ασβεστίτης (cal)	24-27	$CaCO_3$	2	14	13
Δολομίτης (dol)	11-78	$CaMg(CO_3)_2$	traces	9	bdl
Ροδοχρωσίτης (rds)	7-268	$MnCO_3$	bdl	8	bdl
Σιδηροπυρίτης (py)	42-1340	FeS_2	4	7	bdl
Αρσενοπυρίτης (apy)	14-218	FeAsS	bdl	2	bdl
Σφαλερίτης (sph)	5-566	ZnS	bdl	bdl	bdl
Γύψος (gy)	33-311	$CaSO_4.2H_2O$	18	16	4
Γιαροσίτης (jar)	22-827	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	18	10	bdl
Σιδηροεξαϋδρίτης (fh)	15-0393	$Fe^{+2}SO_4.6H_2O$	bdl	bdl	67
Σ			97	100	99

[1] JSPDS International Centre for Diffraction Data

[2] Ο χημικός τύπος προέρχεται από τα ορυκτά που αναφέρονται στις καρτέλες (PDF) της JSPDS και ταυτοποιήθηκαν με αυτά που μελετήθηκαν

bdl: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας (below detection limit)

traces: ίχνη

ενώ επίσης δεν διακρίνεται κάποιου είδους μεταβολή της ορυκτολογικής σύστασης ως προς το βάθος τόσο για τα μη οξειδωμένα όσο και για μη οξειδωμένα υλικά. Κύριο χαρακτηριστικό είναι ότι οι αποθέσεις τελμάτων αποτελούνται κατά κύριο λόγο από σύνδρομα πυριτικά και ανθρακικά ορυκτά, ενώ επίσης εντοπίζονται και σουλφίδια της πρωτογενούς μεταλλοφορίας, δευτερογενή ορυκτά της κατηγορίας των θειικών αλάτων καθώς και οξείδια-υδροξείδια του Fe και Mn. Τα οξειδωμένα δείγματα χαρακτηρίζονται έτσι, διότι το θειικό άλας γιαροσίτης που χαρακτηρίζει τα υλικά αποτελεί δευτερογενές ορυκτό, προϊόν οξείδωσης των σιδηρούχων σουλφιδίων.

Τα πυριτικά ορυκτά που εντοπίστηκαν είναι ο χαλαζίας, τα πλαγιόκλαστα (κυρίως αλβίτης), οι Κ-άστριοι (κυρίως μικροκλινής), ο καολίνης, ο τρεμολίτης από την ομάδα των αμφίβολων και οι μαρμαρυγίες, κυρίως βιοτίτης και μοσχοβίτης. Τα ανθρακικά ορυκτά είναι ο ασβεστίτης, ο δολομίτης και ο ροδοχρωσίτης. Τα σουλφίδια που εντοπίστηκαν είναι ο σιδηροπυρίτης, ο αρσενοπυρίτης, ο σφαλερίτης, ο γαληνίτης και ο χαλκοπυρίτης, ενώ τα θειικά άλατα είναι ο γιαροσίτης, η γύψος, ο σιδηροεξαϋδρίτης, ο εξαϋδίτης και ο αλοτριχίτης. Τα οξείδια-υδροξείδια του Fe που εντοπίστηκαν προσδιορίστηκαν ως γκαιτίτης, μαγνητίτης και αιματίτης, ενώ τα οξείδια-υδροξείδια του Mn ταυτίζονται κυρίως με τον ενσουτίτη.

Επιπλέον εντοπίστηκαν σε ίχνη εγκλείσματα ορυκτών φάσεων Cu και Sn στον σιδηροπυρίτη, ορυκτές φάσεις οξειδίων-υδροξειδίων του Fe και As (ως προϊόντα οξείδωσης του αρσενοπυρίτη), εγκλείσματα ορυκτών φάσεων του Pb και Sb στον σφαλερίτη, ορυκτές φάσεις ανθρακικών ενώσεων του Pb και ορυκτές φάσεις Pb και As (ως προϊόντα αντικατάστασης του γαληνίτη) καθώς και ορυκτές φάσεις οξειδίων-υδροξειδίων του Mn πλούσιες σε Zn και Pb (προϊόντα αντικατάστασης του ενσουτίτη) όπου σε ορισμένες περιπτώσεις είναι πλούσιες σε Fe, Sb και As έπειτα από τη δέσμευση των στοιχείων περιμετρικά των κόκκων των οξειδίων-υδροξειδίων Mn.

11.1. Σουλφίδια

11.1.1. Σιδηροπυρίτης

Όπως προέκυψε από την ακτινογραφική και μικροσκοπική μελέτη, ο σιδηροπυρίτης [FeS_2] αποτελεί το κυριότερο σουλφίδιο εντός των αποθέσεων των τελμάτων. Η περιεκτικότητα των υλικών σε σιδηροπυρίτη όπως υπολογίστηκε ακτινογραφικά είναι από 2 έως 9 wt.% στα μη οξειδωμένα δείγματα και 4 έως 7 wt.% στα οξειδωμένα. Όπως προκύπτει από την εικόνα των στιλπνών τομών που μελετήθηκαν, η περιεκτικότητα σε σιδηροπυρίτη με βάση τη γραφική κλίμακα Folk (1951) είναι της τάξεως του 3-5%, για τα επιφανειακά πηλοαμμώδη δείγματα και περίπου 1% για τα δείγματα από τις οξειδωμένες επιφάνειες και τα λεπτομερή υποεπιφανειακά υλικά.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Οι κόκκοι σιδηροπυρίτη στις αποθέσεις τελμάτων έχουν ακανόνιστο σχήμα, συνήθως με γωνιώδεις έως υπογωνιώδεις απολήξεις (Εικ. 11.1 α) και μέγεθος έως 1 mm (Εικ. 11.1 β), ενώ εντοπίζονται και υπό τη μορφή υπιδιόμορφων έως ιδιόμορφων εξαεδρικών κρυστάλλων (Εικ. 11.1 γ,δ), συχνά με κατακλαστική υφή. Το μεγαλύτερο ποσοστό των κόκκων σιδηροπυρίτη όπως προσδιορίστηκε από τη μελέτη στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο είναι της τάξης μεγέθους μεταξύ 100 έως 200 μm. Εντοπίζεται είτε υπό τη μορφή ελεύθερων κόκκων μέσα στις αποθέσεις, είτε σε σύμφυση με σύνδρομα ορυκτά, κυρίως πυριτικά και ανθρακικά, αλλά και με σουλφίδια όπως ο σφαλερίτης και ο γαληνίτης.

Τα φαινόμενα οξείδωσης και μετατροπής του σιδηροπυρίτη σε άλλη ορυκτή φάση είναι περιορισμένης κλίμακας στα μη οξειδωμένα επιφανειακά και υποεπιφανειακά δείγματα. Σε αυτά, οι κόκκοι του σιδηροπυρίτη δεν παρουσιάζουν σημαντική οξείδωση, ενώ σαφείς είναι ορισμένες φορές οι αναλλοίωτοι κρύσταλλοι, τόσο στο μεταλλογραφικό, όσο και κάτω από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Εικ. 11.1 ε,στ).

Παρόλα αυτά, τα φαινόμενα οξείδωσης είναι σαφή στα δείγματα από τα οξειδωμένα υλικά, στα οποία καταγράφηκαν και οι χαμηλότεροι δείκτες pH. Ο σιδηροπυρίτης σε αυτές τις περιπτώσεις οξειδώνεται σταδιακά και μετατρέπεται σε γκαιτίτη [$Fe^{3+}O(OH)$] (Εικ. 11.2).

Από τις μικροαναλύσεις (SEM-EDS) σε κόκκους σιδηροπυρίτη (Πίνακας 11.2) προέκυψε ότι η περιεκτικότητα σε Fe κυμαίνεται από 46,71 έως 46,92 wt.%, με μέσο όρο 46,80 wt.%.

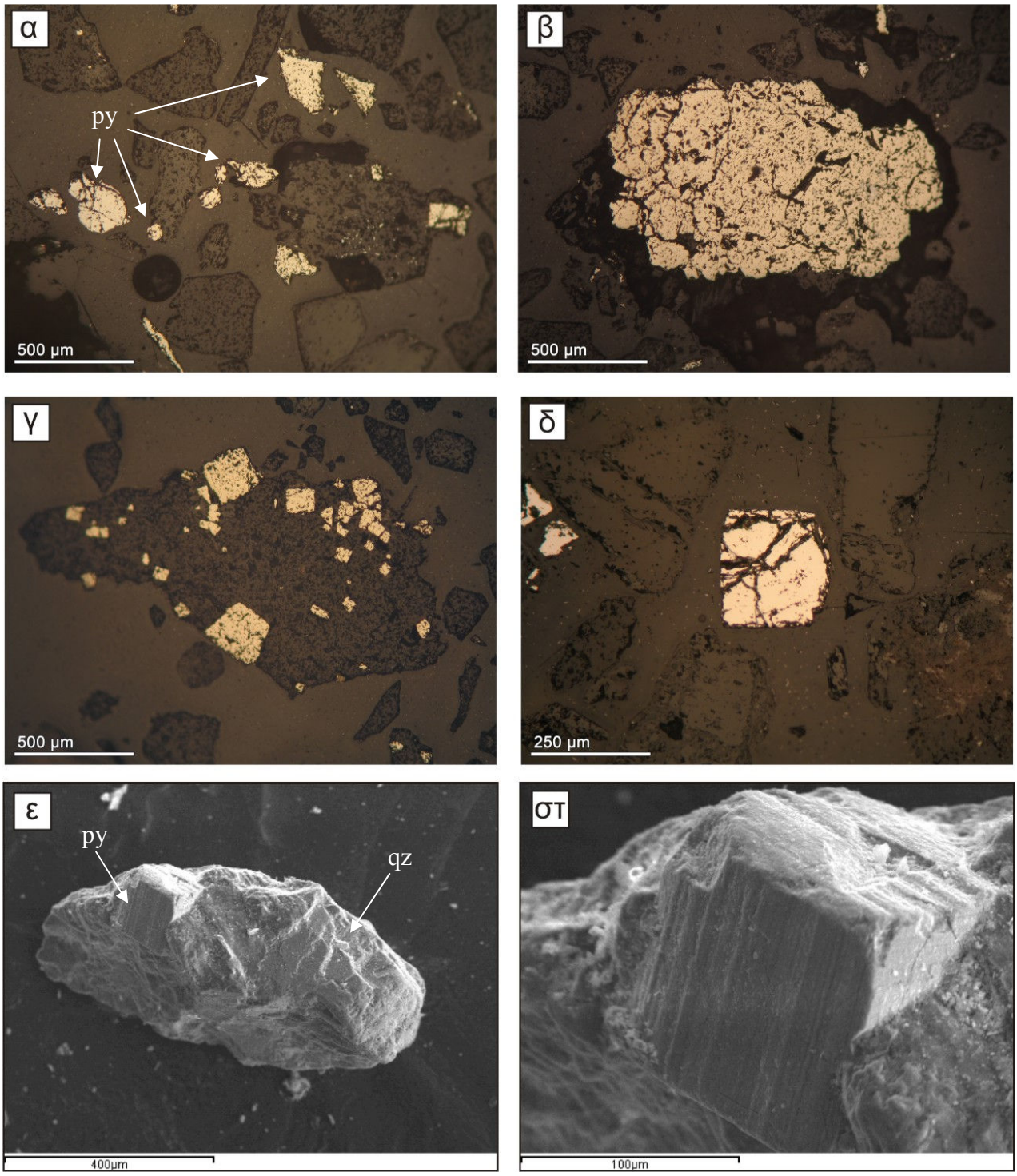
Ο χημικός τύπος που προκύπτει για τον τυπικό σιδηροπυρίτη με βάση τα 3 άτομα είναι κατά μέσο όρο $Fe_{1,01}S_{1,99}$.

Σε έναν κόκκο σιδηροπυρίτη από τα δείγματα που μελετήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εντοπίστηκε μια ξεχωριστή ορυκτή φάση του Cu και του Sn (Πίνακας 11.3). Στον κόκκο αυτό (Εικ. 11.3) η περιεκτικότητα σε Cu κυμαίνεται από 5,37 wt.% έως 15,77 wt.% και μέσο όρο 10,57 wt.%, ενώ η περιεκτικότητα σε Sn από 3,54 wt.% έως 12,83 wt.%, με μέσο όρο 8,19 wt.%.

11.1.2 Αρσενοπυρίτης

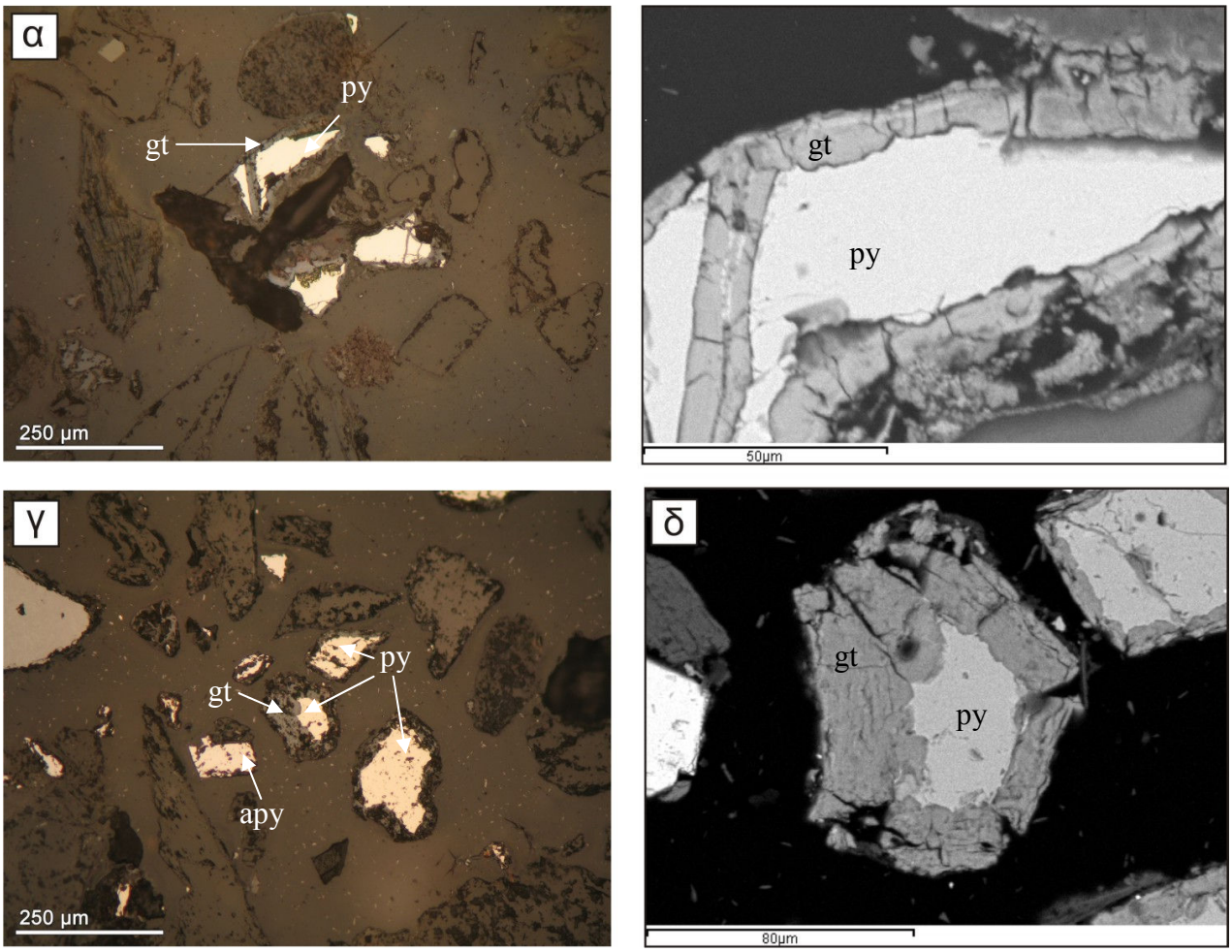
Ο αρσενοπυρίτης [FeAsS] αποτελεί μετά τον σιδηροπυρίτη το δεύτερο σε συγκέντρωση σουλφίδιο εντός των αποθέσεων τελμάτων σε χαμηλά παρόλα αυτά ποσοστά. Η περιεκτικότητα των υλικών σε αρσενοπυρίτη όπως υπολογίστηκε από τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των ακτινογραφικών αποτελεσμάτων είναι έως 4 wt.% στα μη οξειδωμένα δείγματα και έως 2 wt.% στα οξειδωμένα. Όπως προκύπτει από την εικόνα των στιλπνών τομών που μελετήθηκαν, η περιεκτικότητα σε αρσενοπυρίτη με βάση τη γραφική κλίμακα Folk (1951) είναι της τάξεως κάτω

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Εικόνα 11.1 α) Ακανόνιστου σχήματος κόκκοι σιδηροπυρίτη (py), δείγμα OL-1, μεταλλογραφικό μικροσκόπιο (N //) **β)** Κόκκος σιδηροπυρίτη, δείγμα OL-1, μεταλλογραφικό μικροσκόπιο (N //) **γ)** Ιδιόμορφοι κρύσταλλοι σιδηροπυρίτη σε σύνδρομο ορυκτό, δείγμα OL-1, μεταλλογραφικό μικροσκόπιο (N //), **δ)** Ιδιόμορρφος κρύσταλλος σιδηροπυρίτη με κατακλαστική υφή, δείγμα OL-31, μεταλλογραφικό μικροσκόπιο (N //) **ε)** Σιδηροπυρίτης (py) σε σύμφυση με χαλαζία (qz), δείγμα OL-1, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), **στ)** Λεπτομέρεια Εικ. 11.1 ε.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Εικόνα 11.2 α) Κόκκοι σιδηροπυρίτη (py) που μετατρέπονται σε γκαιτίτη (gt), δείγμα OL-2, μεταλλογραφικό μικροσκόπιο (N //) **β)** Λεπτομέρεια της Εικ. 11.2 α, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) **γ)** Κόκκοι σιδηροπυρίτη (py) που μετατρέπονται σε γκαιτίτη (gt) και αρσενοπυρίτης (apy), δείγμα OL-31, μεταλλογραφικό μικροσκόπιο (N //) **δ)** Λεπτομέρεια της Εικ. 11.2 γ, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

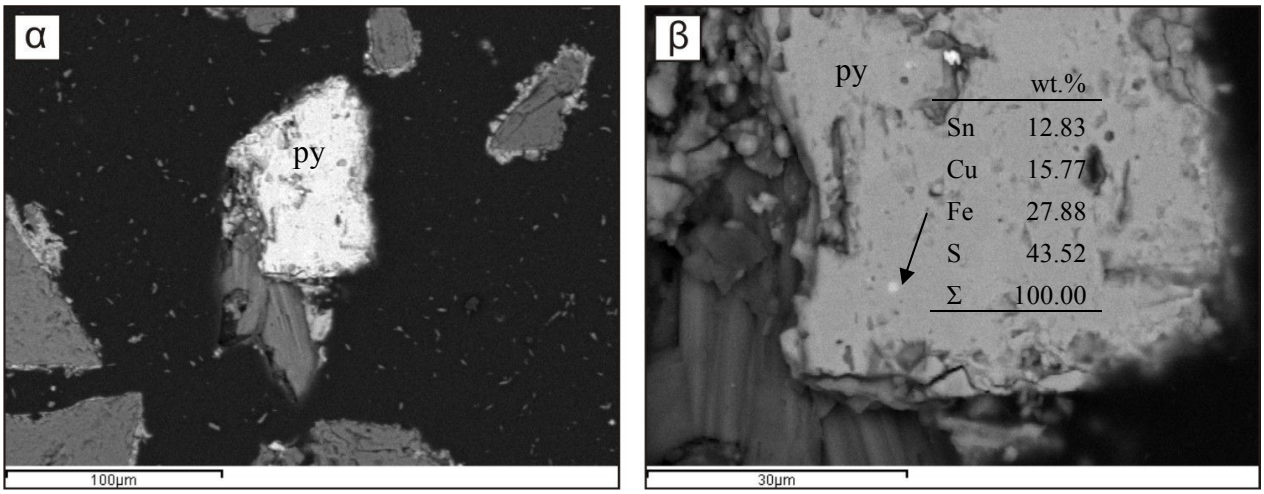
Πίνακας 11.2 Μικροαναλύσεις (SEM-EDS) σιδηροπυρίτη από τις παλαιές αποθέσεις τελμάτων Ολυμπιάδας.

wt.%	OL-1	OL-1	OL-1	OL-31	OL-3	OL-2	OL-2	M.O. (n=7)
Fe	46.76	46.71	46.79	46.80	46.92	46.80	46.81	46.80
S	53.24	53.29	53.21	53.20	53.08	53.20	53.19	53.20
Σ	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
				Αριθμός ιόντων				
Fe	1.01	1.00	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
S	1.99	2.00	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99
Σ	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Πίνακας 11.3 Μικροαναλύσεις (SEM-EDS) σιδηροπυρίτη με υψηλές περιεκτικότητες σε Cu και Sn από τις παλαιές αποθέσεις τελμάτων Ολυμπιάδας.

wt.%	OL-2	OL-2	M.O. (n=2)
Sn	3.54	12.83	8.19
Cu	5.37	15.77	10.57
Fe	41.69	27.88	34.79
S	49.4	43.52	46.46
Σ	100.00	100.00	100.00
	Αριθμός ιόντων		
Sn	0.04	0.15	0.09
Cu	0.11	0.34	0.22
Fe	0.93	0.68	0.81
Σ	1.92	1.84	1.89



Εικόνα 11.3 α) Κόκκος σιδηροπυρίτη (py), πλούσιος σε Cu και Sn, δείγμα OL-2, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) **β)** Μικροανάλυση (SEM-EDS) κόκκου σιδηροπυρίτη (py) (λεπτομέρεια της Εικ. 11.3 α) στο σημείο που εντοπίστηκε αυξημένη συγκέντρωση σε Cu και Sn, δείγμα OL-2, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

από 1% για τα επιφανειακά πηλοαμμώδη, τα οξειδωμένα και τα λεπτομερή υποεπιφανειακά δείγματα. Εντοπίζεται υπό τη μορφή ακανόνιστων κόκκων (Εικ. 11.4 α), ενώ συχνά εντοπίζονται και ιδιόμορφοι κρύσταλλοι με ρομβική ψευδομόρφωση (Εικ.11.4 β-δ). Οι κόκκοι αρσενοπυρίτη έχουν μέγεθος έως 250 μm και είναι είτε ελεύθεροι, είτε εγκλείονται από σύνδρομα ορυκτά. Όπως και με το σιδηροπυρίτη, παρατηρείται και στον αρσενοπυρίτη κατακλαστική υφή.

Από τις μικροαναλύσεις (SEM-EDS) σε κόκκους αρσενοπυρίτη (Πίνακας 11.4) προέκυψε ότι η περιεκτικότητα σε As κυμαίνεται από 38,71 wt.% έως 39,50 wt.%, με μέσο όρο 39,06 wt.%, ενώ η περιεκτικότητα σε Fe κυμαίνεται από 37,99 wt.% έως 39,02 wt.%, με μέσο όρο 38,59 wt.%.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Ο χημικός τύπος του αρσενοπυρίτη προκύπτει με βάση τα 3 άτομα κατά μέσο όρο $Fe_{1,09}As_{0,82}S_{1,10}$.

Από την παρατήρηση στο μεταλλογραφικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο προκύπτει ότι τα φαινόμενα οξείδωσης των κόκκων αρσενοπυρίτη είναι περιορισμένα, ενώ στα δείγματα που μελετήθηκαν εντοπίστηκαν σε ελάχιστους κόκκους αρσενοπυρίτη οι οποίοι παρουσιάζουν φαινόμενα εξαλλοίωσης, προς φάσεις οξειδίων-υδροξειδίων του Fe και As, περιφερειακά των κόκκων και εντός των διακλάσεων (Εικ. 11.5).

Στα δείγματα που μελετήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), οι μικροαναλύσεις (SEM-EDS) έδειξαν πως αυτή η ορυκτή φάση, που αποτελεί προϊόν οξείδωσης του αρσενοπυρίτη, αποτελείται από Fe_2O_3 (43,72 έως 48,13 wt.%, Μ.Ο. 45,93 wt.%), As_2O_3 (23,03 έως 25,04 wt.%, Μ.Ο. 24,04 wt.%) και SO_3 (7,74 έως 14,88 wt.%, Μ.Ο. 11,31 wt.%), ενώ περιέχει ακόμα PbO (έως 12,85 wt.%, Μ.Ο. 6,43 wt.%) και ποσότητες ZnO έως 12,66 wt.% και CaO έως 3,08 wt.%. Με βάση τα στοιχεία που αναλύθηκαν, η στοιχειομετρία αυτής της ορυκτής φάσης μπορεί να ταυτιστεί με αυτή του σκοροδίτη $[Fe^{3+}AsO_4 \cdot 2H_2O]$, παρόλα αυτά παραμένει προβληματική η περιεκτικότητα σε Pb, Zn και Ca, όπου δεν αποκλείεται οι μετρήσεις των στοιχείων αυτών να προέρχονται από γειτονικά ορυκτά.

Τα συγκεκριμένα φαινόμενα εξαλλοίωσης του αρσενοπυρίτη εντοπίστηκαν σε ελάχιστους κόκκους και συγκεκριμένα στο δείγμα με κωδικό OL-1 (Εικ. 11.5), το οποίο προέρχεται από τα πηλοαμμώδη επιφανειακά δείγματα.

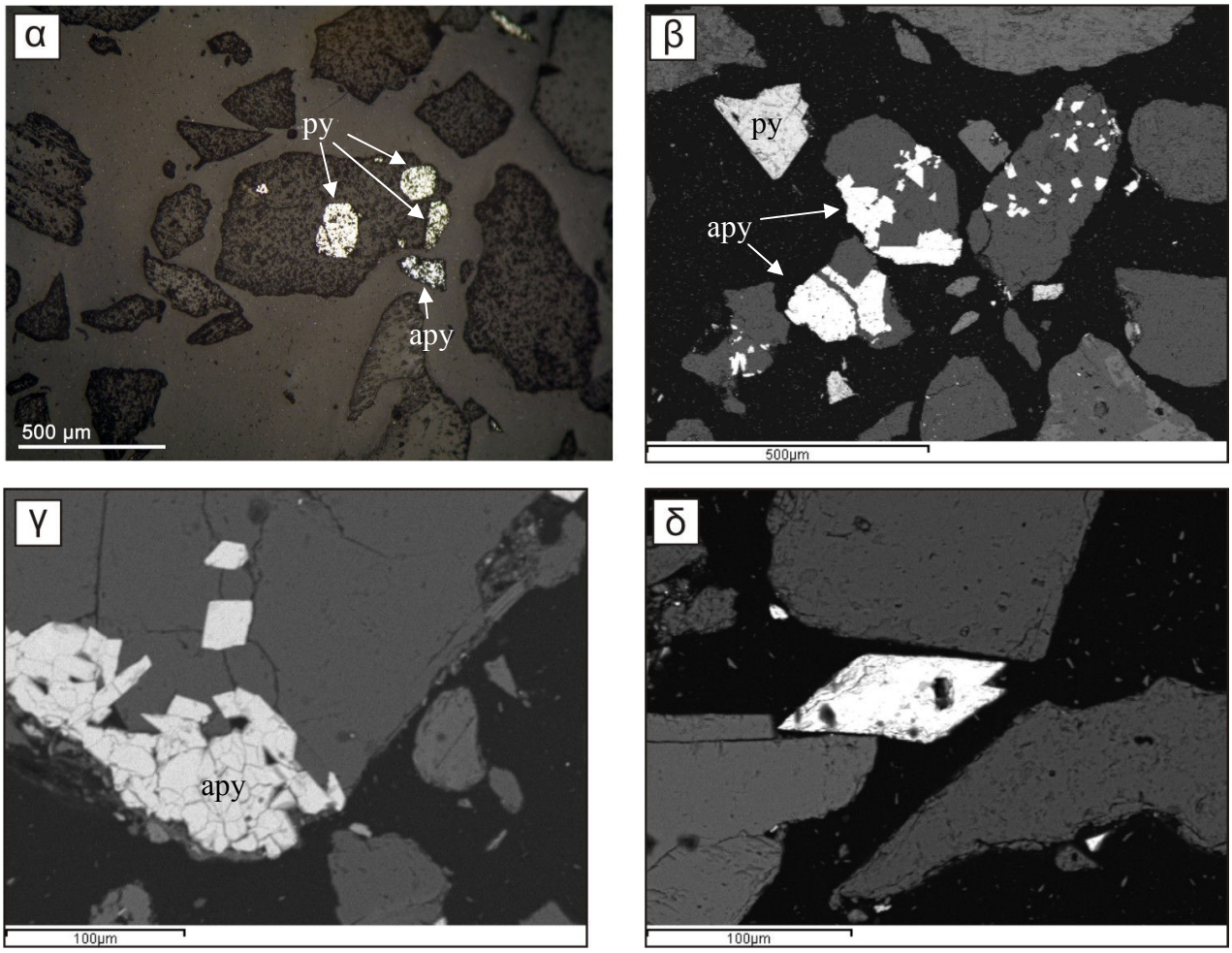
Πίνακας 11.4 Μικροαναλύσεις αρσενοπυρίτη από τις παλαιές αποθέσεις τελμάτων Ολυμπιάδας.

Wt.%	OL-1	OL-1	OL-1	OL-1	Μ.Ο. (n=4)
As	38.71	39.20	38.84	39.50	39.06
Fe	37.99	38.36	38.98	39.02	38.59
S	23.30	22.44	22.18	21.48	22.35
Σ	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
			Αριθμός ιόντων		
As	0.81	0.82	0.82	0.83	0.82
Fe	1.06	1.08	1.10	1.11	1.09
S	1.13	1.10	1.09	1.06	1.10
Σ	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00

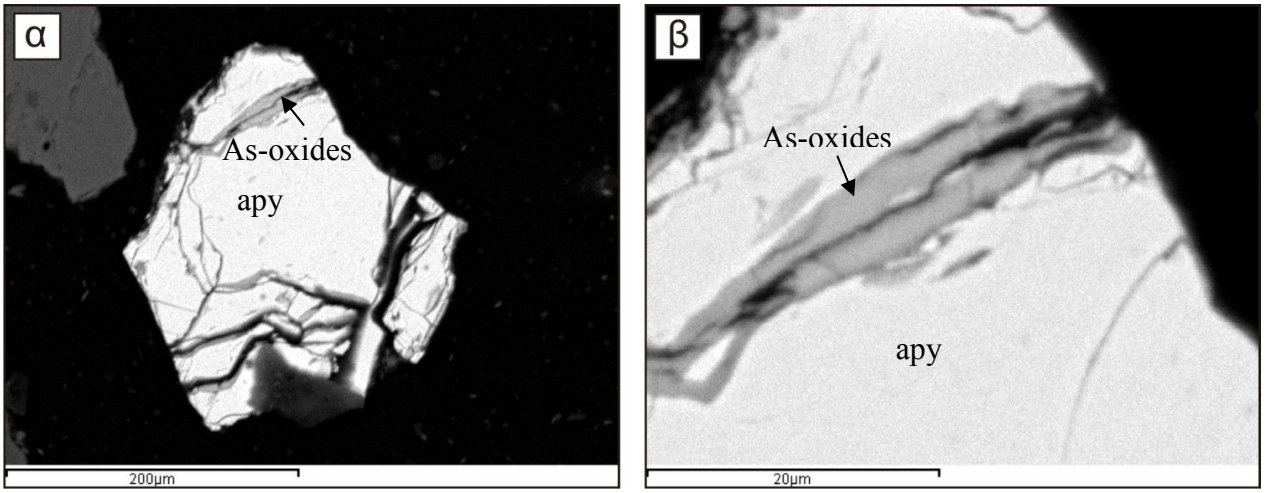
11.1.3 Σφαλερίτης

Ο σφαλερίτης [ZnS] παρουσιάζει χαμηλή συγκέντρωση στις αποθέσεις τελμάτων της Ολυμπιάδας. Από την ακτινογραφική μελέτη των δειγμάτων προκύπτει με βάση τον ημιποσοτικό προσδιορισμό πως η συγκέντρωση του σφαλερίτη είναι έως 2 wt.% στα μη οξειδωμένα δείγματα,

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Εικόνα 11.4 α) Κόκκοι σιδηροπυρίτη (py) και αρσενοπυρίτη (apy), δείγμα OL-1, μεταλλογραφικό μικροσκόπιο (N //) **β)** Ιδιόμορφοι κρύσταλλοι αρσενοπυρίτη (apy) σε σύμφυση με σύνδρομα ορυκτά, δείγμα OL-1, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) **γ)** Ιδιόμορφοι κρύσταλλοι αρσενοπυρίτη (apy) σε σύμφυση με σύνδρομα ορυκτά, δείγμα OL-31, εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) **δ)** Διδυμία κρυστάλλων αρσενοπυρίτη (apy), δείγμα OL-1, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).



Εικόνα 11.5 α) Κόκκος αρσενοπυρίτη (apy) που εξαλλοιώνεται περιμετρικά και εντός των διακλάσεων προς μια φάση οξειδίων του As (As-oxides), δείγμα OL-1, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) **β)** Λεπτομέρεια της Εικ. 11.5 α.

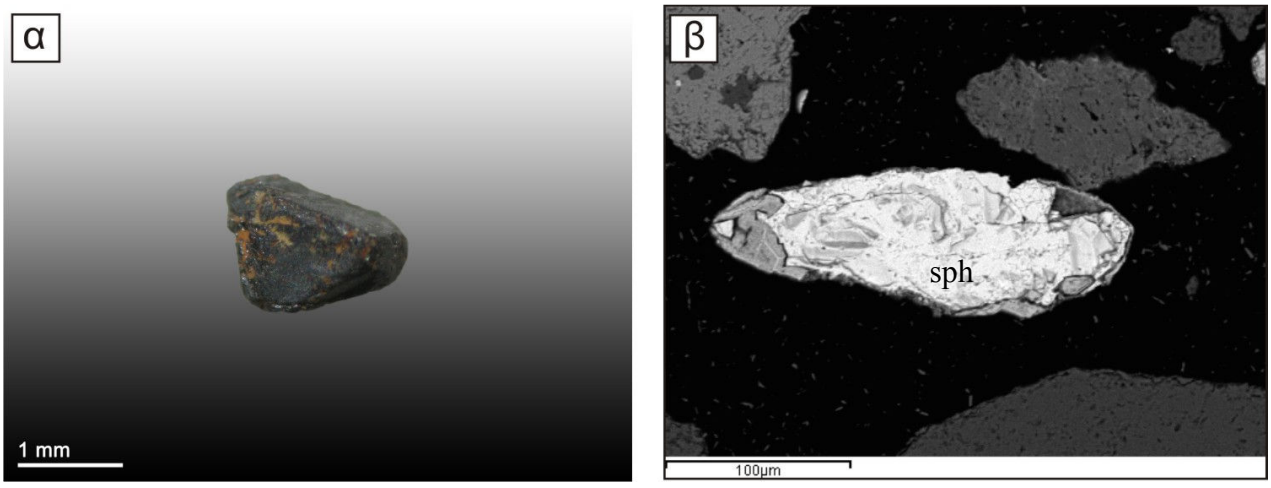
02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ενώ απουσιάζει από τα οξειδωμένα. Με βάση τη γραφική κλίμακα Folk (1951) η συγκέντρωση του σφαλερίτη σε όλα τα δείγματα είναι της τάξεως κάτω από 1%. Εντοπίζεται σε υπιδιόμορφους έως ακανόνιστου σχήματος και ορισμένες φορές αποστρογγυλομένους κόκκους μεγέθους έως 1 mm (Εικ.11.6 α,β). Όπως προέκυψε από τη μελέτη στο μεταλλογραφικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) ορισμένες φορές βρίσκεται σε σύμφυση με σύνδρομα ορυκτά, κυρίως χαλαζία αλλά και σιδηροπυρίτη, γαληνίτη, ανθρακικές ενώσεις του Pb, ορυκτές φάσεις Pb και Sb καθώς και χαλκοπυρίτη σε σταγονοειδή μορφή από απόμειξη (Εικ. 11.7), χαρακτηριστικό του σφαλερίτη από την Ολυμπιάδα (Kalogeropoulos and Economou 1987).

Από τις μικροαναλύσεις (SEM-EDS) σε κόκκους σφαλερίτη (Πίνακας 11.5) προέκυψε ότι η περιεκτικότητα σε Zn κυμαίνεται από 54,86 wt.% έως 60,99 wt.%, με μέσο όρο 57,68 wt.%, ενώ σημαντική είναι η συμμετοχή του Fe στο πλέγμα του σφαλερίτη. Οι κόκκοι που μελετήθηκαν περιέχουν Fe σε περιεκτικότητα που κυμαίνεται από 5,04 wt.% έως 10,96 wt.%, με μέσο όρο 8,38 wt.% καθώς και ελάχιστο Mn που φθάνει το 0,66 wt.% με μέσο όρο 0,27 wt.%.

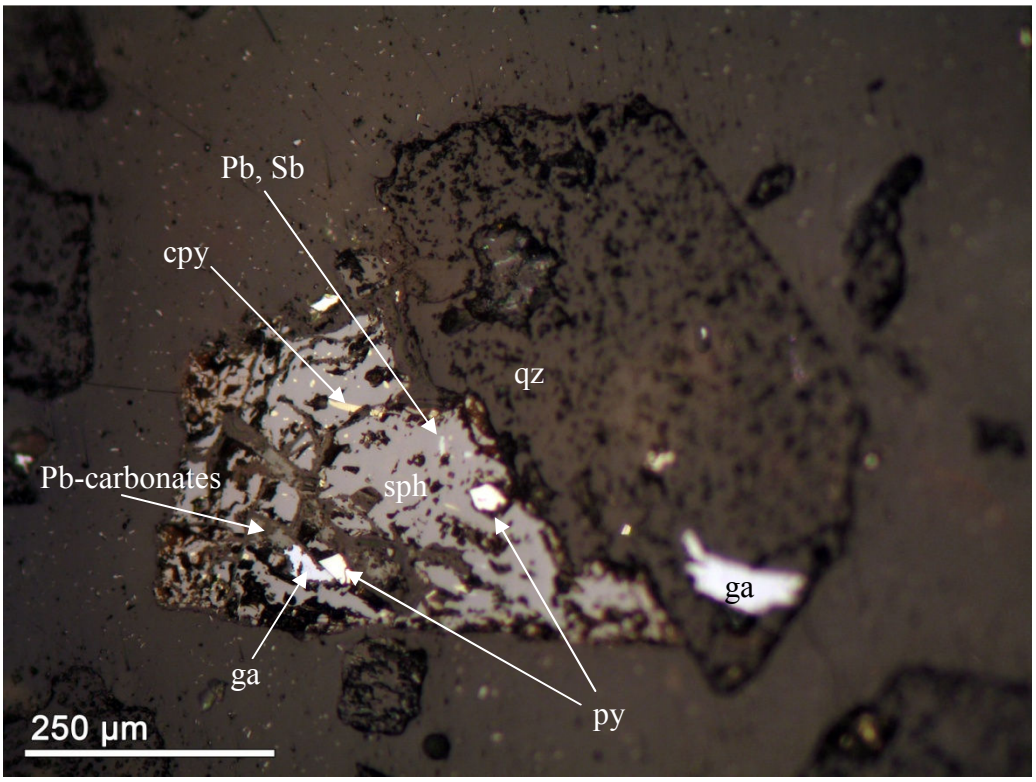
Ο χημικός τύπος του σφαλερίτη προκύπτει με βάση τα 2 άτομα κατά μέσο όρο $(Zn_{0,85}Fe_{0,14})_{\Sigma=0,99}S_{1,01}$

Επιπλέον σπάνια εντοπίζονται εντός των κόκκων σφαλερίτη εγκλείσματα ορυκτών φάσεων του Pb και του Sb (Εικ. 11.8) με περιεκτκότητα σε Pb από 41,47 wt.% έως 46,83 wt.% με μέσο όρο 44,83 wt.%, σε Sb από 22,98 wt.% έως 28,36 wt.% με μέσο όρο 24,92 wt.% και S από 6,54 έως 12,90 wt.% με μέσο όρο 10,39 wt.%.



Εικόνα 11.6 α) Υπιδιόμορφος κρύσταλλος σφαλερίτη (sph), δείγμα OL-1, στερεοσκόπιο **β)** Αποστρογγυλομένος κόκκος σφαλερίτη (sph), ηλεκτρινικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



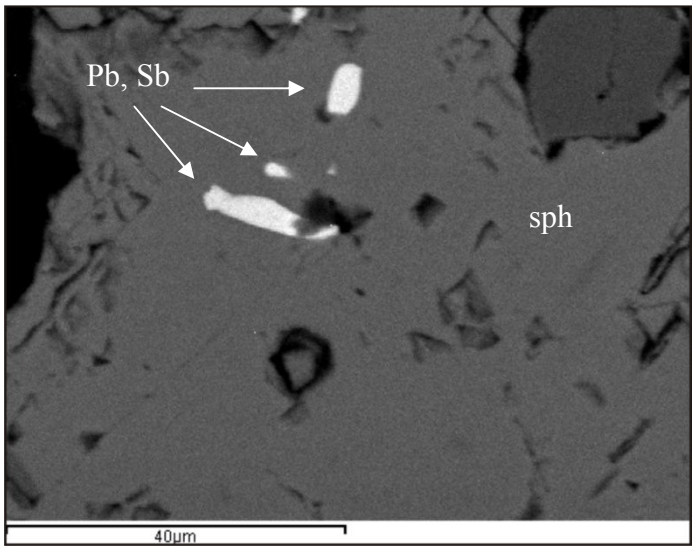
Εικόνα 11.7 Σφαλερίτης (sph) σε σύμφυση με χαλαζία (qz) και εγκλείσματα σιδηροπυρίτη (py), γαληνίτη (ga) που μετατρέπεται σε φάση ανθρακικών του Pb (Pb-carbonates), ορυκτής φάσης Pb και Sb και χαλκοπυρίτη (cpy) από απόμειξη, δείγμα OL-1, μεταλλογραφικό μικροσκόπιο (N //).

Πίνακας 11.5 Μικροαναλύσεις (SEM-EDS) σφαλερίτη από τις παλαιές αποθέσεις τελμάτων Ολυμπιάδας.

Wt.%	OL-1	OL-1	OL-1	OL-1	OL-1	OL-1	M.O. (n=6)
Zn	56.64	54.86	55.25	60.99	59.36	59.00	57.68
Fe	10.16	10.57	10.96	6.06	7.50	5.04	8.38
Mn	0.51	0.47	0.66	bdl	bdl	bdl	0.27
S	32.69	34.11	33.13	32.95	33.14	35.96	33.66
Σ	100.00	100.01	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
			Αριθμός ιόντων				
Zn	0.83	0.80	0.81	0.90	0.87	0.85	0.85
Fe	0.18	0.18	0.19	0.10	0.13	0.09	0.14
Mn	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
S	0.98	1.01	0.99	0.99	1.00	1.06	1.01
Σ	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

bdl: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας (below detection limit)

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Εικόνα 11.8 Εγκλείσματα ορυκτής φάσης Pb και Sb μέσα σε σφαλερίτη (sph), λεπτομέρεια από την Εικ. 11.7 β, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

11.1.4. Χαλκοπυρίτης

Ο χαλκοπυρίτης [$CuFeS_2$] εντοπίζεται σπάνια, κυρίως στα μη οξειδωμένα πηλοαμμώδη επιφανειακά δείγματα σε ποσοστό κάτω από 1%, όπως προέκυψε από τη μελέτη στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο και με βάση τη γραφική κλίμακα κατά Folk (1951), ενώ στη μελέτη των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD) η φάση του χαλκοπυρίτη δεν εντοπίστηκε.

Στις λεπτές τομές που μελετήθηκαν εντοπίζεται είτε υπό τη μορφή κόκκων ακανόνιστου σχήματος, μεγέθους έως 300 μm (Εικ. 11.9 α), είτε ως απομεικτικές δομές μέσα στο σφαλερίτη (Εικ. 11.7, 11.9 β).

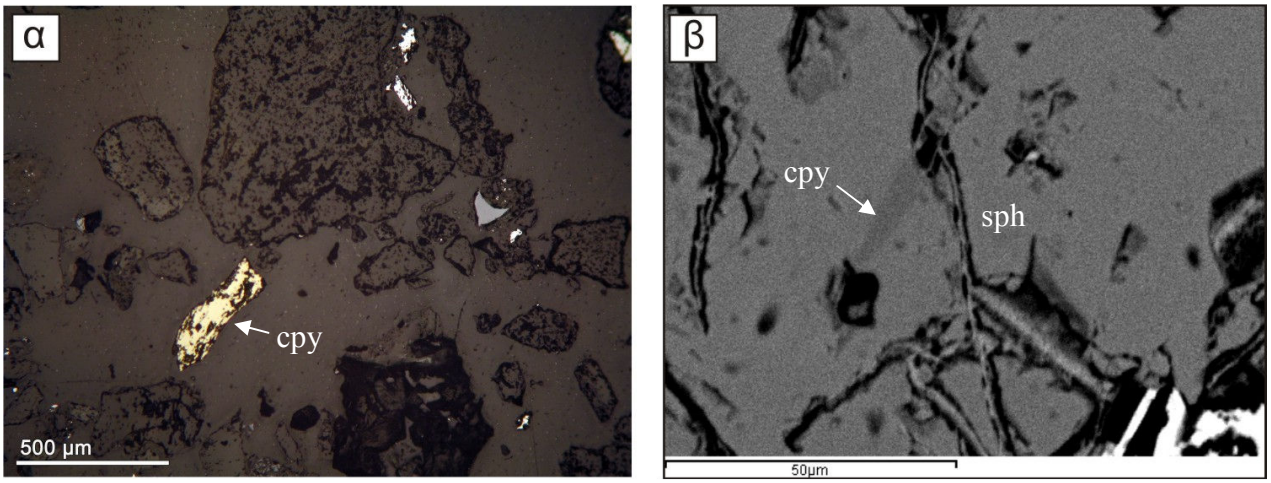
Από τις μικροαναλύσεις (SEM-EDS) σε κόκκους χαλκοπυρίτη (Πίνακας 11.6) προέκυψε ότι η περιεκτικότητα σε Cu κυμαίνεται από 33,65 wt.% έως 35,49 wt.%, με μέσο όρο 34,48 wt.% και σε Fe από 29,50 wt.% έως 30,50 wt.%, με μέσο όρο 29,90 wt.%.

Ο χημικός τύπος του χαλκοπυρίτη προκύπτει με βάση τα 4 άτομα κατά μέσο όρο $Cu_{0,99}Fe_{0,98}S_{2,03}$.

11.1.5. Γαληνίτης

Ο γαληνίτης [PbS] στις αποθέσεις τελμάτων Ολυμπιάδας αποτελεί δευτερεύον συστατικό όσον αφορά τα σουλφίδια καθώς η παρουσία του στα δείγματα που μελετήθηκαν είναι μικρής κλίμακας. Στη μελέτη των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD) δεν εντοπίστηκε η φάση του γαληνίτη, ενώ με τη χρήση μεταλλογραφικού μικροσκοπίου η συγκέντρωση υπολογίστηκε κάτω από 1% σε όλα τα δείγματα με βάση τη γραφική κλίμακα κατά Folk (1951).

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Εικόνα 11.9 α) Κόκκος χαλκοπυρίτη (cpy), δείγμα OL-31, μεταλλογραφικό μικροσκόπιο (N //) **β)** Απόμειξη χαλκοπυρίτη (cpy) μέσα σε σφαλερίτη (sph), δείγμα OL-1, λεπτομέρεια από την Εικ. 11.7 β, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Πίνακας 11.6 Μικροαναλύσεις (SEM-EDS) χαλκοπυρίτη από τις παλαιές αποθέσεις τελμάτων Ολυμπιάδας.

wt.%	OL-1	OL-31	OL-31	OL-31	M.O. (n=4)
Cu	33.65	34.02	35.49	34.75	34.48
Fe	30.50	29.93	29.66	29.50	29.90
S	35.85	36.05	34.85	35.75	35.63
Σ	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
		Αριθμός ιόντων			
Cu	0.97	0.98	1.03	1.00	0.99
Fe	1.00	0.98	0.98	0.96	0.98
S	2.04	2.05	2.00	2.04	2.03
Σ	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00

Οι κόκκοι γαληνίτη που εντοπίστηκαν ήταν ακανόνιστου σχήματος και είχαν μέγεθος έως 100 μm. Η κύρια μορφή όμως του γαληνίτη ήταν ως εγκλείσματα σε σύνδρομα ορυκτά αλλά και σε σφαλερίτη και σιδηροπυρίτη (Εικ. 11.7, 11.10 α-γ).

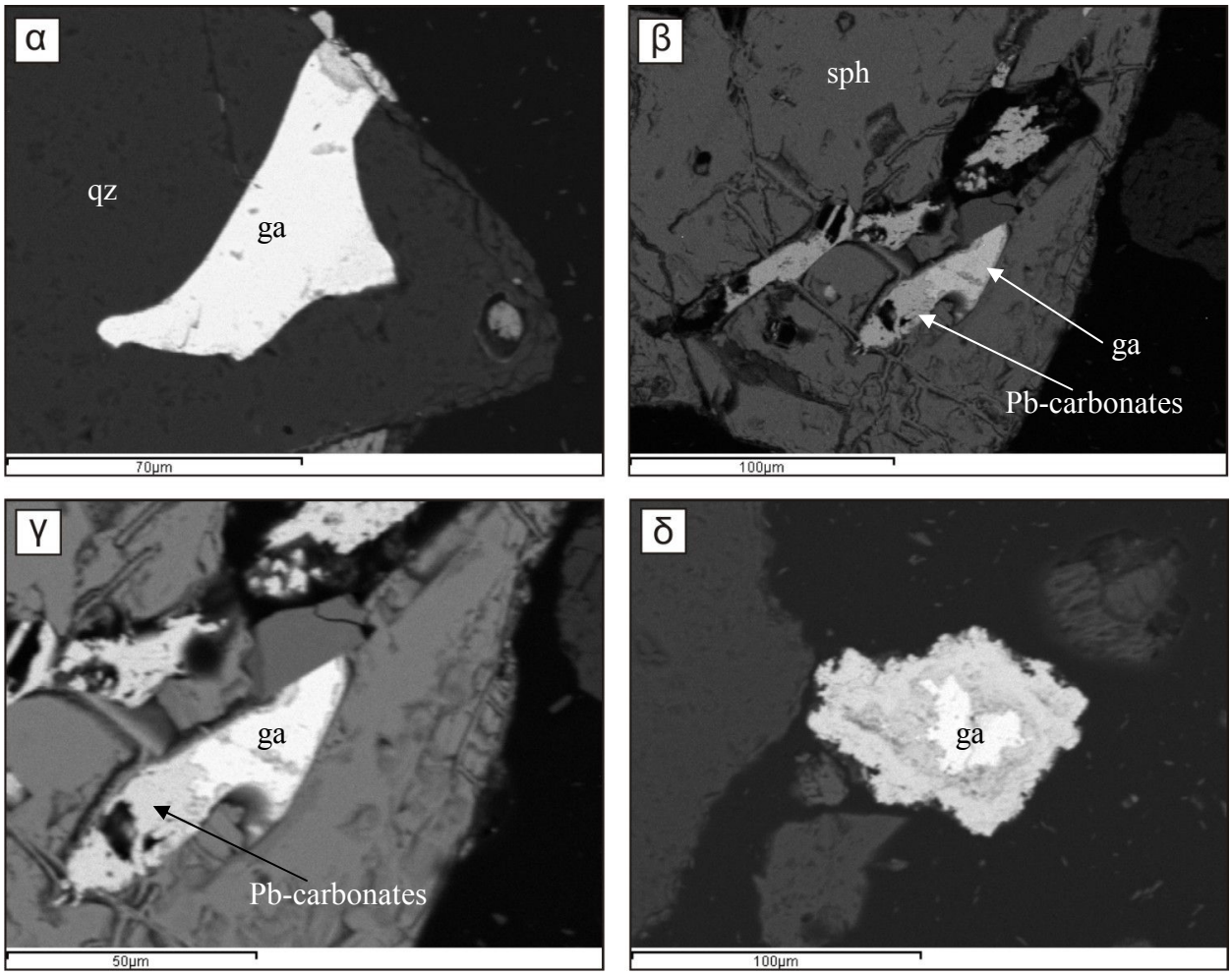
Σύμφωνα με τις μικροαναλύσεις (SEM-EDS) που πραγματοποιήθηκαν, ο τυπικός γαληνίτης περιέχει Pb από 85,36 wt.% έως 86,13 wt.% με μέσο όρο 85,83 wt.% (Πίνακας 11.7), ενώ ο χημικός τύπος που προκύπτει με βάση τα 2 άτομα είναι κατά μέσο όρο $Pb_{0,97}S_{1,03}$.

Επιπλέον, από τη μελέτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) παρατηρήθηκε μετατροπή του γαληνίτη σε ορυκτή φάση ανθρακικών προφανώς ενώσεων του Pb πλούσια σε As (Εικ.11.10 β-γ), ενώ σε έναν κόκκο γαληνίτη με τυπική ορυκτολογική σύσταση, εντοπίστηκε περιμετρικά από αλλοίωση μια ορυκτή φάση επίσης πλούσια σε As με φτωχή προφανώς κρυσταλλική δομή (Εικ. 11.10 δ).

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Πίνακας 11.7 Μικροαναλύσεις (SEM-EDS) γαληνίτη από τις παλαιές αποθέσεις τελμάτων Ολυμπιάδας.

wt.%	OL-1	OL-1	OL-1	M.O. (n=3)
Pb	85.36	86.00	86.13	85.83
S	14.64	14.00	13.87	14.17
Σ	100.00	100.00	100.00	100.00
		Αριθμός ιόντων		
Pb	0.95	0.97	0.98	0.97
S	1.05	1.03	1.02	1.03
Σ	2.00	2.00	2.00	2.00



Εικόνα 11.10 α) Έγκλεισμα γαληνίτη (ga) μέσα σε χαλαζία (qz), δείγμα OL-1, λεπτομέρεια από την Εικ. 11.7 β, εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) **β)** Γαληνίτης (ga) που μετατρέπεται σε ανθρακικές ενώσεις του Pb (Pb-carbonates) σε σύμφυση με σφαλερίτη (sph), δείγμα OL-1, λεπτομέρεια από την Εικ. 11.7 β, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) **γ)** Λεπτομέρεια της Εικ. 11.10 β **δ)** Κόκκος γαληνίτη (ga, φωτεινή φάση) που περιμετρικά εντοπίστηκαν περιεκτικότητες σε As (τεφρή φάση), δείγμα OL-31, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Η φάση των ανθρακικών του Pb (Εικ. 11.10 β,γ), εντοπίστηκε ως προϊόν αντικατάστασης γαληνίτη που βρίσκονταν ως έγκλεισμα σε έναν μόνο κόκκο σφαλερίτη. Από τις μικροαναλύσεις (SEM-EDS) προέκυψε ότι αυτή η ορυκτή φάση αποτελείται κυρίως από PbO (81,15 έως 85,19 wt.%, Μ.Ο. 83,17 wt.%) ενώ περιέχει και ποσότητες As_2O_3 (14,81 έως 18,85 wt.%, Μ.Ο. 16,83 wt.%).

Η ορυκτή φάση Pb και As πρόκειται πραφανώς για γαληνίτη πλούσιο σε As και εντοπίστηκε περιμετρικά από μετατροπή ενός κόκκου τυπικού γαληνίτη (Εικ. 11.10 δ). Από τις μικροαναλύσεις (SEM-EDS) προέκυψε ότι περιέχει Pb από 86,53 wt.% έως 88,79 wt.% με μέσο όρο 87,50 wt.% ενώ η περιεκτικότητά του σε As κυμαίνεται από 0,57 wt.% έως 4,67 wt.% με μέσο όρο 2,11 wt.%.

11.2. Θειικά άλατα

11.2.1. Γιαροσίτης

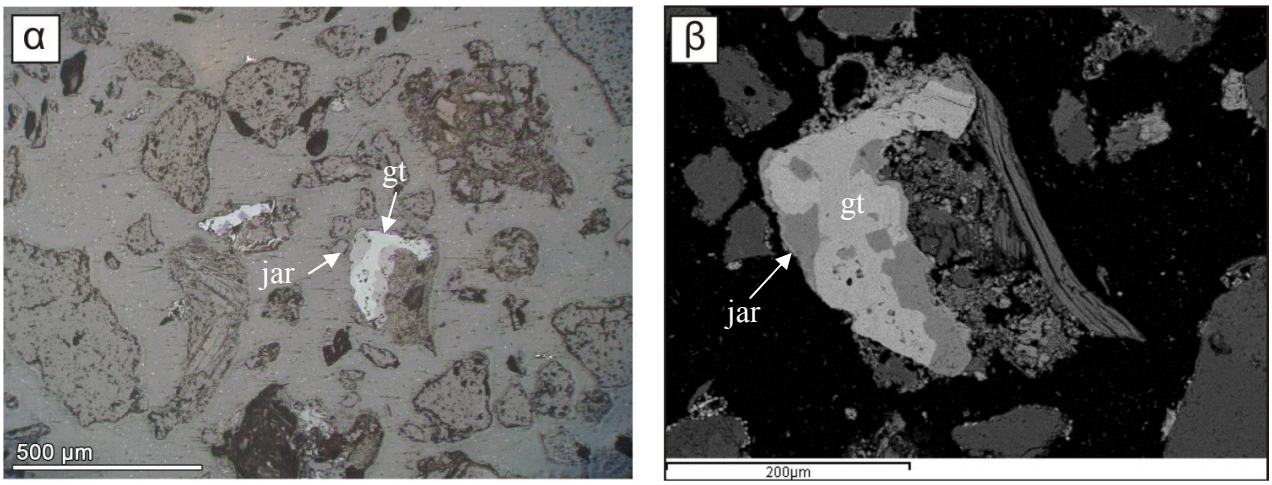
Ο γιαροσίτης [$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$] αποτελεί το πιο διαδεδομένο θειικό άλας του Fe στις αποθέσεις τελμάτων, τόσο γενικά, όσο και ειδικά στις παλαιές αποθέσεις τελμάτων Ολυμπιάδας. Στα δείγματα που μελετήθηκαν, ο γιαροσίτης εντοπίζεται μόνο στις κίτρινες έως ερυθρές οξειδωμένες επιφάνειες και στρώσεις ως δευτερογενές ορυκτό. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε γιαροσίτη υπολογίστηκε με ημιποσοτικό προσδιορισμό από 10 έως 18 wt.%.

Από την παρατήρηση των οξειδωμένων δειγμάτων στο μεταλλογραφικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) ο γιαροσίτης εντοπίζεται σπάνια σε ευμεγέθεις κόκκους που φθάνουν σε μέγεθος τα 250 μm και φαίνεται πως αποτελεί προϊόν αντικατάστασης του σιδηροπυρίτη, ενώ συνυπάρχει με γκαιτίτη (Εικ. 11.11). Η χημική σύσταση του γιαροσίτη από τις αποθέσεις τελμάτων με βάση τις μικροαναλύσεις (SEM-EDS) δείχνει ότι περιέχει K_2O (9,77 έως 10,50 wt.%, Μ.Ο. 10,24 wt.%), Fe_2O_3 (50,95 έως 51,48 wt.%, Μ.Ο. 51,22 wt.%) και SO_3 (38,02 έως 38,28 wt.%, Μ.Ο. 38,54 wt.%).

11.2.2. Γύψος

Η γύψος [$CaSO_4 \cdot 2H_2O$] αποτελεί δευτερογενές ορυκτό στις αποθέσεις τελμάτων και απαντά σε όλους τους τύπους δειγμάτων συνήθως υπό τη μορφή ιδιόμορφων κρυστάλλων που φθάνουν σε μέγεθος τα 2 mm (Εικ. 11.12). Οι κρύσταλλοι είναι συνήθως διαφανείς έως ημιδιαφανείς και πρισματικοί, ενώ συχνά απαντούν και σε διδυμίες (Εικ. 11.12 ε,στ). Από την ακτινογραφική μελέτη των δειγμάτων προέκυψε με βάση τον ημιποσοτικό προσδιορισμό πως τα μη οξειδωμένα δείγματα περιέχουν γύψο σε ποσοστό έως 5 wt.%, ενώ τα δείγματα που προέρχονται από

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Εικόνα 11.11 α) Γιαροσίτης (jar) με γκαιτίτη (gt), δείγμα OL-2, μεταλλογραφικό μικροσκόπιο (N //) **β)** Γιαροσίτης (jar) με γκαιτίτη (gt) όπως διακρίνεται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), λεπτομέρεια της Εικ. 11.11 α.

οξειδωμένα υλικά περιέχουν σημαντικά αυξημένες ποσότητες γύψου σε ποσοστό από 16 έως 18 wt.%. Επιπλέον φαίνεται πως η γύψος αποτελεί και συστατικό των επιφανειακών επανθισμάτων που σχηματίζονται στην επιφάνεια των αποθέσεων καθώς εντοπίζεται μαζί με άλλα θειικά άλατα, όπως ο σιδηροεξαϋδρίτης, ο εξαϋδρίτης και ο αλοτριχίτης, όπως φαίνεται στην Εικ. 11.13.

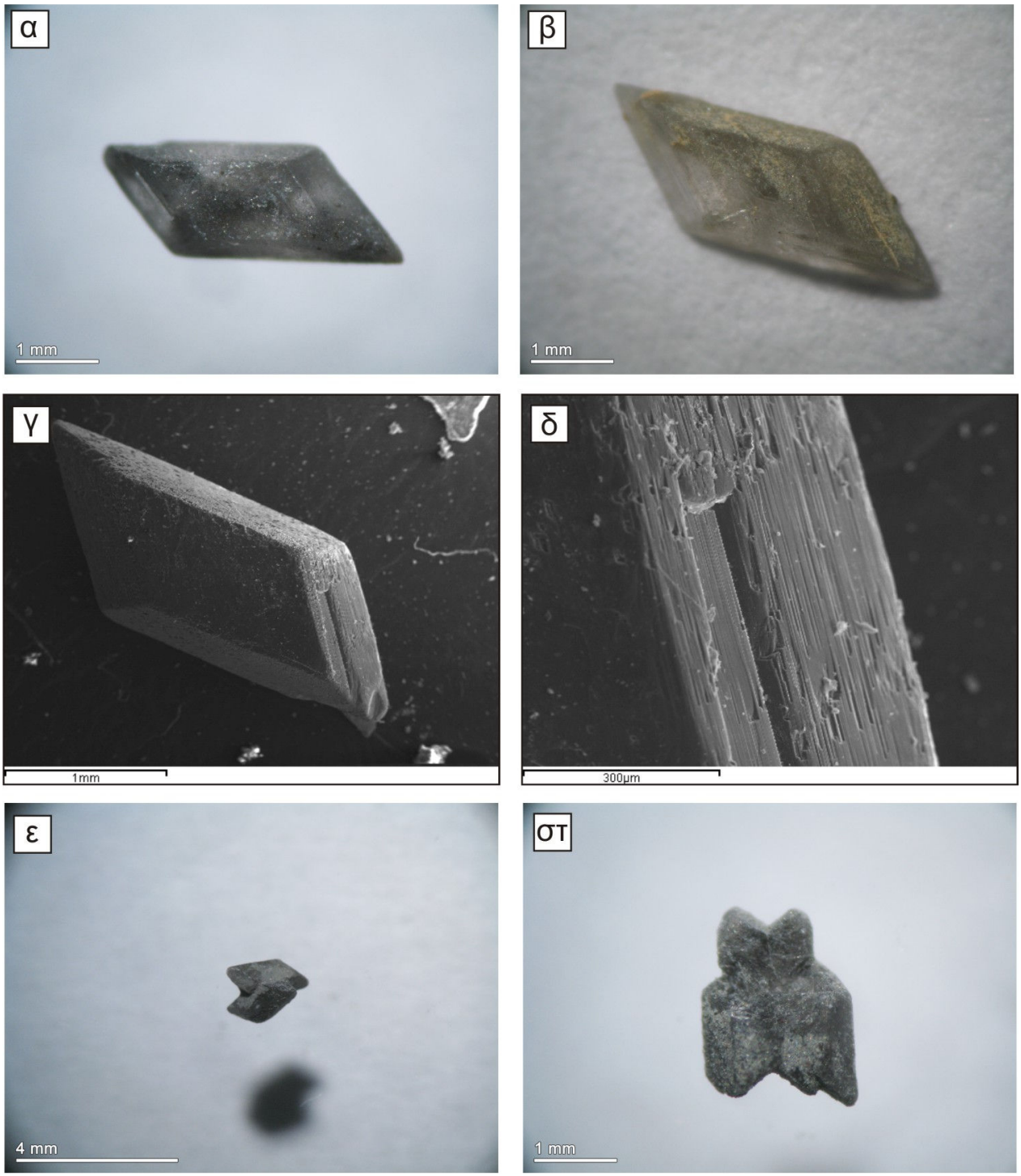
Η χημική σύσταση της γύψου από τις αποθέσεις τελμάτων Ολυμπιάδας, όπως προέκυψε από τις μικροαναλύσεις (SEM-EDS) δείχνει ότι αποτελείται από CaO (36,60 έως 43,21 wt.%, Μ.Ο. 39,47 wt.%) και SO_3 (56,79 έως 63,40 wt.%, Μ.Ο. 60,53 wt.%).

11.2.3. Σιδηροεξαϋδρίτης

Ο σιδηροεξαϋδρίτης [$Fe^{+2}SO_4 \cdot 6H_2O$] αποτελεί το κύριο συστατικό των λευκών βοτρυοειδών επανθισμάτων που σχηματίζονται ως θειικά άλατα στην επιφάνεια των αποθέσεων τελμάτων, όπως προέκυψε από τον ποιοτικό και ημιποσοτικό προσδιορισμό με τη χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) για το δείγμα με κωδικό OL-5. Τα λευκά επανθίσματα συγκεντρώνονται σε βοτρυοειδή συσσωματώματα που φθάνουν σε μέγεθος το 1 mm (Εικ. 11.14). Σε αυτά, το 67 wt.% ανήκει στον σιδηροεξαϋδρίτη (Πίνακας 11.1), ενώ το υπόλοιπο ποσοστό ανήκει στο χαλαζία (15 wt.%), τον ασβεστίτη (13 wt.%) και τη γύψο (4 wt.%). Τα δείγματα των λευκών βοτρυοειδών μαζών που απομονώθηκαν για μελέτη ήταν όσο το δυνατόν ομοιογενή και καθαρά από προσμίξεις. Παρόλα αυτά ο χαλαζίας αποτελεί πρόσμιξη από τα περιβάλλοντα υλικά, όπως και ο ασβεστίτης όπως φάνηκε από την παρατήρηση των επανθισμάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM).

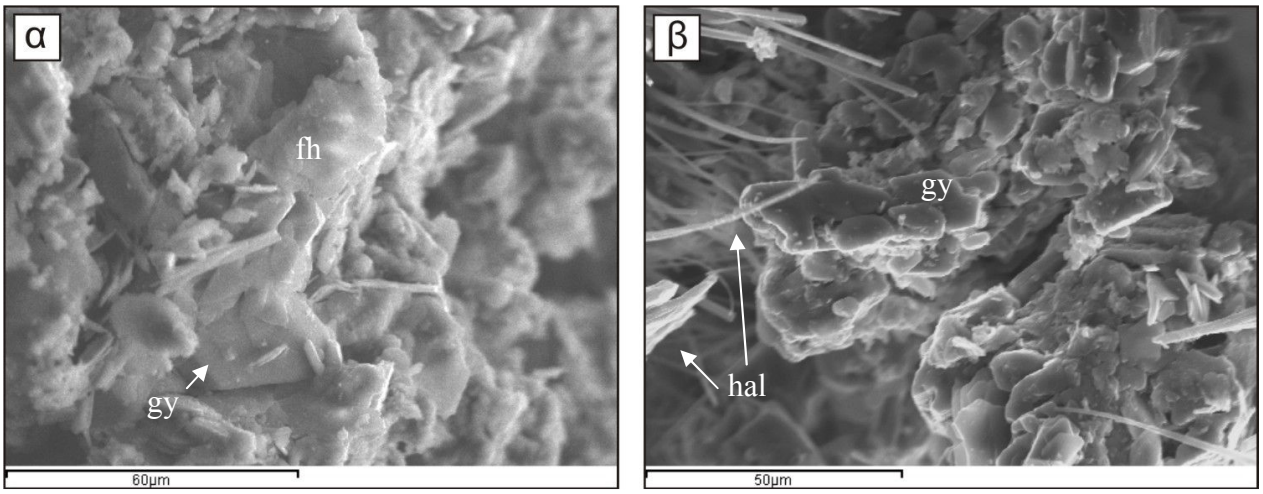
Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των βοτρυοειδών συσσωματωμάτων ήταν η υψηλή τους διαλυτότητα στο νερό, ακόμα και από τη φυσική υγρασία κατά τη συσκευασία σε αεροστεγείς σακούλες και για αυτό το λόγο τα δείγματα που μελετήθηκαν προήλθαν από συσσωματώματα που

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

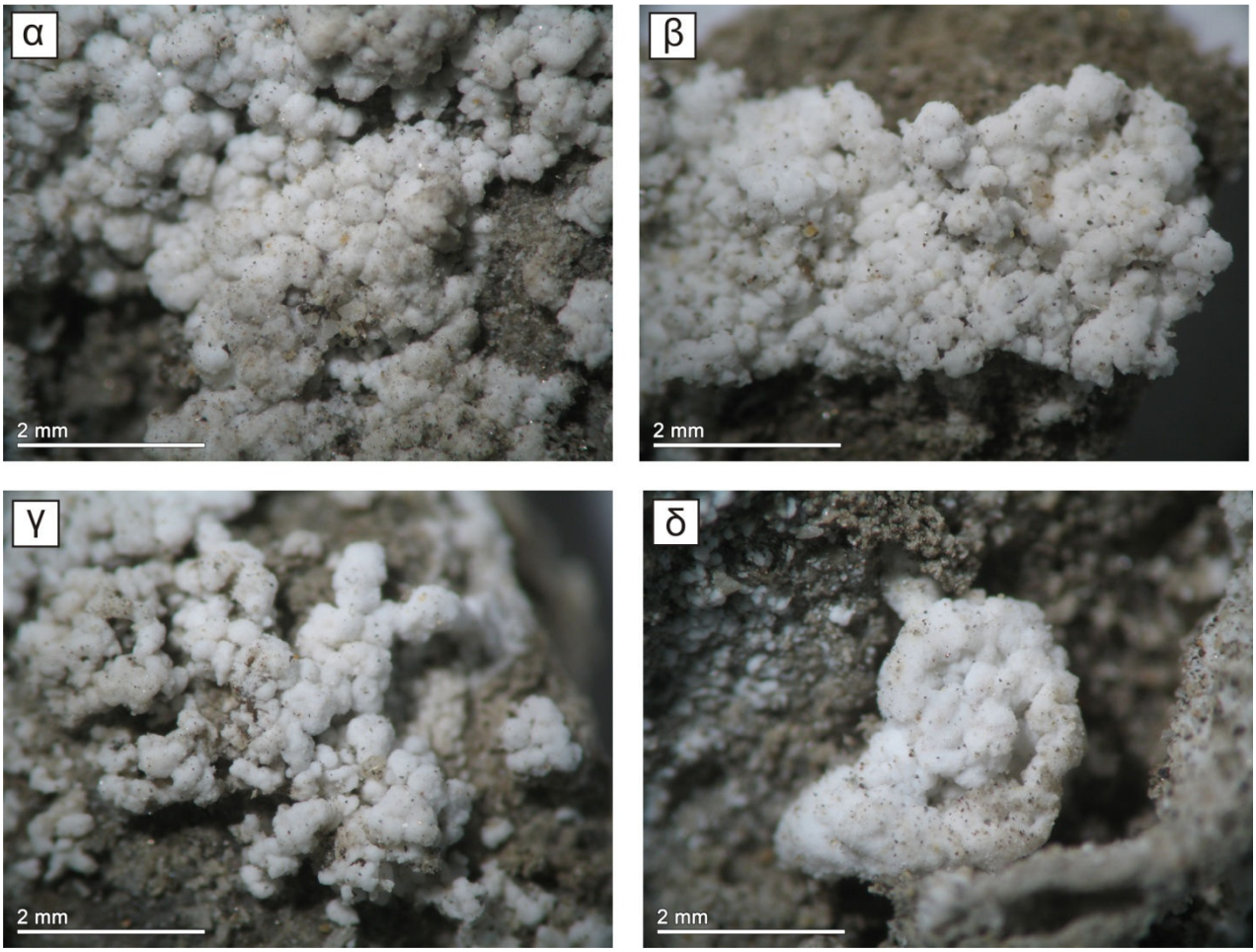


Εικόνα 11.12 α) Ημιδιαφανής κρύσταλλος γύψου, δείγμα OL-10, στερεοσκόπιο **β)** Ημιδιαφανής κρύσταλλος γύψου, δείγμα OL-9, στερεοσκόπιο **γ)** Πινακοειδής κρύσταλλος γύψου, δείγμα OL-10, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), **δ)** Λεπτομέρεια της Εικ. 11.12 γ **ε)** Διδυμία κρυστάλλων γύψου, δείγμα OL-10, στερεοσκόπιο **στ)** Διδυμία κρυστάλλων γύψου, δείγμα OL-10, στερεοσκόπιο.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Εικόνα 11.13 α) Κρύσταλλος γύψου (gy) εντός των λευκών επιφανειακών επανθισμάτων, μαζί με σιδηροεξαϋδρίτη (fh), δείγμα OL-5, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) **β)** Πινακοειδής κρύσταλλος γύψου μαζί με αλοτριχίτη (hal), δείγμα OL-47, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).



Εικόνα 11.14 α-δ) Βοτρυοειδή συσσωματώματα επανθισμάτων θειικών αλάτων που αποτελούνται κυρίως από σιδηροεξαϋδρίτη και προέρχονται από την επιφάνεια των αποθέσεων τελμάτων της Ολυμπιάδας, δείγμα OL-5, στερεοσκόπιο.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

δεν μεταβλήθηκε η στερεή τους κατάσταση κατά τη μεταφορά στο εργαστήριο και επίσης δεν αποξηράνθηκαν σε φούρνο όπως τα δείγματα των αποθέσεων.

Για τα δείγματα με κωδικό OL-5 και OL-47 πραγματοποιήθηκε επίσης μελέτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), με τη βοήθεια του οποίου εντοπίστηκαν θειικά άλατα του Fe όπως ο αλοτριχίτης [$Fe^{2+}Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$], καθώς και θειικά άλατα του Mg όπως ο εξαϋδρίτης [$MgSO_4 \cdot 6H_2O$].

Κατά τους Anthony et al. (2005) ο σιδηροεξαϋδρίτης είναι διαφανής και άχρωμος έως κυανοπράσινος, ενώ κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα και εντοπίζεται υπό τη μορφή σταλακτιτικών, ινωδών αλλά και τριχοειδών κρυστάλλων.

Οι πλακοειδείς κρύσταλλοι που εντοπίζονται στα δείγματα OL-05 και OL-47 θα μπορούσαν να ταυτιστούν με τα ορυκτά της ομάδας του κοπιατίτη [$AR^{3+}_4 (SO_4)_6(OH)_2 \cdot nH_2O$], όπου σύμφωνα με τους Mandarino (1999) και Jamieson et al. (2005) το A είναι κυρίως Mg, Fe^{2+}, Zn, Al ή Fe^{3+}, το R είναι κυρίως Fe^{3+} αλλά ακόμα και Al, ενώ το n κυμαίνεται από 18 έως 20, κυρίως όμως 20. Επιπλέον τα ορυκτά της ομάδας του κοπιαπίτη σύμφωνα με τους Anthony et al. (2005) είναι διαφανή και με κίτρινες αποχρώσεις, κρυσταλλώνονται στο τρικλινές και εντοπίζονται υπό τη μορφή ψευδο-ορθορομβικών πλακωδών κρυστάλλων.

Ο κοπιαπίτης όμως σύμφωνα με τους Anthony et al. (2005) έχει κύριες κορυφές 18.4 (10), 9.23 (10), 5.57 (7), 6.15 (6), 3.58 (6), 3.49 (6), 4.20 (4) σε d(Å), οι οποίες δεν εντοπίζονται στο διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) για το δείγμα με κωδικό OL-5 που μελετήθηκε.

Αντίθετα, οι κύριες κορυφές του σιδηροεξαϋδρίτη σύμφωνα με την JCPDS (2003) με βάση δείγμα από την Tateria (USSR) και κωδικό 15-0393, είναι οι 4.43 (10), 2.97 (7), 2.93 (7), 4.89 (6), 2.03 (6), 1.881 (6), 1.862 (6) σε d(Å), οι οποίες ταυτίζονται σημαντικά.

Πλακώδεις και ινώδεις έως στηλοειδείς κρυστάλλους όμως αναπτύσει και ο εξαϋδρίτης, σύμφωνα με τος Anthony et al. (2005).

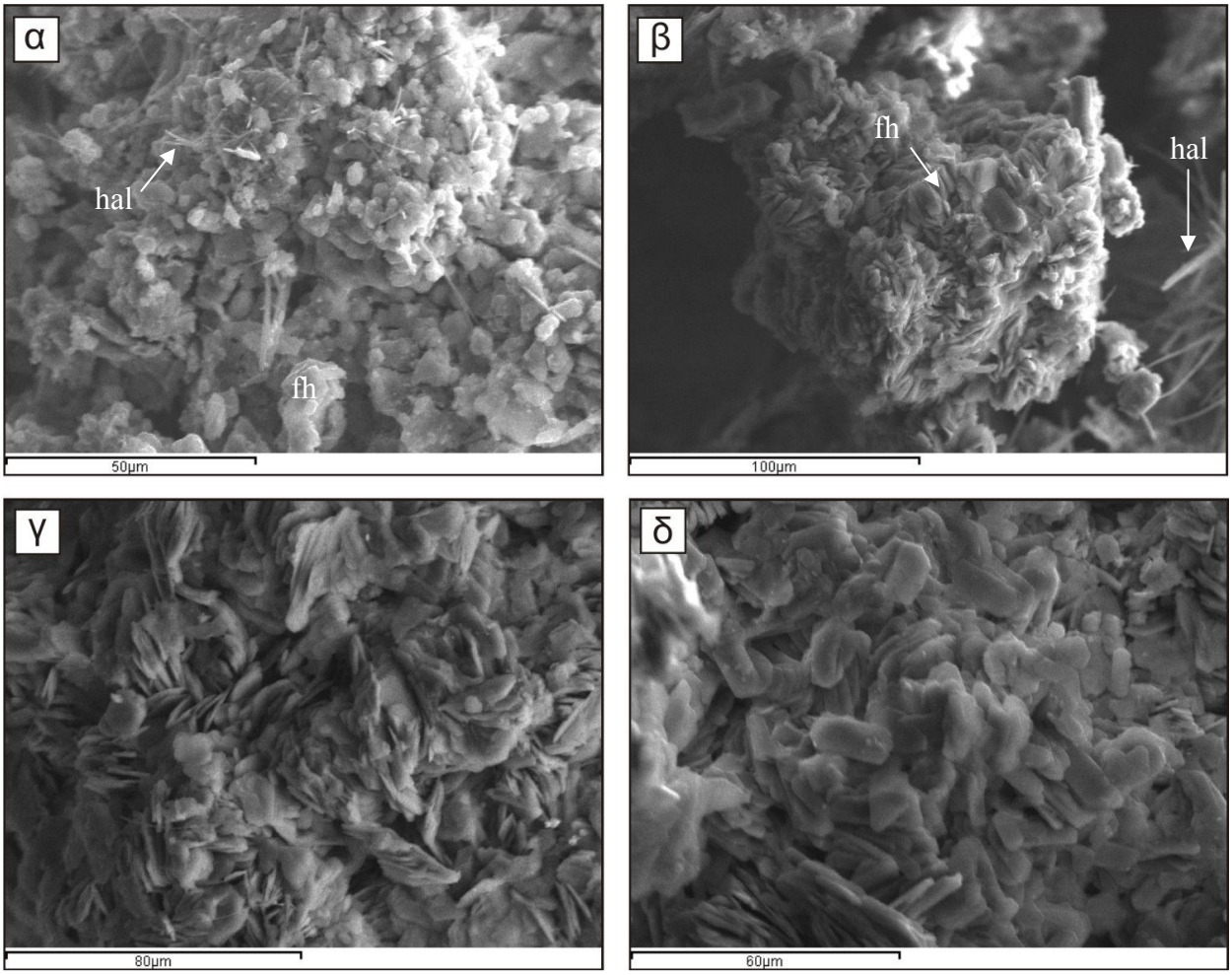
Οπότε, συμπερασματικά, ο σιδηροεξαϋδρίτης που ανήκει στην ομάδα του εξαϋδρίτη (ο οποίος κρυσταλλώνεται επίσης στο μονοκλινές σύστημα) παρουσιάζει στα δείγματα που μελετήθηκαν δομές όμοιες με του εξαϋδρίτη, αλλά τόσο η σημαντική ταύτιση των κορυφών με τον σιδηροεξαϋδρίτη (και όχι με τον εξαυδρίτη, 4.39 (10) d(Å) ICDD 24-719), όσο και η χημική σύσταση των δειγμάτων που αναλύθηκαν, οδηγούν στον προσδιορισμό του ορυκτού ως σιδηροεξαϋδρίτης.

Επιπλέον, η συμμετοχή στοιχείων όπως Al, K, Na και Ca που εντοπίστηκαν στον σιδηροεξαϋδρίτη δεν μπορεί να αποκλειστεί καθώς αντίστοιχα στοιχεία, αν και σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις, εντοπίστηκαν και από τους Jamieson et al. (2005) σε εξαϋδρίτες.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Στην Εικ. 11.15 παρουσιάζονται οι εικόνες των βοτρυοειδών συσσωματωμάτων σιδηροεξαϋδρίτη κάτω από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Σύμφωνα με τις μικροαναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν (SEM-EDS) ο σιδηροεξαϋδρίτης αποτελείται κυρίως από FeO (23,58 έως 62,60 wt.%, Μ.Ο. 36,19 wt.%) και SO_3 (37,40 έως 64,81 wt.%, Μ.Ο. 58,85 wt.%), ενώ ακόμα περιέχει MgO (έως 5,10 wt.%, Μ.Ο. 1,42 wt.%), Al_2O_3 (έως 6,27 wt.%, Μ.Ο. 0,66 wt.%), K_2O (έως 2,49 wt.%, Μ.Ο. 0,17 wt.%) και SiO_2 (έως 9,16 wt.%, Μ.Ο. 1,10 wt.%), ενώ ορισμένες μικροαναλύσεις έδειξαν παρουσία CaO (17,05 wt.%) και Na_2O (7,18 wt.%).



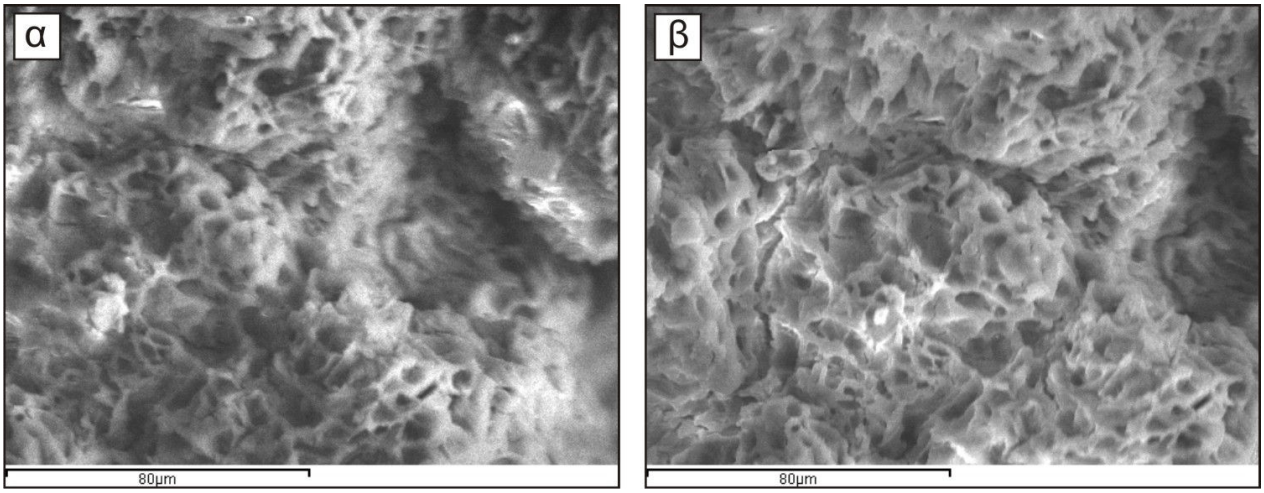
Εικόνα 11.15 α-β) Κρύσταλλοι σιδηροεξαϋδρίτη (fh) μαζί με αλοτριχίτη (hal), δείγμα OL-5, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), **γ-δ)** Κρύσταλλοι σιδηροεξαϋδρίτη (fh), δείγμα OL-5, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

11.2.4. Εξαϋδρίτης

Ο εξαϋδρίτης [$MgSO_4 \cdot 6H_2O$], εντοπίζεται στα λευκά επανθίσματα που σχηματίζονται στην επιφάνεια των αποθέσεων τελμάτων μαζί με τον σιδηροεξαϋδρίτη, την γύψο και τον αλλοτριχίτη.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Στα δείγματα που μελετήθηκαν εντοπίστηκε με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, καθώς στο ακτινοδιάγραμμα περθλασιμετρίας ακτίνων Χ για το δείγμα με κωδικό OL-5 δεν εντοπίστηκαν οι κύριες κορυφές του εξαϋδρίτη. Σύμφωνα με τους Anthony et al. (2005) ο εξαϋδρίτης κρυσταλλώνεται όπως αναφέρθηκε στο μονοκλινές σύστημα, σπάνια σχηματίζει κρυστάλλους, οι οποίοι είναι λεπτοπλακώδεις, ενώ τις περισσότερες φορές αναπτύσεται σε στηλοειδείς έως λεπτούς τριχοειδείς κρυστάλλους με μέγεθος έως 10 cm. Επιπλέον είναι άχρωμος έως λευκός και διαφανής έως ημιδιαφανής. Στα δείγματα που μελετήθηκαν ο εξαϋδρίτης προσδιορίστηκε από μικροανάλυση (SEM-EDS) στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης κατά την οποία εντοπίστηκε μόνο MgO (34,26 wt.%) και SO_3 (65,74 wt.%), ενώ η μορφή του φαίνεται πως είναι κυψελοειδής (Εικ. 11.16).

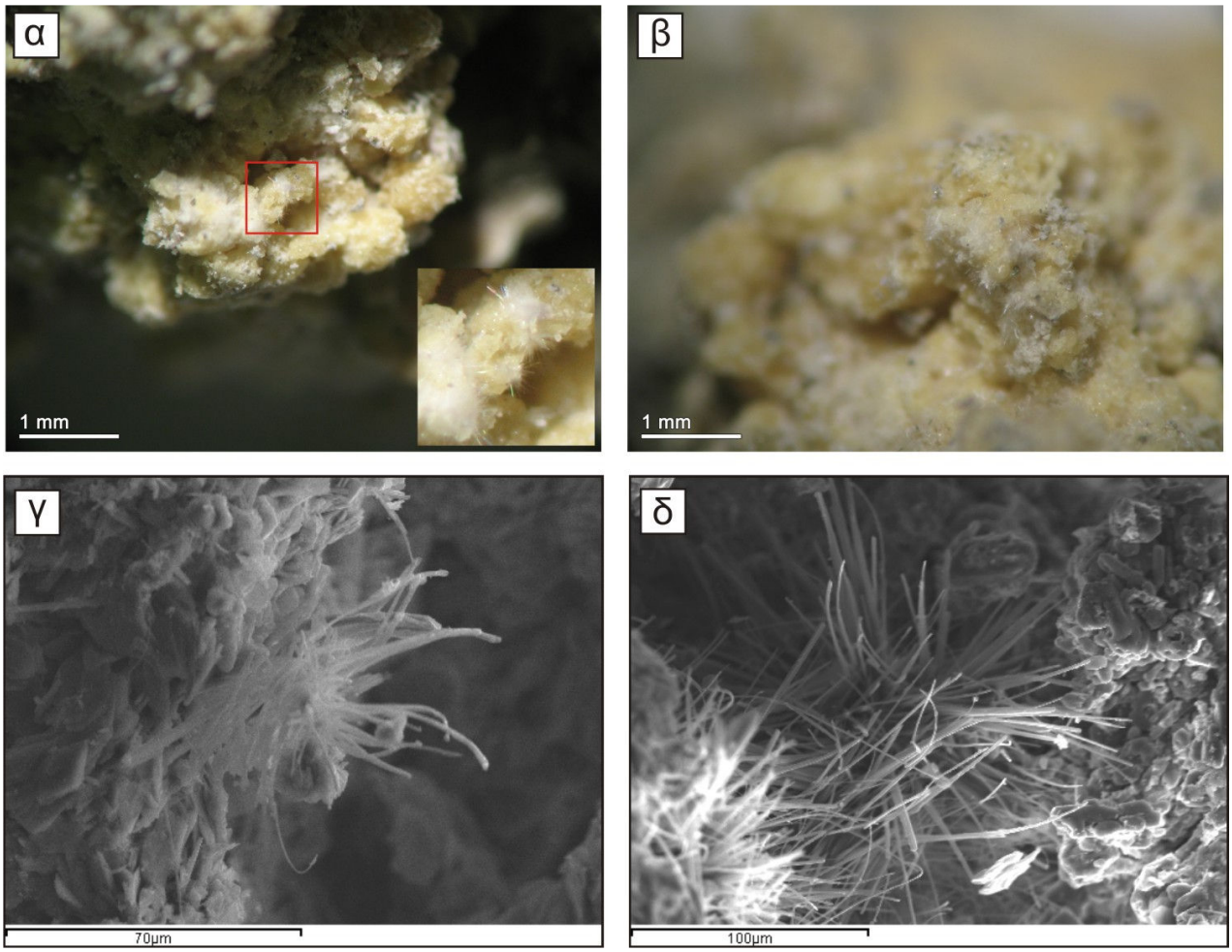


Εικόνα 11.16 α-β) Κυψελοειδείς δομές εξαϋδρίτη, δείγμα OL-47, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

11.2.5. Αλοτριχίτης

Ο αλοτριχίτης [$Fe^{2+}Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$], που κρυσταλώνεται στο μονοκλινές σύστημα (Anthony et al. 2005) εντοπίζεται ανάμεσα στα θειικά άλατα που συνιστούν τα λευκά επανθίσματα στις επιφάνειες των αποθέσεων των τελμάτων. Στα δείγματα που μελετήθηκαν οι κρύσταλλοι αλοτριχίτη (Εικ. 11.17) είναι τριχοειδείς και χρώματος λευκού ενώ ορισμένες φορές διακρίνονται και μακροσκοπικά. Ο προσδιορισμός έγινε με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, με τη χρήση του οποίου πραγματοποιήθηκαν μικροαναλύσεις (SEM-EDS). Σύμφωνα με αυτές ο αλοτριχίτης περιέχει FeO (17,84 έως 19,73 wt.%, Μ.Ο. 18,79 wt.%), Al_2O_3 (12,92 έως 16,64 wt.%, Μ.Ο.14,78 wt.%) και SO_3 (63,63 έως 65,51 wt.%, Μ.Ο. 64,57 wt.%).

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Εικόνα 11.17 α-β) Τριχοειδείς κρύσταλλοι αλοτριχίτη μαζί με σιδηροεξαϋδρίτη και εξαϋδρίτη, δείγμα OL-47, στερεοσκόπιο **γ)** Τριχοειδείς κρύσταλλοι αλοτριχίτη από το δείγμα με κωδικό OL-5, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) **δ)** Τριχοειδείς κρύσταλλοι αλοτριχίτη από το δείγμα με κωδικό OL-47, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

11.3. Οξείδια-υδροξείδια του σιδήρου

11.3.1. Γκαιτίτης

Ο γκαιτίτης [$Fe^{3+}O(OH)$] αποτελεί προϊόν οξείδωσης των σιδηρούχων σουλφιδίων στις αποθέσεις τελμάτων και στην περιοχή μελέτης εντοπίζεται τόσο στα επιφανεικά πηλοαμμώδη, όσο και στα οξειδωμένα δείγματα που περιέχουν σουλφίδια και θειικά άλατα του Fe. Η ταυτοποίηση του ορυκτού έγινε με βάση την μελέτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και τις οπτικές του ιδιότητες κάτω από το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο.

Στα δείγματα που μελετήθηκαν φαίνεται πως ο γκαιτίτης αντικαθιστά τα σιδηρούχα ορυκτά, κυρίως τον σιδηροπυρίτη, από την περιφέρεια προς το κέντρο των κόκκων (Εικ. 11.2), ενώ έχουν εντοπιστεί και κόκκοι γκαιτίτη που συνυπάρχουν με γιαροσίτη (Εικ. 11.11). Απαντά κυρίως σε άμορφη κατάσταση καθώς δεν εντοπίστηκαν οι κορυφές του ορυκτού στα περιθλασιογράμματα ακτίνων Χ (XRD). Η παρουσία κόκκων πλήρως οξειδωμένων σε γκαιτίτη είναι περιορισμένη και

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

σε ποσοστό κάτω από 1% κατά τη γραφική κλίμακα Folk (1951), όπως παρατηρήθηκε σε στιλπνές τομές κάτω από το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο.

Η χημική σύσταση του γκαιτίτη, όπως προέκυψε από τις μικροαναλύσεις στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDS) δείχνει πως αποτελείται κυρίως από Fe_2O_3 (62,25 έως 94,93 wt.%, M.O. 87,20 wt.%), ενώ ακόμα περιέχει ZnO (έως 10,37 wt.%, M.O. 1,95 wt.%), PbO (έως 8,77 wt.%, M.O. 1,25 wt.%), As_2O_3 (έως 10,34 wt.%, M.O. 6,02 wt.%) και MnO (έως 3,27 wt.%, M.O. 0,47 wt.%).

11.3.2 Μαγνητίτης

Ο μαγνητίτης [$Fe^{2+}Fe^{3+}O_4$] εντοπίζεται σπάνια στα δείγματα που μελετήθηκαν και ο διαχωρισμός του από τον γκαιτίτη έγινε με βάση τις οπτικές ιδιότητες κάτω από το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο. Η προέλευσή του φαίνεται πως είναι είτε από τη μεταλλοφορία Pb-Zn-Au-Ag της Ολυμπιάδας είτε από τους αμφιβολιτικούς γνεύσιους της σειράς Κερδυλίων που περιέχουν μαγνητίτη σύμφωνα με τους Kalogeropoulos et al. (1989b).

Ο μαγνητίτης εντοπίζεται σε περιεκτικότητα κάτω από 1% όπως προέκυψε από τη μελέτη των στιλπνών τομών στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο, με βάση τη γραφική κλίμακα Folk (1951). Απαντά υπό τη μορφή κόκκων ακανόνιστου σχήματος μεγέθους έως 200 μm και συχνά παρουσιάζει το φαινόμενο της μαρτιτίωσης, δηλαδή μετατροπή σε αιματίτη [Fe_2O_3] (Εικ. 11.18).

Μικροαναλύσεις (SEM-EDS) στον μαγνητίτη έδειξαν ότι αποτελείται κυρίως από FeO/Fe_2O_3 (92,10 έως 100 wt.%, M.O. 96,72 wt.%).

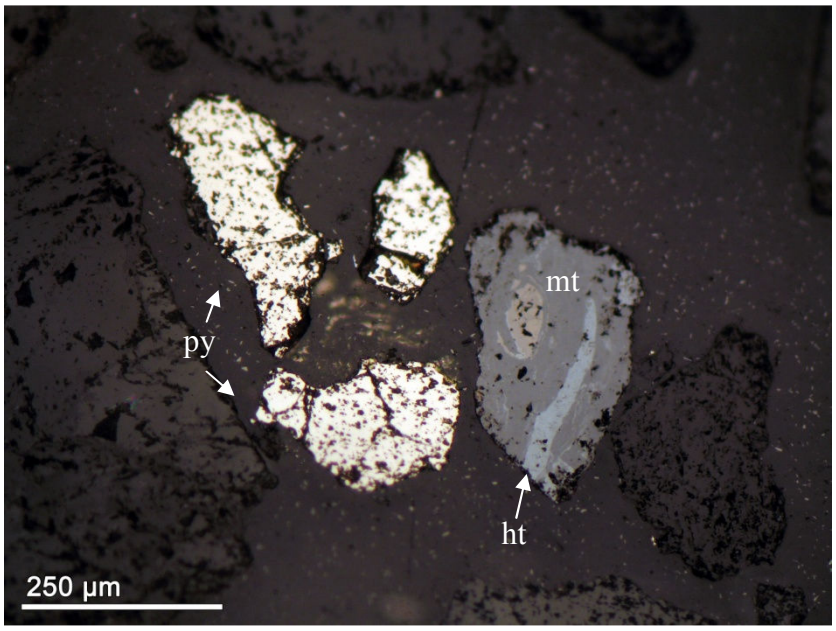
11.3.3. Αιματίτης

Ο αιματίτης [Fe_2O_3] στα δείγματα που μελετήθηκαν προσδιορίστηκε με βάση τις οπτικές του ιδιότητες κάτω από το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο και τη μελέτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Αποτελεί προϊόν οξείδωσης του μαγνητίτη (Εικ. 11.18) και εντοπίζεται στους κόκκους μαγνητίτη, τον οποίο αντικαθιστά. Οι μικροαναλύσεις στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM-EDS) εντόπισαν μόνο FeO/Fe_2O_3 σε ποσοστό 100 wt.%.

11.4. Οξείδια-υδροξείδια του μαγγανίου

Τα οξείδια-υδροξείδια του Mn στα δείγματα που μελετήθηκαν προσδιορίστηκαν κυρίως με βάση τη μορφολογία και τις οπτικές τους ιδιότητες κάτω από το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο αλλά και από τη μελέτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) η οποία επιβεβαίωσε την υψηλή περιεκτικότητα σε MnO καθώς δεν εντοπίστηκαν κορυφές των ορυκτών των οξειδίων-

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



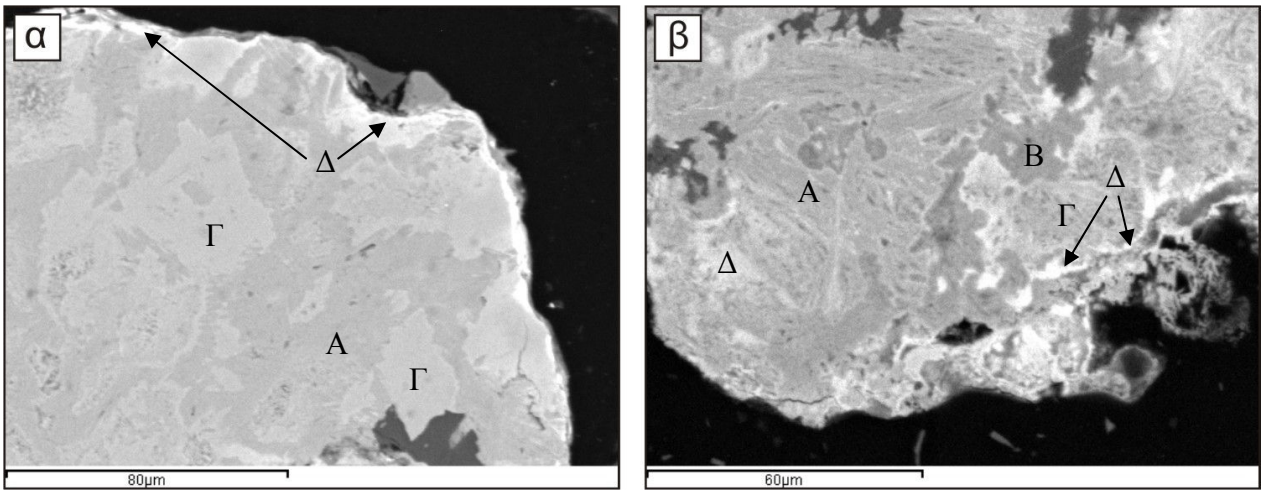
Εικόνα 11.18 Μαγνητίτης (mt) που μετατρέπεται σε αιματίτη (ht) μαζί με κόκκους σιδηροπυρίτη (py), δείγμα OL-1, μεταλλογραφικό μικροσκόπιο (N //).

υδροξειδίων Mn κατά την περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD), λόγω της μικρής συμμετοχής τους και επίσης δεν ήταν δυνατή η ακριβής στοιχειομετρική μελέτη των κόκκων που αναλύθηκαν. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε κόκκους οξειδίων-υδροξειδίων Mn, όπως εκφράζεται από τη γραφική κλίμακα κατά Folk (1951) και με βάση τις εικόνες των στιλπνών τομών που μελετήθηκαν είναι της τάξεως περίπου του 1% και εντοπίζονται κυρίως στα επιφανειακά πηλοαμμώδη δείγματα.

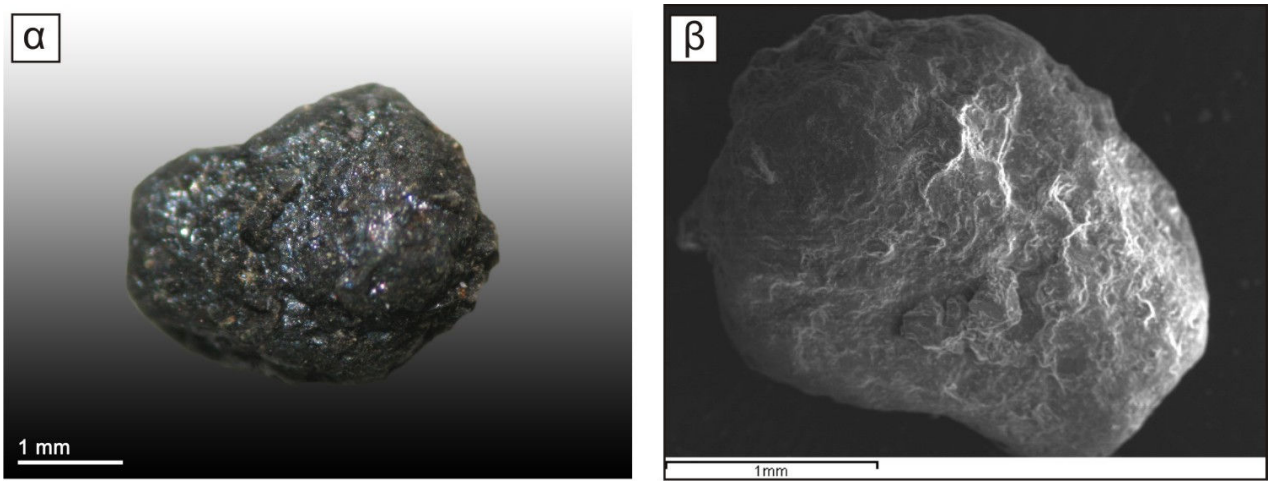
Οι κόκκοι οξειδίων-υδροξειδίων Mn που μελετήθηκαν στο μεταλλογραφικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μπορούν να χωριστούν σε τέσσερις φάσεις ανάλογα με την ανακλαστικότητά τους και κυρίως με βάση την φωτεινότητά τους από τις εικόνες στο SEM (Εικ. 11.19): τεφρή (Α), σκούρη τεφρή (Β), φωτεινή τεφρή (Γ) και λευκή (Δ). Οι περισσότεροι κόκκοι φαίνεται πως αποτελούνται από μόνο μία φάση, την τεφρή (Α), η οποία προσδιορίστηκε ως ενσουτίτης $[Mn^{4+}_{1-x}Mn^{2+}_{x}\ O_{2-2x}(OH)_{2x}$ (x=0,06-0,07)], ενώ η φωτεινή τεφρή (Γ) φάση οξειδίων-υδροξειδίων Mn, είναι πλούσια σε Zn και Pb και φαίνεται πως αποτελεί προϊόν αντικατάστασης του ενσουτίτη. Η σκούρη τεφρή φάση (Β) φαίνεται πως αποτελεί ορυκτή φάση οξειδίων-υδροξειδίων του Mn με μεταβαλλόμενη χημική σύσταση, ενώ η λευκή (Δ) μια φάση οξειδίων-υδροξειδίων Mn με υψηλή περιεκτικότητα σε Zn, Pb, Fe, Sb και As, που αναπτύσσεται περιμετρικά των κόκκων, πιθανώς έπειτα από διαδικασίες δέσμευσης των στοιχειών που αναφέρθηκαν.

Τα ορυκτά του Mn στις αποθέσεις τελμάτων διακρίνονται και μακροσκοπικά, καθώς εντοπίστηκαν αποστρογγυλομένοι κόκκοι με διάμετρο έως 2,5 mm (Εικ. 11.20), που πρόκειται

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Εικ. 11.19 α-β) Κόκκοι οξειδίων-υδροξειδίων Mn στους οποίους διακρίνονται τέσσερις φάσεις, Α: Τεφρή, Β: Σκούρη τεφρή, Γ: Φωτεινή τεφρή, Δ: Λευκή (coatings), ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).



Εικόνα 11.20 α) Αποστρογγυλομένος κόκκος οξειδίων-υδροξειδίων Mn, πιθανώς ενσουτίτης, δείγμα OL-1, στερεοσκόπιο, **β)** Ο ίδιος κόκκος της Εικ. 11.20, κάτω από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

πιθανώς για ενσουτίτη καθώς στο δείγμα OL-1 που εντοπίστηκαν, ο ενσουτίτης καταλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό των οξειδίων-υδροξειδίων του Mn, ακόμα και σε αποστρογγυλομένους κόκκους, όπως παρατηρήθηκαν σε στιλπνές τομές.

Είναι γεγονός πάντως πως ο ορυκτολογικός προσδιορισμός των φάσεων οξειδίων-υδροξειδίων Mn στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο είναι πολύ δύσκολος όπως αναφέρει και ο Ramdohr (1980). Ο Post (1999) επιπλέον αναφέρει, όσον αφορά την αξιόπιστη ταυτοποίηση των οξειδίων Mn, πως απαιτείται συνδυασμός των μεθόδων περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM, Transmission Electron Microscope), φασματοσκοπίας υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR spectroscopy) καθώς και μικροαναλύσεις (Electron Microprobe Analyses).

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

11.4.1 Ενσουτίτης

Ο ενσουτίτης (nsutite) έχει χημικό τύπο $Mn^{4+}_{1-x}Mn^{2+}_{x}\ O_{2-2x}(OH)_{2x}$ (x=0,06-0,07) κατά Zwicker et. al (1962) και Ramdohr (1980), με βάση αναλύσεις από δείγματα με προέλευση την Nsuta (Ghana), τη Δράμα και το Molango Piedras Negras (Mexico). Ο Post (1999) αναφέρει πως είναι μεταξύ των τριών πιο γνωστών πολύμορφων MnO_2 μαζί με τον πυρολουσίτη και τον ραμσδελίτη και πως αν και είναι ταξινομημένο ως ορυκτό, αποτελεί κυρίως τη φάση μεταξύ πυρολουσίτη και ραμσδελίτη. Ο ίδιος όμως αναφέρει πως ο ενσουτίτης περιέχει συχνά ιχνοστοιχεία όπως Na, Ca, Mg, K, Zn, Ni, Fe, Al και Si καθώς και 2 έως 4 wt.% H_2O, ενώ η χημική σύσταση του πυρολουσίτη σπάνια αποκλίνει από καθαρό MnO_2.

Επιπλέον, οι Zwicker et al. (1962) εντόπισαν υψηλή περιεκτικότητα σε Zn^{2+} στον ενσουτίτη από τη Δράμα και αναφέρουν πως οφείλεται στην αντικατάσταση του Mn^{2+} από Zn^{2+}, καθώς ο Zn^{2+} έχει ιοντική ακτίνα 0,74 Å, ανάμεσα δηλαδή στην ιοντική ακτίνα του Mn^{2+} και Mn^{3+}, 0,80 και 0,66 Å αντίστοιχα, σύμφωνα με τον Ahrens (1952). Παρόμοια διεργασία αντικατάστασης φαίνεται πως συνέβη και στις ορυκτές φάσεις οξειδίων-υδροξειδίων Mn των δειγμάτων που μελετήθηκαν καθώς εντοπίστηκαν, μεταξύ άλλων, περιεκτικότητες σε ZnO.

Η χημική σύσταση του ενσουτίτη, όπως προέκυψε από μικροαναλύσεις (SEM-EDS) στα δείγματα που μελετήθηκαν δείχνει ότι αποτελείται κυρίως από MnO_2/MnO (71,85 έως 100,00 wt.%, Μ.Ο. 92,49 wt.%), ενώ ακόμα περιέχει ZnO (έως 16,32 wt.%, Μ.Ο. 3,5 wt.%), PbO (έως 7,73 wt.%, Μ.Ο. 1,23 wt.%), και FeO (έως 10,05 wt.%, Μ.Ο. 0,42 wt.%).

Κατά τους Anthony et. al (2005) ο ενσουτίτης κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα υπό τη μορφή συμπαγών λεπτομερών έως αδρόκοκκων συσσωματωμάτων, πλακωδών κρυστάλλων, ακτινωτών συσσωματωμάτων ή ακόμα ως κολλοειδή ή σφαιρουλιτικού τύπου σώματα. Το χρώμα του είναι σκούρο τεφρό έως μαύρο και είναι τελείως αδιαφανής. Ο Ramdohr (1980) αναφέρει πως αναπτύσσεται σε ρυθμικές κρούστες, ενώ όσον αφορά τις οπτικές του ιδιότητες, σύμφωνα με τον ίδιο, η ανισοτροπία του είναι ισχυρή, αλλά χαμηλότερη του πυρολουσίτη, ενώ όταν εντοπίζεται σε λεπτομερή συσσωματώματα δεν διακρίνεται. Επίσης, ο πυρολουσίτης είναι πιο φωτεινός ως ορυκτό από τον ενσουτίτη και εντοπίζεται σε πιο αδρόκκοκους και πιο ομοιογενώς προσανατολισμένους κρυστάλλους.

Ο ενσουτίτης σχηματίζεται κυρίως από την οξείδωση του ροδοχρωσίτη αλλά και άλλων ανθρακικών ορυκτών του Mn (Zwicker et al. 1962, Ramdohr 1980, Post 1999). Οι Anthony et. al (2005) συμπληρώνουν πως σχηματίζεται κάτω από αλκαλικές οξειδωτικές συνθήκες, ενώ ο Nicholson (1992) τοποθετεί τον ενσουτίτη στα ορυκτά που σχηματίζονται κάτω από την επίδραση επιφανειακών συνθηκών με υπεργενείς διαδικασίες.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Τα δείγματα που μελετήθηκαν, ειδικά αυτά που περιείχαν τα μαγγανιούχα ορυκτά που χαρακτηρίστηκαν ενσουτίτης, περιέχουν σε μεγάλο ποσοστό ροδοχρωσίτη. Συνεπώς ο σχηματισμός οξειδίων-υδροξειδίων Mn από οξείδωση και αντικατάσταση του ροδοχρωσίτη συνδέεται είτε με ένα σύστημα δευτερογενούς διαφορισμού βάθους σε αλκαλικό περιβάλλον, λόγω παρουσίας ανθρακικών πετρωμάτων, ή πραγματοποιήθηκε δευτερογενώς κατά την έκθεση των υλικών στην επιφάνεια ή στη λίμνη τέλματος, όπου το περιβάλλον φαίνεται πως ήταν επίσης αλκαλικό όπως προκύπτει από τις μετρήσεις pH που πραγματοποιήθηκαν.

Ο ενσουτίτης στα δείγματα που μελετήθηκαν εντοπίζεται σε δύο μορφές. Πρώτον, σε κόκκους ακανόνιστου σχήματος, συχνά αποστρογγυλομένους (Εικ.11.21), ή σε ψευδομορφώσεις ροδοχρωσίτη μεγέθους έως 200 μm (Εικ.11.22) και δεύτερον σε σύμφυση με άλλες ορυκτές φάσεις οξειδίων-υδροξειδίων Mn (Εικ. 11.23).

Στην πρώτη περίπτωση οι κόκκοι ενσουτίτη αποτελούνται μόνο από μια τεφρή φάση, η οποία φαίνεται πως αποτελεί κυρίως προϊόν αντικατάστασης ανθρακικών ορυκτών του μαγγανίου όπως ο ροδοχρωσίτης και παρουσιάζει ανισοτροπία η οποία διακρίνεται σε λεπτομερείς κρυστάλλους εντός των κόκκων ενσουτίτη (Εικ. 11.21-22). Η ανισοτροπία του ενσουτίτη διαφέρει σημαντικά από την ανιστοτροπία του πυρολουσίτη, ενώ δεν διακρίνεται καθόλου διπλοαναλαστικότητα.

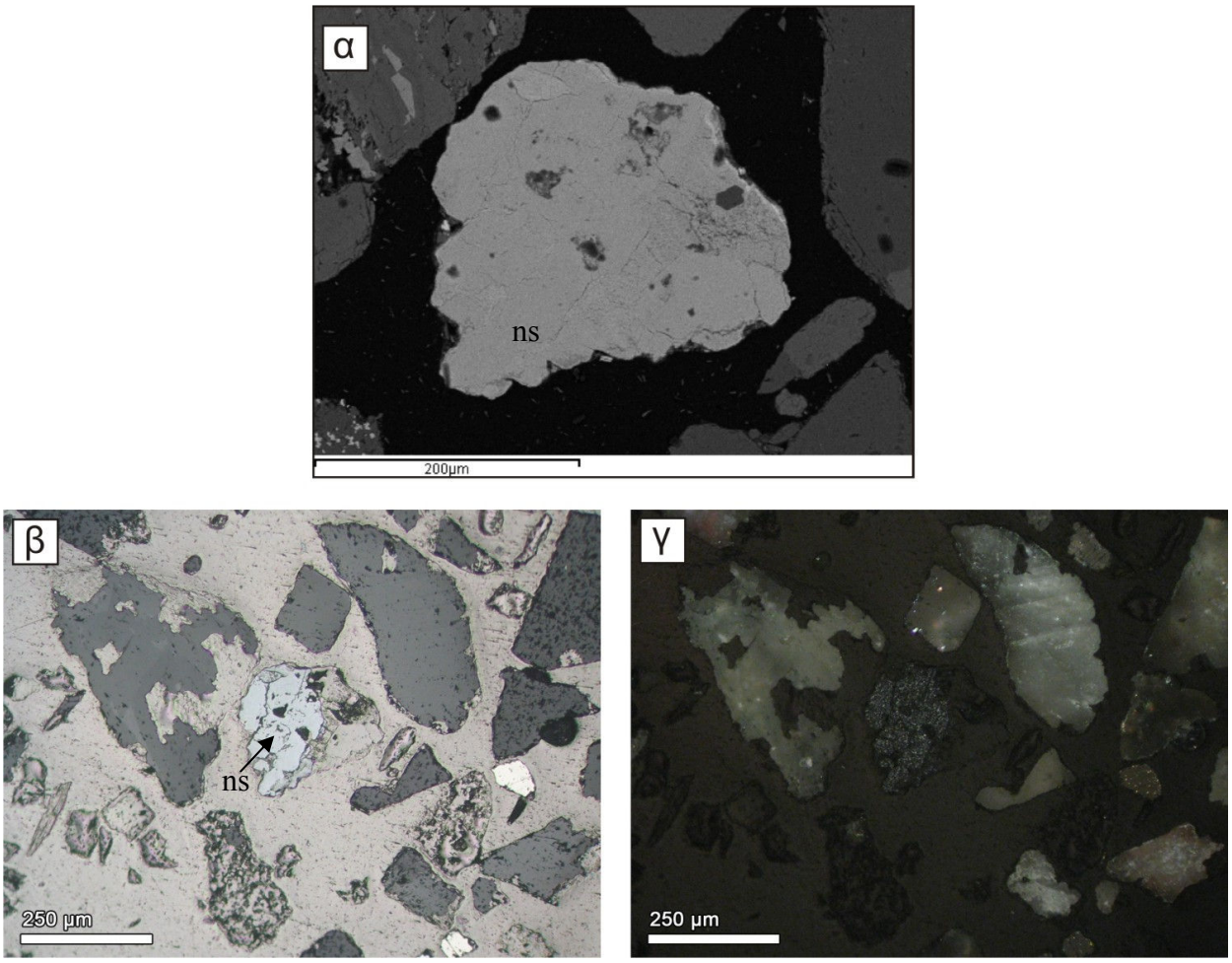
Στη δεύτερη περίπτωση ο ενσουτίτης εντοπίζεται σε σύμφυση με άλλες ορυκτές φάσεις οξειδίων-υδροξειδίων Mn, που φαίνεται πως τον αντικαθιστούν (Εικ. 11.23-24). Σε ορισμένους κόκκους διακρίνεται μάλιστα η αντικατάσταση του πρωτογενούς ορυκτού (πιθανώς ανθρακικού λόγω της σύμφυσης με σουλφίδια) από ενσουτίτη, χωρίς όμως να προσβάλλονται τα σουλφίδια του σιδήρου (σιδηροπυρίτης) που βρίσκονταν ως εγκλείσματα σε αυτά, ενώ στη συνέχεια αντικαθίσταται και ο ίδιος από μία ορυκτή φάση οξειδίων-υδροξειδίων Mn που παρουσιάζει ισοτροπία (Εικ. 11.24).

11.4.2 Οξείδια-υδροξείδια μαγγανίου πλούσια σε Zn, Pb, Fe, Sb και As

Στα δείγματα που μελετήθηκαν εντοπίστηκαν ορυκτές φάσεις οξειδίων-υδροξειδίων Mn που παρουσιάζουν ισοτροπία, όσον αφορά τις οπτικές ιδιότητες κάτω από το πολωτικό μικροσκόπιο και σημαντικά υψηλότερη φωτεινότητα στις εικόνες κάτω από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Ιστολογικά, φαίνεται πως η ξεχωριστή αυτή ορυκτή φάση αποτελεί προϊόν αντικατάστασης του ενσουτίτη (Εικ. 11.23-25).

Η χημική σύσταση των ορυκτών αυτών φάσεων των οξειδίων-υδροξειδίων Mn, όπως προέκυψε από μικροαναλύσεις (SEM-EDS) δείχνει ότι αποτελούνται κυρίως από MnO_2/MnO (70,51 έως 100,00 wt.%, Μ.Ο. 88,02 wt.%), ενώ ακόμα περιέχουν ZnO (έως 19,81 wt.%, Μ.Ο.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

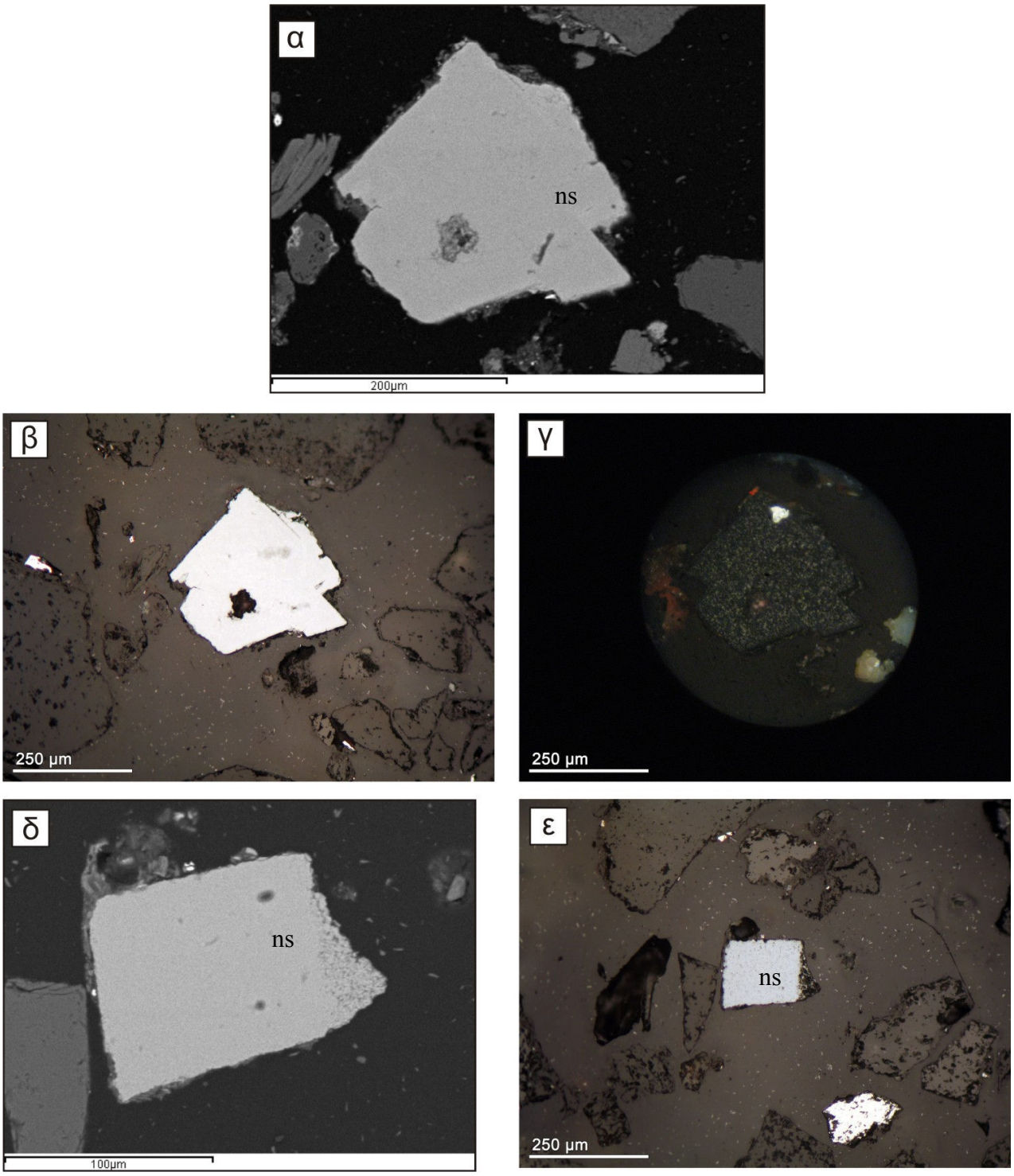


Εικ. 11.21 Κόκκος ενσουτίτη (ns), δείγμα OL-1 **α)** Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), **β-γ)** Εικόνες από μεταλλογραφικό μικροσκόπιο, αριστερά (N //), δεξιά (N +).

7,34 wt.%) και PbO (έως 7,82 wt.%, Μ.Ο. 3,63 wt.%), που η παρουσία τους πιθανώς συνδέεται με διαδικασίες αντικατάστασης όπως στην περίπτωση του ενσουτίτη. Συνεπώς, με βάση αυτήν την υπόθεση μπορεί να θεωρηθεί πως αυτή η φάση των οξειδίων-υδροξειδίων Mn αποτελεί την εμπλουτισμένη φάση του ενσουτίτη σε Zn και Pb, όπου η παρουσία των στοιχείων αυτών μεταβάλλει και τις οπτικές του ιδιότητες και γενικά τα ορυκτοχημικά του χαρακτηριστικά.

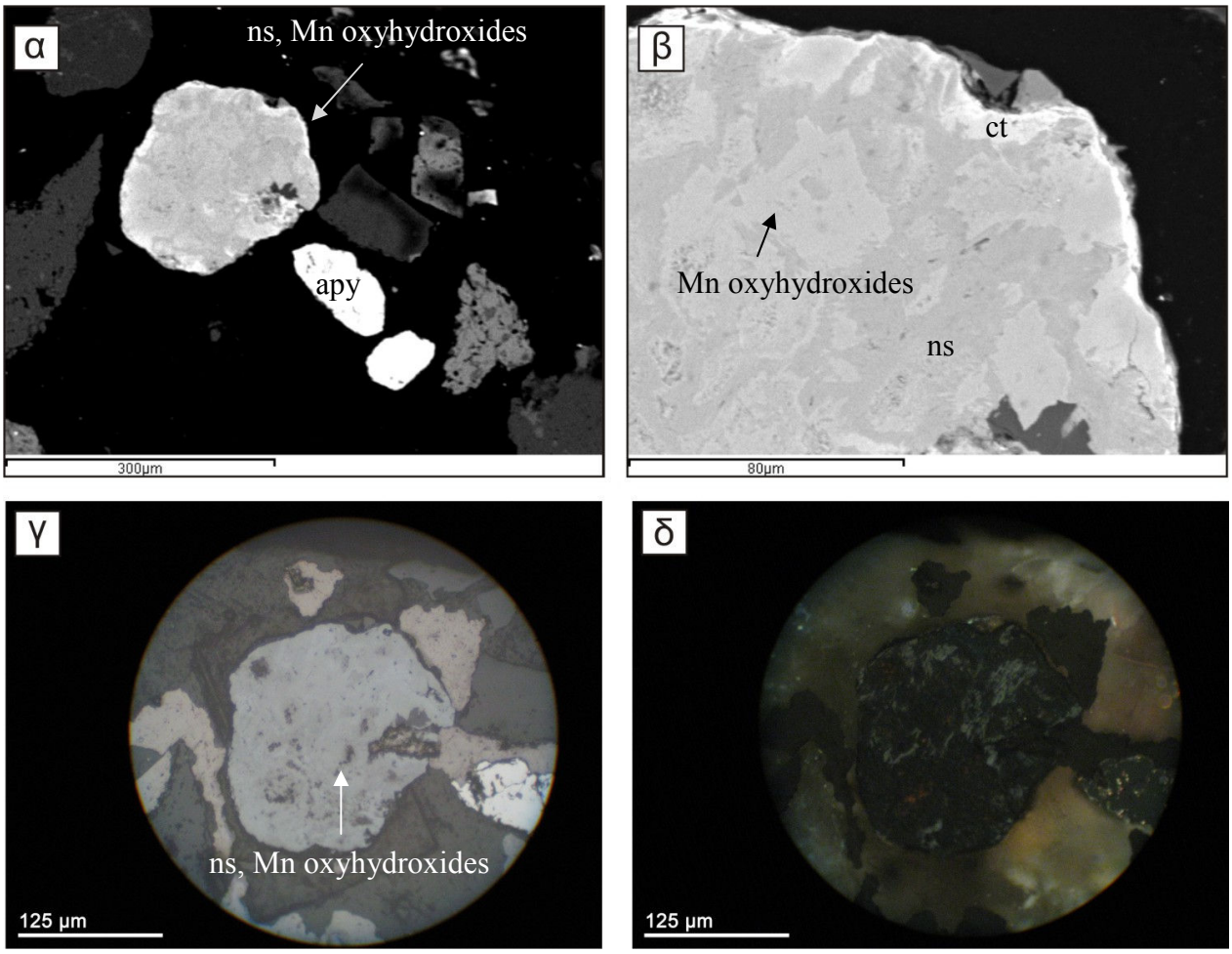
Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό όμως των οξειδίων-υδροξειδίων Mn στα δείγματα που μελετήθηκαν (κυρίως των φάσεων οξειδίων-υδροξειδίων Mn πλούσιων σε Zn και Pb και λιγότερο του ενσουτίτη) είναι ότι περιμετρικά των κόκκων αναπτύσσεται ένα στρώμα (coating, ct) που στις εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι σχεδόν λευκό και περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις Zn, Pb, Fe, Sb και As (Εικ. 11.23-26). Το στρώμα αυτό φαίνεται πως δημιουργήθηκε δευτερογενώς εντός της λίμνης τέλματος, ή κατά την παραμονή των αποθέσεων

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Εικ. 11.22 α) Ενσουτίτης (ns) σε ψευδομόρφωση ροδοχρωσίτη, δείγμα OL-31, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), **β-γ)** Εικ. 11.22 α κάτω από το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο, αριστερά (N //), δεξιά (N +) (το λευκό σημάδι στο επάνω μέρος αποτελεί αντανάκλαση στο φακό) **δ)** Ενσουτίτης (ns) σε ψευδομόρφωση ροδοχρωσίτη, δείγμα OL-31, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), **ε)** Εικ. 11.22 δ κάτω από το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο (N //)

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

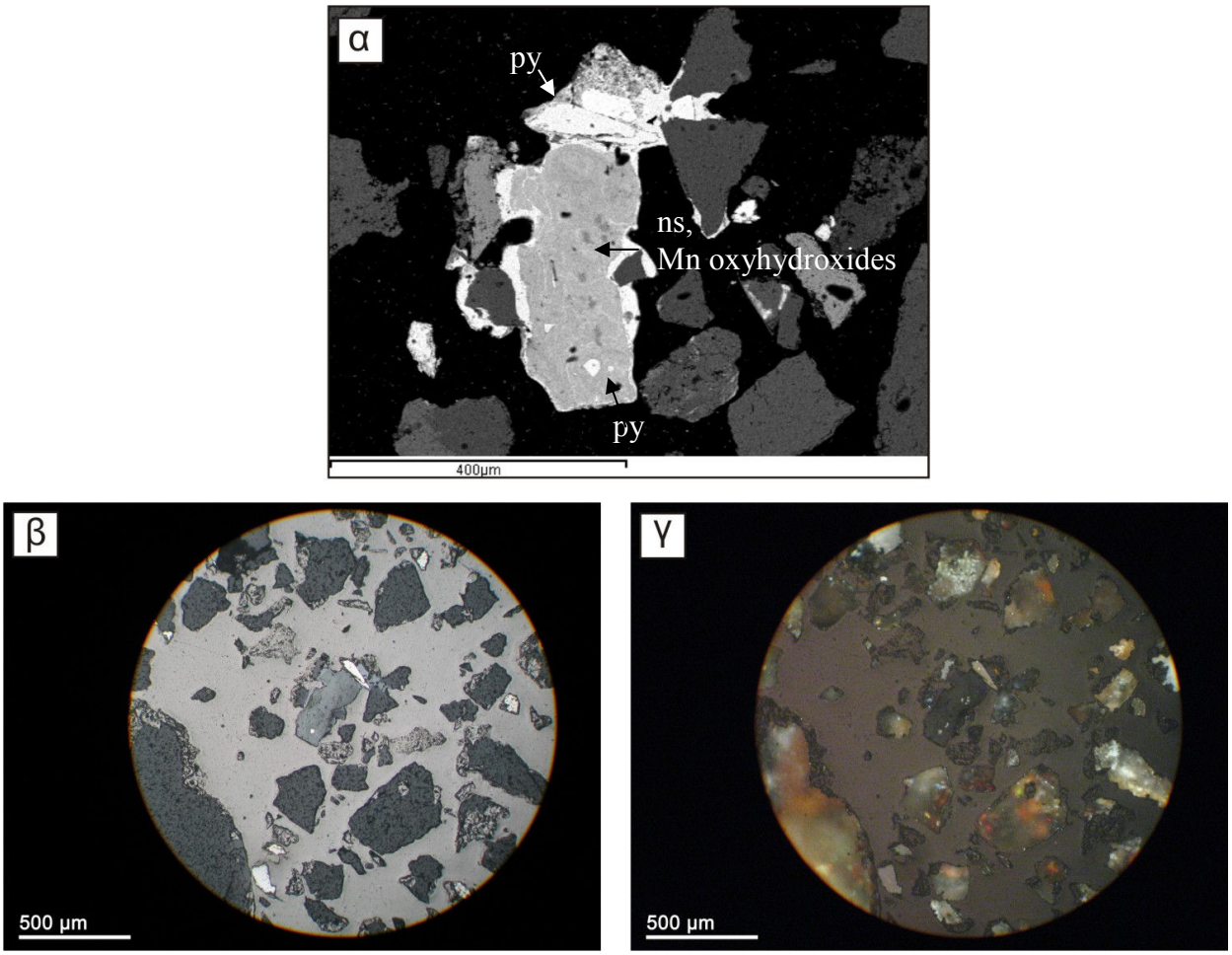


Εικόνα 11.23 Κόκκος οξειδίων-υδροξειδίων Mn που αποτελείται από ενσουτίτη (ns) και οξείδια-υδροξείδια Mn (Mn oxyhydroxides) μαζί με αρσενοπυρίτη (apy), δείγμα OL-1 **α)** Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) **β)** Λεπτομέρεια της Εικ.11.23 α **γ-δ)** Εικόνες από μεταλλογραφικό μικροσκόπιο, αριστερά (N //), δεξιά (N +).

στο χώρο, καθώς οι περιμετρικές στρώσεις δεν φαίνονται σε κανέναν κόκκο να διακόπτονται, άρα σχηματίστηκαν μετά τη θραύση και λειοτρίβηση.

Η συγκεκριμένη φάση παρουσιάζει ισοτροπία κάτω από το πολωτικό μικροσκόπιο, όμοια με τη φάση των πλούσιων σε Zn και Pb οξειδίων-υδροξειδίων Mn, παρόλα αυτά, όπως φαίνεται στις εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) παρουσιάζει υψηλότερη φωτεινότητα. Συμπεραίνεται λοιπόν πως δεν πρόκειται για διαφορετική ορυκτή φάση, αλλά αποτελεί την ίδια φάση οξειδίων-υδροξειδίων Mn πλούσιων σε Zn, Pb στην οποία έχουν δεσμευθεί δευτερογενώς και περιμετρικά τα στοιχεία Zn, Pb καθώς και Fe, Sb και As, διακαιολογόντας τις αυξημένες σχετικά τιμές.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Εικόνα 11.24 Κόκκος ενσουτίτη (ns) με οξείδια-υδροξείδια Mn (Mn oxyhydroxides) και εγκλείσματα σιδηροπυρίτη (py), δείγμα OL-3, **α)** Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) **β-γ)** Εικόνες από μεταλλογραφικό μικροσκόπιο, αριστερά (N //), δεξιά (N +).

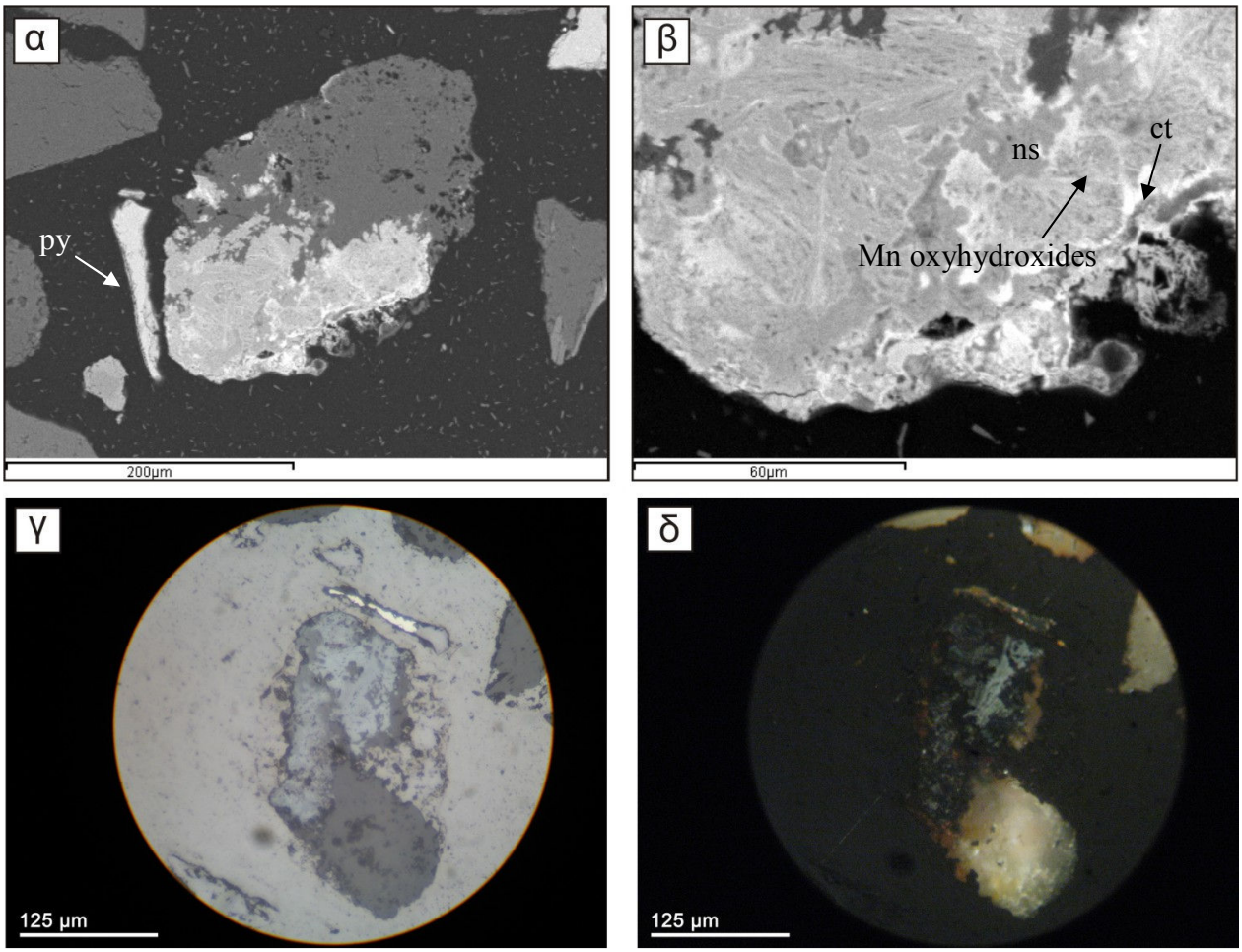
Σύμφωνα με τις μικροαναλύσεις (SEM-EDS) που πραγματοποιήθηκαν, η πλούσια σε Zn, Pb, Fe, Sb και As φάση οξειδίων-υδροξειδίων Mn αποτελείται κυρίως από MnO_2/MnO (48,33 έως 89,76 wt.%, M.O. 65,57 wt.%), ZnO (2,25 έως 38,49 wt.%, M.O. 15,44 wt.%) και PbO (έως 22,35wt.%, M.O. 11,22 wt.%), ενώ περιέχει και μικρές ποσότητες FeO (έως 7,88 wt.%, M.O. 2,08 wt.%), $Sb2O_3$ (έως 7,60 wt.%, M.O. 1,95 wt.%) και $As2O_3$ (έως 5,28 wt.%, M.O. 1,88 wt.%).

11.5. Πυριτικά

11.5.1. Χαλαζίας

Ο χαλαζίας [SiO_2] καταλαμβάνει την κύρια μάζα των αποθέσεων των παλαιών τελμάτων όπως προέκυψε από την ακτινογραφική μελέτη με τη χρήση περιθλασίμετρου ακτίνων Χ (XRD). Η περιεκτικότητα των τελμάτων σε χαλαζία όπως υπολογίστηκε με βάση τον ημιποσοτικό προσδιορισμό είναι για τα μη οξειδωμένα δείγματα από 24 έως 44 wt.%, ενώ για τις οξειδωμένες

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



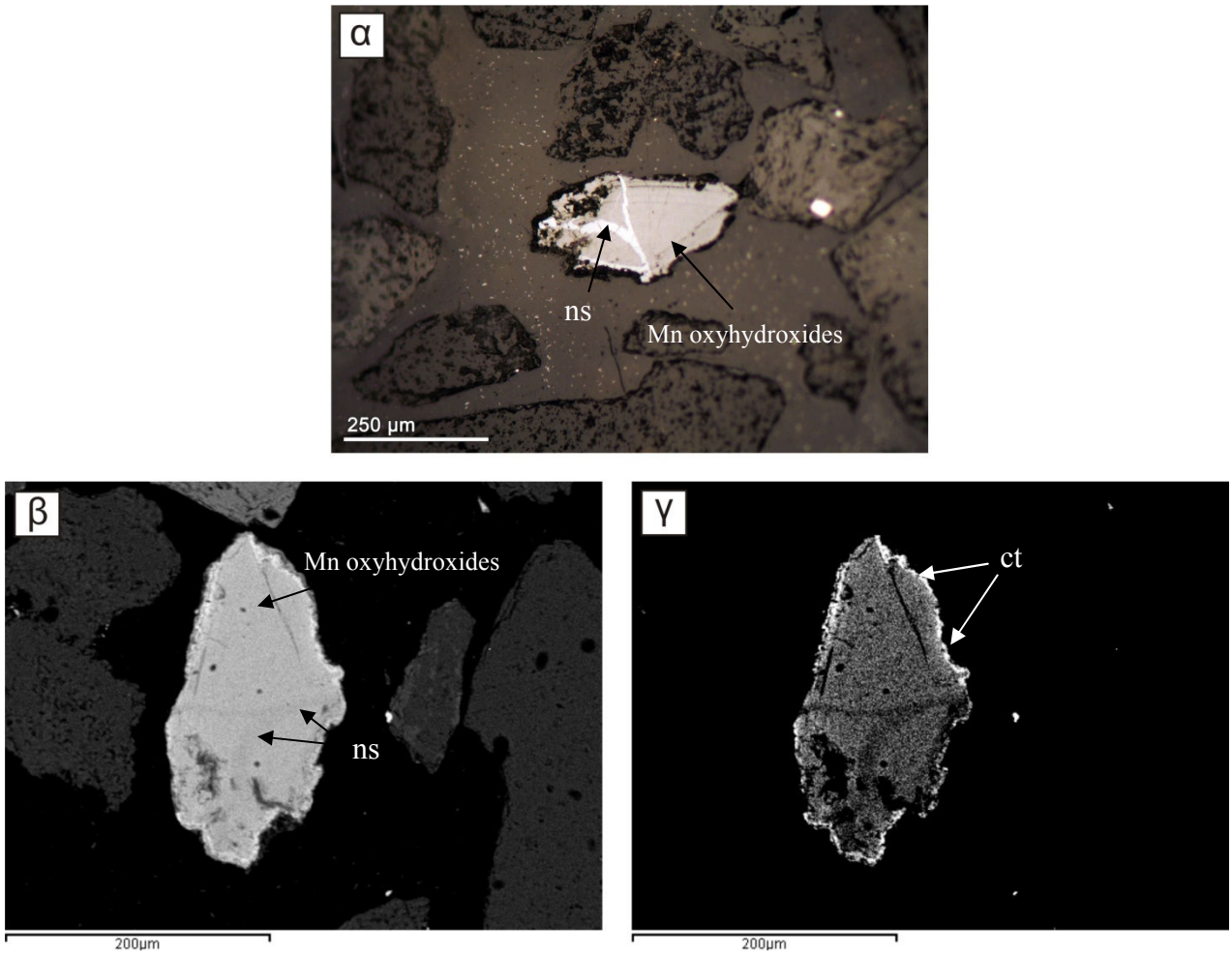
Εικόνα 11.25 Σύμφυση ενσουτίτη (ns) με οξείδια-υδροξείδια Mn (Mn oxyhydroxides) που περιριμετρικά του κόκκου δεσμεύει κατιόντα Zn, Pb, As και Sb, αναπτύσσοντας μια νέα φάση πλούσια σε Zn, Pb, Fe, Sb και As (ct), δείγμα OL-3 **α)** Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) **β)** Λεπτομέρεια της Εικ. 11.25 α **γ-δ)** Εικόνες από μεταλλογραφικό μικροσκόπιο, αριστερά (N //), δεξιά (N +).

στρώσεις από 17 έως 41 wt.%. Στα δείγματα που μελετήθηκαν οι κόκκοι χαλαζία φθάνουν τα 2 mm σε μέγεθος και το σχήμα τους είναι ακανόνιστο, συνήθως με γωνιώδεις απολήξεις. Συχνά παρουσιάζουν διαφάνεια ενώ το χρώμα τους είναι από λευκό έως καστανέρυθρο.

11.5.2. Άστριοι

Από τα δείγματα των αποθέσεων τελμάτων που μελετήθηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD) φαίνεται πως οι άστριοι αποτελούνται κυρίως από αλβίτη [$(Na,Ca)(Si,Al)_4O_8$] και μικροκλινή [$KAlSi_3O_8$]. Η περιεκτικότητα των τελμάτων σε αλβίτη όπως υπολογίστηκε με βάση τον ημιποσοτικό προσδιορισμό είναι για τα μη οξειδωμένα δείγματα έως 11 wt.% και για τις οξειδωμένες στρώσεις και επιφάνειες έως 10 wt.%. Αντίστοιχα η περιεκτικότητα σε μικροκλινή κυμαίνεται έως 10 wt.% για τα μη οξειδωμένα δείγματα και έως 4 wt.% για τις οξειδωμένες στρώσεις. Η μορφή τους είναι παρόμοια με του χαλαζία, καθώς εντοπίζονται υπό τη μορφή αδιαφανών γωνιωδών κόκκων, μεγέθους έως 2 mm, και χρώματος κυρίως λευκού.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Εικόνα 11.26 Ενσουτίτης (ns) που αντικαθίσταται από οξείδια-υδροξείδια Mn (Mn oxyhydroxides), τα οποία περιριμετρικά του κόκκου είναι πλούσια σε Zn, Pb, Fe, Sb και As δημιουργόντας χυτόνια (coatings, ct), δείγμα OL-1 **α)** Εικόνα από μεταλλογραφικό μικροσκόπιο (N //) **β-γ)** Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

11.5.3. Καολίνης

Ο καολίνης [$Al_2Si_2O_5(OH)_4$] στις αποθέσεις τελμάτων αποτελεί δευτερογενές ορυκτό και φαίνεται πως σχηματίζεται από την εξαλλοίωση των αστρίων. Στα δείγματα που μελετήθηκαν προσδιορίστηκε με ακτινογραφική μελέτη και με βάση τον ημιποσοτικό προσδιορισμό εντοπίζεται σε συγκέντρωση στα μη οξειδωμένα δείγματα έως 2 wt.%, ενώ στα οξειδωμένα οι συγκεντρώσεις είναι ελαφρώς αυξημένες, έως 5 wt.%.

11.5.4. Μαρμαρυγίες

Οι αποθέσεις των τελμάτων περιέχουν μαρμαρυγίες σε διάφορα μεγέθη που ορισμένες φορές φθάνουν τα 250 μm και αποτελούνται κυρίως από μοσχοβίτη [$(K,Na)Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$] και βιοτίτη [$K(Fe,Mg)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$]. Στα μη οξειδωμένα δείγματα η περιεκτικότητα σε μοσχοβίτη είναι έως 10 wt.%, ενώ αυτή του βιοτίτη φθάνει το 9 wt.%. Στις οξειδωμένες

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

επιφάνειες και στρώσεις ο μοσχοβίτης στα δείγματα που μελετήθηκαν απουσιάζει, ενώ μόνο στο δείγμα με κωδικό OL-9 εντοπίστηκε βιοτίτης σε ποσοστό 10 wt.%.

Οι μικροαναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε κόκκο βιοτίτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDS) από το δείγμα με κωδικό OL-2 έδειξαν ότι περιέχει SiO_2 (50,42 έως 53,46 wt.%, M.O. 51,48 wt.%), Al_2O_3 (28.25 έως 29.36 wt.%, M.O. 28.72 wt.%), K_2O (9,09 έως 11,82 wt.%, M.O. 10,86 wt.%), FeO/Fe_2O_3 (3,82 έως 8,43 wt.%, M.O. 6,51 wt.%) και ελάχιστο MgO (1,90 έως 2,65 wt.%, M.O. 2,23 wt.%), TiO_2 (1,90 έως 2,65 wt.%, M.O. 2,23 wt.%), MnO (έως 0,42 wt.%, M.O. 0,14 wt.%), Na_2O (έως 0,39 wt.%, M.O. 0,13 wt.%) και CaO (έως 0,13 wt.%, M.O. 0,05 wt.%).

11.5.5. Αμφίβολοι

Από την κατηγορία των αμφιβόλων στις αποθέσεις των τελμάτων εντοπίστηκε μικρή συγκέντρωση τρεμολίτη [$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$] στο επιφανειακό μη οξειδωμένο πηλοαμμώδες δείγμα με κωδικό OL-1. Ο προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε με ακτινογραφική μελέτη, ενώ από τον ημιποσοτικό προσδιορισμό προέκυψε ότι η περιεκτικότητα σε τρεμολίτη στο δείγμα που αναφέρθηκε είναι σε ίχνη (traces).

11.6. Ανθρακικά

11.6.1. Ασβεστίτης

Ο ασβεστίτης [$CaCO_3$] απαντά σε όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν και εντοπίζεται υπό τη μορφή ακανόνιστων κυρίως γωνιωδών κόκκων. Ο προσδιορισμός του πραγματοποιήθηκε με ακτινογραφική μελέτη, ενώ σύμφωνα με τον ημιποσοτικό προσδιορισμό η περιεκτικότητα των τελμάτων σε ασβεστίτη κυμαίνεται από 3 έως 23 wt.% για τα μη οξειδωμένα δείγματα και έως 14 wt.% για τα οξειδωμένα.

11.6.2. Δολομίτης

Ο δολομίτης [$CaMg(CO_3)_2$] εντοπίζεται, επίσης όπως και ο ασβεστίτης, σε όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν σε διάφορες συγκεντρώσεις. Ο προσδιορισμός του πραγματοποιήθηκε με ακτινογραφική μελέτη, ενώ σύμφωνα με τον ημιποσοτικό προσδιορισμό η περιεκτικότητα των τελμάτων σε δολομίτη κυμαίνεται από 6 έως 17 wt.% για τα μη οξειδωμένα δείγματα και έως 9 wt.% για τα οξειδωμένα.

11.6.3. Ροδοχρωσίτης

Η σημαντική παρουσία ροδοχρωσίτη ως σύνδρομο ορυκτό της μεταλλοφορίας Pb-Zn-Au-Ag της Ολυμπιάδας αντικατοπτρίζεται και στις υψηλές συγκεντρώσεις του συγκεκριμένου ορυκτού στις αποθέσεις τελμάτων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ακτινογραφικής μελέτης

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

και τον ημιποσοτικό προσδιορισμό η περιεκτικότητα των τελμάτων σε ροδοχρωσίτη κυμαίνεται από 7 έως 25 wt.% για τα μη οξειδωμένα δείγματα και έως 8 wt.% για τα οξειδωμένα.

11.7. Ορυκτολογική σύσταση κόκκων μεγέθους κάτω από 2 μm

Για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των υπέρλεπτων συστατικών πραγματοποιήθηκε κοκκομετρικός διαχωρισμός σε ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα. Το δείγμα που επιλέχθηκε ήταν αυτό με κωδικό OL-10 καθώς παρουσίαζε τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε κόκκους μεγέθους ιλύος και αργίλου. Από το συγκεκριμένο δείγμα διαχωρίστηκε με τη μέθοδο της φυγοκέντρισης, όπως αναφέρθηκε στις μεθόδους έρευνας, υλικό μεγέθους κόκκων κάτω από 2 μm και αναλύθηκε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD).

Όπως προέκυψε, για το δείγμα με κωδικό OL-10, τα συστατικά μεγέθους κόκκων κάτω από 2 μm αποτελούνται κυρίως από γύψο και ροδοχρωσίτη, ενώ τα δευτερεύοντα ορυκτά είναι χαλαζίας, σιδηροπυρίτης, ασβεστίτης, δολομίτης, αρσενοπυρίτης, καολίνης και μοσχοβίτης. Όπως υπολογίστηκε από τον ημιποσοτικό προσδιορισμό (Πίνακας 11.8) η γύψος εντοπίζεται σε περιεκτικότητα 43 wt.%, ο ροδοχρωσίτης 20 wt.%, ο χαλαζίας 8 wt.%, ο σιδηροπυρίτης 8 wt.%, ο ασβεστίτης 5 wt.%, ο δολομίτης 5 wt.%, ο αρσενοπυρίτης 5 wt.%, ο καολίνης 4 wt.% και ο μοσχοβίτης 2 wt.%.

Στον Πίνακα 11.9 γίνεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων των ημιποσοτικών προσδιορισμών του ολικού δείγματος με κωδικό OL-10 και του διαχωρισμένου κλάσματος με μεγέθη κόκκων κάτω από 2 μm. Το ποσοστό του κλάσματος ιλύος και αργίλου (<63 μm) για το δείγμα OL-10 είναι 94,1 wt.%, όπως προέκυψε από τις κοκκομετρικές αναλύσεις, συνεπώς το κλάσμα 2 mm έως 2 μm που παρουσιάζεται στον Πίνακα 12.2 αντιπροσωπεύει κυρίως τα μεγέθη 63 έως 2 μm. Επιπλέον σημειώνεται πως το 90% του κλάσματος ιλύος και αργίλου (< 63 μm) από το δείγμα με κωδικό OL-10 έχει μέγεθος κόκκων κάτω από 37 μm (d(0.9)= 36.657μm) όπως προέκυψε από την ακτινογραφική ανάλυση υπέρλεπτων υλικών.

12. Γεωχημικά χαρακτηριστικά των αποθέσεων τελμάτων

Η γεωχημική μελέτη των αποθέσεων τελμάτων που πραγματοποιήθηκε για την παρούσα εργασία περιελάμβανε μετρήσεις pH και χημικές αναλύσεις σε αντιπροσωπευτικά ολικά δείγματα. Οι μετρήσεις του pH πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο με τη χρήση ηλεκτρονικού πεχάμετρου σε αιώρημα απιονισμένου νερού με βάση τη μέθοδο McLean (1982), όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 2.4, ενώ οι χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με τις αναλυτικές μεθόδους ICP-ES, ICP, ατομικής απορρόφησης (AAS), πυρομεταλλουργίας (Fire Assay) και με χρήση

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Πίνακας 11.8 Ημιποσοτικός προσδιορισμός κλάσματος κάτω από 2 μm από το δείγμα τέλματος Ολυμπιάδας με κωδικό OL-10.

	Χημικός τύπος	**OL-10CL (wt.%)**
Γύψος	$CaSO_4.2H_2O$	43
Ροδοχρωσίτης	$MnCO_3$	20
Χαλαζίας	SiO_2	8
Σιδηροπυρίτης	FeS_2	8
Ασβεστίτης	$CaCO_3$	5
Δολομίτης	$CaMg(CO_3)_2$	5
Αρσενοπυρίτης	FeAsS	5
Καολίνης	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	4
Μοσχοβίτης	$(K,Na)Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$	2
Σ		100

Πίνακας 11.9 Σύγκριση αποτελεσμάτων ημιποσοτικού προσδιορισμού ολικού δείγματος και δείγματος μεγέθους κόκκων κάτω από 2 μm.

	Χημικός τύπος	**Ολικό (wt.%)**	**<2 μm (wt.%)**
Χαλαζίας	SiO_2	24	8
Μικροκλινής	$KAlSi_3O_8$	2	0
Καολίνης	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	2	4
Μοσχοβίτης	$(K,Na)Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$	10	2
Ασβεστίτης	$CaCO_3$	23	5
Δολομίτης	$CaMg(CO_3)_2$	9	5
Ροδοχρωσίτης	$MnCO_3$	19	20
Σιδηροπυρίτης	FeS_2	4	8
Αρσενοπυρίτης	FeAsS	1	5
Σφαλερίτης	ZnS	2	0
Γύψος	$CaSO_4.2H_2O$	5	43
Σ		101	100

κλιβάνου καύσης (LECO/Σταθμικά) ανάλογα με τα στοιχεία που αναλύθηκαν όπως αναφέρονται επίσης στο Κεφάλαιο 2.4.

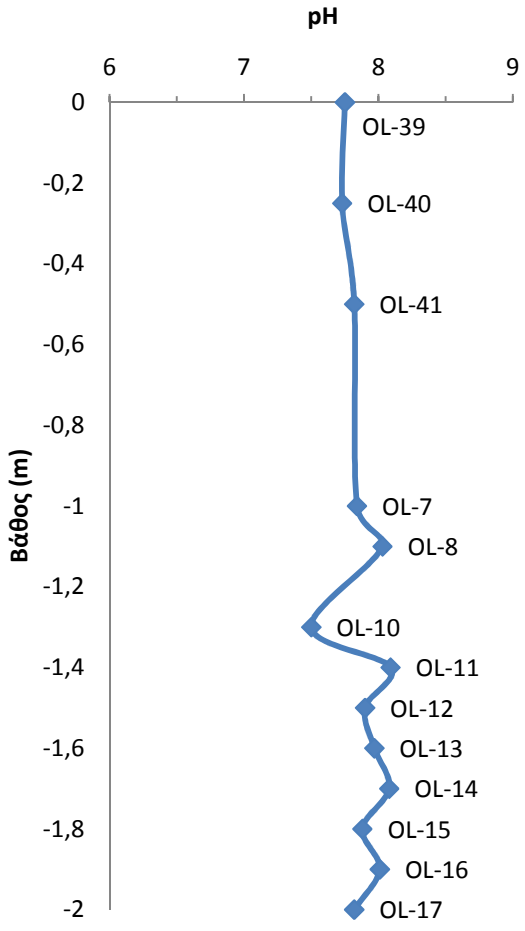
Για τις μετρήσεις του pH, τα δείγματα χωρίστηκαν σε δύο ομάδες, τα μη οξειδωμένα, που προέρχονται από τα επιφανειακά και υποεπιφανειακά δείγματα και τα οξειδωμένα. Όπως

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

προέκυψε οι τιμές για τα μη οξειδωμένα δείγματα δεν παρουσιάζουν σημαντικές αποκλίσεις και κυμαίνονται από 7,5 έως 8,1 με μέσο όρο 7,9 ±0,2 όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 12.1. Για τη διερεύνηση της μεταβολής του pH ανάλογα με το βάθος τοποθετήθηκαν σε διάγραμμα pH/βάθος (m) τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις των δειγμάτων που προέρχονται από την εγκάρσια τομή με κωδικό OLCS-1. Από το Σχ. 12.1 φαίνεται πως το pH δεν μεταβάλεται με το βάθος προς μια κατεύθυνση αλλά επηρεάζεται από τα ορυκτοχημικά συστατικά του κάθε ορίζοντα που όπως προέκυψε από την ορυκτολογική μελέτη διαφέρουν ποσοτικά ανάλογα με το υλικό αποβολής από τη μονάδα εμπλουτισμού. Παρόλα αυτά η αυξημένη ποσότητα σε ανθρακικά που επικρατεί στα περισσότερα δείγματα μη οξειδωμένων τελμάτων, καθώς και η χαμηλή σχετικά συγκέντρωση σε σουλφίδια και θειικά άλατα είναι παράγοντες που καθορίζουν τον αλκαλικό χαρακτήρα των αποθέσεων.

	Βάθος (m)	pH
Μη οξειδωμένα		
OL-1	-0.1	7.8
OL-31	0	7.6
OL-39	0	7.8
OL-40	-0.25	7.7
OL-41	-0.50	7.8
OL-7	-1.00	7.8
OL-8	-1.10	8.0
OL-10	-1.30	7.5
OL-11	-1.40	8.1
OL-12	-1.50	7.9
OL-13	-1.60	8.0
OL-14	-1.70	8.1
OL-15	-1.80	7.9
OL-16	-1.90	8.0
OL-17	-2.00	7.8
Ελάχιστο		7.5
Μέγιστο		8.1
M.O.		7.9
T.A. (SD) ±		0.2
Οξειδωμένα		
OL-2	-0.1	3.0

Πίνακας 12.1 Μετρήσεις pH σε δείγματα από τις παλαιές αποθέσεις τελμάτων Ολυμπιάδας



Σχήμα 12.1 Διακύμανση του pH ανάλογα με το βάθος, από το σημείο της εγκάρσιας τομής OLCS-1

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Όσον αφορά τις τιμές pH στα οξειδωμένα δείγματα μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε ένα δείγμα, με κωδικό OL-2 που προέρχονταν από επιφανειακό φακό οξειδωμένου υλικού (Εικ. 2.2 β,γ). Η μέτρηση έδειξε όξινο pH, με τιμή 3.

Οι χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε 16 αντιπροσωπευτικά ολικά και ακατέργαστα δείγματα, 14 μη οξειδωμένα και 2 οξειδωμένα, από τις αποθέσεις τελμάτων Ολυμπιάδας και τα αποτελέσματά τους παρουσιάζονται στους Πίνακες 12.2 και 12.3.

Όσον αφορά τα μη οξειδωμένα – φρέσκα δείγματα τελμάτων (Πίνακας 12.2):

Η περιεκτικότητα σε Ca κυμαίνεται από 2,78 έως 11,97 wt.%, ενώ και ο Fe εντοπίζεται επίσης σε υψηλές σχετικά συγκεντρώσεις με τιμές από 1,19 έως 7,43 wt.% και αντανακλά την παρουσία ορυκτών του Fe στα τέλματα, κυρίως σουλφιδίων.

Η σημαντική παρουσία του ροδοχρωσίτη καθώς και οξειδίων μαγγανίου επιβεβαιώνεται και από τις υψηλές συγκεντρώσεις σε Mn (>1 wt.%), ενώ και η παρουσία δολομίτη επιβεβαιώνεται από τη συγκέντρωση Mg με τιμές από 0,70 έως 1,67 wt.%.

Τα στοιχεία Al, K και Na εντοπίζονται σε ποσοστά, από 0,17 έως 0,68 wt.%, 0,08 έως 0,32 wt.% και 0,01 έως 0,04 wt.% αντίστοιχα, ενώ το Ti φθάνει το 0,03 wt.%.

Η συγκέντρωση του στοιχειακού S κυμαίνεται στα μη οξειδωμένα τέλματα από 0,80 έως 5,28 wt.%, ενώ ο P φθάνει το 0,04 wt.%.

Ο Pb με προέλευση το γαληνίτη κυμαίνεται από 1318 έως 6230 ppm, ενώ ο Zn με προέλευση το σφαλερίτη από 1394 έως 7733 ppm.

Η παρουσία αρσενοπυρίτη στις αποθέσεις τελμάτων αντικατοπτρίζεται και στα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων καθώς το As εμφανίζεται σε τιμές έως πάνω από 10.000 ppm.

Ο Cu κυμαίνεται από 62 έως 398 ppm, το Sb από 147 έως 672 ppm, ενώ το Cd εντοπίζεται σε χαμηλές τιμές, έως 51 ppm. Επιπλέον, το Ni φθάνει τα 11 ppm και το Cr κυμαίνεται από 1 έως 95 ppm.

Από τα υπόλοιπα στοιχεία που αναλύθηκαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι συγκεντρώσεις σε Bi (έως 157 ppm), Li (53 έως 344 ppm) και Sr (70 έως 452 ppm).

Η συγκέντρωση των δειγμάτων σε B φθάνει τα 151 ppm και σε Ba κυμαίνεται από 39 έως 81 ppm. Το Se φθάνει τα 52 ppm, το V τα 19 ppm και το Mo τα 21 ppm.

Τα στοιχεία Co, Be και Tl αναλύθηκαν κάτω από 10 ppm, το Th και ο Hg έως 3 ppm, το W έως 6 ppm, το Ga και το Sc κάτω από 5 ppm ενώ το La από 3 έως 9 ppm.

Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων των πολύτιμων μετάλλων, ο Au εντοπίστηκε στα μη οξειδωμένα δείγματα που αναλύθηκαν έως 12 ppm, ενώ ο Ag από 4 έως 18 ppm.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Πίνακας 12.2 Χημικές αναλύσεις σε ολικά μη οξειδωμένα δείγματα από τις αποθέσεις τελμάτων Ολυμπιάδας.

	OL-1.1	OL-1.2	OL-3	OL-39b	OL-31	OL-7	OL-8	OL-10	OL-12	OL-13.1	OL-13.2	OL-14.1	OL-14.2	OL-17
Βάθος (m)	0.10	0.10	0.10	0.00	0.00	1.00	1.10	1.30	1.50	1.60	1.60	1.70	1.70	2.00
pH	7.8	7.8	-	7.8	7.6	7.8	8.0	7.5	7.9	8.0	8.0	8.1	8.1	7.8
wt.%														
Al	0.36	0.17	0.38	0.29	0.34	0.68	0.51	0.31	0.48	0.43	0.42	0.26	0.29	0.50
Fe	4.87	5.66	4.29	6.22	4.22	7.43	3.96	4.99	2.68	2.10	2.62	1.19	1.42	3.71
Mg	1.23	1.41	0.70	1.42	1.54	1.33	1.37	1.67	1.02	1.25	1.58	0.96	1.21	1.34
Ca	8.34	10.15	2.78	9.33	9.69	9.77	9.96	11.97	8.19	8.75	10.62	7.50	9.25	8.62
Na	0.02	0.01	bdl	0.02	0.01	0.03	0.03	0.01	0.04	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02
K	0.19	0.08	0.17	0.13	0.11	0.32	0.22	0.16	0.27	0.22	0.18	0.16	0.15	0.23
Mn	3.81	>1	>1	3.10	>1	3.18	3.16	>1	5.31	5.40	>1	3.22	>1	2.07
Ti	0.01	0.00	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03
P	-	0.02	0.02	-	0.04	-	-	0.01	-	-	0.02	-	0.02	-
S	4.26	5.19	3.66	4.33	2.88	5.28	3.35	4.23	2.03	1.57	1.42	0.80	0.91	3.05
ppm														
Au	-	10	bdl	-	8	-	-	12	-	-	6	-	3	-
Ag	12	8	8	10	7	18	17	14	12	9	7	7	4	8
Cu	202	160	217	210	140	357	286	398	185	178	154	86	62	204
Zn	2832	2932	5366	2348	3430	5822	4906	7733	3268	2841	3635	1394	1665	3399
Pb	3693	3478	3276	2656	2878	6230	5518	4962	3640	2400	2891	1318	1464	2481
As	22110	>10000	7038	18500	>10000	26960	14180	>10000	10580	5812	6823	2684	3197	9871
Sb	672	351	255	227	226	576	434	244	329	213	196	204	147	151
Cd	27	16	49	26	18	51	29	22	18	15	14	bdl	7	24
Co	bld	bdl	4	bdl	2	bdl	bdl	2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Mo	21	3	4	bdl	1	bdl	bdl	1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Ni	bdl	1	7	bdl	8	bdl	bdl	7	bdl	11	5	bdl	3	bdl
Cr	60	11	1	50	19	55	57	30	95	89	27	54	6	43
Bi	148	bdl	bdl	144	4	157	124	bdl	129	124	bdl	126	17	107
Li	281	-	-	338	-	344	196	-	126	122	-	53	-	174
Sr	313	124	70	425	142	452	360	182	265	289	220	151	167	233
B	40	35	bdl	bdl	32	bdl	72	31	123	96	35	151	33	43
Ba	43	39	47	78	74	76	77	61	54	57	65	52	47	81
Se	16	-	-	bdl	-	17	21	-	28	25	-	52	-	29
V	bdl	bdl	15	12	bdl	17	11	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	19
Be	bdl	-	-	bdl	-	bdl	bdl	-	bdl	bdl	-	bdl	-	bdl
Tl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Th	-	bdl	3	-	bdl	-	-	2	-	-	bdl	-	bdl	-
Hg	-	2	bdl	-	bdl	-	-	3	-	-	bdl	-	bdl	-
La	-	6	3	-	5	-	-	9	-	-	8	-	7	-
W	-	3	6	-	3	-	-	bdl	-	-	bdl	-	bdl	-
Ga	-	bdl	bdl	-	bdl	-	-	bdl	-	-	bdl	-	bdl	-
Sc	-	bdl	bdl	-	bdl	-	-	bdl	-	-	bdl	-	bdl	-

-: Δεν αναλύθηκε

bdl: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας (below detection limit)

Πίνακας 12.3 Χημικές αναλύσεις σε ολικά οξειδωμένα δείγματα από τις αποθέσεις τελμάτων Ολυμπιάδας.

	OL-9	**OL-2**
Βάθος (m)	1,10	0,10
pH	-	3,0
wt.%		
Al	0,29	0,33
Fe	5,29	6,46
Mg	1,63	0,14
Ca	8,09	1,87
Na	bdl	bdl
K	0,10	0,17
Mn	>1	0,09
Ti	0,00	0,02
P	0,01	0,03
S	1,79	3,53
ppm		
Au	bdl	3
Ag	20	10
Cu	665	175
Zn	>10000	709
Pb	8802	3846
As	>10000	9684
Sb	427	194
Cd	48	3
Co	bdl	bdl
Mo	5	5
Ni	11	2
Cr	10	2
Bi	bdl	bdl
Li	-	-
Sr	96	18
B	bdl	bdl
Ba	103	52
Se	-	-
V	14	14
Be	-	-
Tl	bdl	5
Th	bdl	bdl
Hg	bdl	bdl
La	4	4
W	bdl	4
Ga	bdl	bdl
Sc	bdl	bdl

-: Δεν αναλύθηκε

bdl: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας (below detection limit)

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Όσον αφορά τη χημική σύσταση των οξειδωμένων δειγμάτων από τις αποθέσεις τελμάτων της Ολυμπιάδας (Πίνακας 12.3):

Η περιεκτικότητα σε Ca κυμαίνεται σχεδόν στα ίδια επίπεδα με τα μη οξειδωμένα δείγματα, από 1,87 έως 8,09 wt.%, ενώ και ο Fe έχει τιμές από 5,29 έως 6,46 wt.%.

Το Mn επίσης εντοπίζεται σε περιεκτικότητες έως πάνω από 1 wt.%, ενώ και το Mg από 0,14 έως 1,63 wt.%.

Τα στοιχεία Al, K και Na εντοπίζονται στα οξειδωμένα δείγματα σε ποσοστά, από 0,29 έως 0,33 wt.%, από 0,10 έως 0,17 wt.% και κάτω από όριο ανιχνευσιμότητας αντίστοιχα, ενώ το Ti φθάνει το 0,02 wt.%.

Η συγκέντρωση του στοιχειακού S κυμαίνεται στα οξειδωμένα δείγματα τελμάτων από 1,79 έως 3,53 wt.%, ενώ ο P από 0,01 έως 0,03 wt.%.

Ο Pb εντοπίζεται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις απ' ότι στα μη οξειδωμένα δείγματα, από 3846 έως 8802 ppm, ενώ ο Zn παρουσιάζει τιμές από 709 έως πάνω από 10.000 ppm.

Το As εντοπίζεται και στα οξειδωμένα δείγματα όπου η περιεκτικότητά τους σε αυτό κυμαίνεται από 9684 έως πάνω από 10.000 ppm και ταυτίζεται επίσης με την παρουσία του αρσενοπυρίτη.

Ο Cu κυμαίνεται από 175 έως 665 ppm, το Sb από 194 έως 427 ppm, ενώ το Cd εντοπίζεται από 3 έως 48 ppm. Το Ni κυμαίνεται από 2 έως 11 ppm ενώ το Cr από 2 έως 10 ppm. Το Sr παρουσιάζει τιμές από 18 έως 96 ppm, το Ba από 52 έως 103 ppm, το V αναλύθηκε στα 14 ppm ενώ το Mo στα 5 ppm.

Επίσης στα οξειδωμένα δείγματα το Tl αναλύθηκε έως 5 ppm, το W έως 4 ppm, ενώ το La αναλύθηκε στα 4 ppm. Τα στοιχεία Sc, Ga, Hg, Th, B, Bi και Co βρίσκονται κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας των μεθόδων.

Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων των πολύτιμων μετάλλων, ο Au εντοπίστηκε στα οξειδωμένα δείγματα που αναλύθηκαν έως 3 ppm, ενώ ο Ag από 10 έως 20 ppm.

13. Συζήτηση επί των ορυκτολογικών και γεωχημικών δεδομένων

Η ορυκτολογική σύσταση των μεταλλευτικών υπολειμμάτων από τον εμπλουτισμό και επεξεργασία μιας μεταλλοφορίας, σύμφωνα με τον Lottermoser (2010), σχετίζεται άμεσα με την ορυκτολογική σύσταση και τα γεωχημικά χαρακτηριστικά των ορυκτών πόρων που υφίστανται κατεργασία, τον τεχνολογικό τύπο της κατεργασίας, το μέγεθος των κόκκων του επεξεργασμένου υλικού και τη φύση των χημικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται κατά την κατεργασία. Σύμφωνα με τον Jambor (1994) τα ορυκτά που προέρχονται από τη μεταλλοφορία, που είναι είτε υπογενής είτε υπεργενής, καθώς και από τους σχηματισμούς που τη φιλοξενούν, αποκαλούνται

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

«πρωτογενή», ενώ αυτά που σχηματίζονται εντός των αποθέσεων τελμάτων ως προϊόντα οξείδωσης αποκαλούνται «δευτερογενή».

Τα δευτερογενή ορυκτά στα τέλματα αποτελούν προϊόντα οξείδωσης των πρωτογενών ορυκτών, συνήθως είναι οξείδια-υδροξείδια, θειικά άλατα, αλλά και δευτερογενή ανθρακικά ορυκτά, σουλφίδια, πυριτικά ή οξείδια (Alpers et al. 1994, Lottermoser 2010, Jamieson 2011). Επιπλέον, σχηματίζονται περιμετρικά των κόκκων των πρωτογενών ορυκτών ή εντοπίζονται ως φτωχά κρυσταλλωμένες κρούστες. Στις επιφάνειες των αποθέσεων τελμάτων συχνά σχηματίζονται επανθίσματα θειικών αλάτων που ανήκουν επίσης στην κατηγορία των δευτερογενών ορυκτών των τελμάτων. Ο Nordstrom (2011) αναφέρει πως ο σχηματισμός τους σχετίζεται με την αποξήρανση των αποθέσεων η οποία συνδέεται με τη θερμότητα από την ισχυρά εξώθερμη οξείδωση του σιδηροπυρίτη. Παραδείγματα τέτοιων ορυκτών είναι ο μελαντερίτης, ο ροζενίτης, ο ζομολνοκίτης, ο κοπιαπίτης, ο αλοτριχίτης, ορυκτά της ομάδας του εξαϋδρίτη κ.ά.

Συνεπώς, εφόσον στην παλαιά λίμνη τέλματος της Ολυμπιάδας αποβάλλονταν τα στείρα μεταλλευτικά υπολείμματα που προέρχονταν αποκλειστικά από το τοπικό εργοστάσιο εμπλουτισμού η ορυκτολογική σύσταση των τελμάτων ήταν αναμενόμενη και ταυτίζεται με τα ορυκτά των πετρωμάτων που φιλοξενούν το κοίτασμα Pb-Zn-Au-Ag, δηλαδή τα μεταμορφωμένα και κρυσταλλοσχιστώδη της Σερβομακεδονικής Μάζας, στην Ενότητα Κερδυλλίων, καθώς και με τα μεταλλικά και σύνδρομα ορυκτά της ίδιας της μεταλλοφορίας.

Όσον αφορά την ορυκτολογική σύσταση των πετρωμάτων που φιλοξενούν τη μεταλλοφορία Pb-Zn-Au-Ag της Ολυμπιάδας, ο ορίζοντας των Κατώτερων Μαρμάρων χρώματος τεφρού έως λευκού, σύμφωνα με τους Kalogeropoulos et al. (1989a,b) αποτελείται ορυκτολογικά από ασβεστίτη, δολομίτη, ροδοχρωσίτη, χαλαζία, χλωρίτη, τρεμολίτη, φλογοπίτη, διοψίδιο, ακτινόλιθο, κλινόχλωρο, σκαπόλιθο και γραφίτη. Ο βιοτιτικός γνεύσιος, που βρίσκεται σε επαφή με τα Κατώτερα Μάρμαρα, αποτελείται ορυκτολογικά σύμφωνα με τους Kalogeropoulos et al. (1989b) από πλαγιόκλαστα, χαλαζία, βιοτίτη, γρανάτη, μικροκλινή, επίδοτο, τιτανίτη, απατίτη και ζιρκόνιο.

Η ορυκτολογική σύσταση της μεταλλοφορίας της Ολυμπιάδας, σύμφωνα με τους Nicolaou (1964), Nicolaou and Kokonis (1980), Kalogeropoulos and Economou (1987) και Kalogeropoulos et al. (1989b), αποτελείται κυρίως από σιδηροπυρίτη, σφαλερίτη, γαληνίτη και αρσενοπυρίτη, ενώ τα δευτερεύοντα ορυκτά είναι χαλκοπυρίτης, τετραεδρίτης, βουλανζερίτης, βουρνονίτης, μαγνητοπυρίτης, μαρκασίτης, γεωχρονίτης, εναργίτης, γραφίτης και αυτοφυής χρυσός.

Οι αποθέσεις τελμάτων στην Ολυμπιάδα, όπως προέκυψε από τη παρούσα μελέτη, περιέχουν κυρίως τα πρωτογενή σύνδρομα ορυκτά από τα πετρώματα που φιλοξενούν τη

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

μεταλλοφορία Pb-Zn-Au-Ag της Ολυμπιάδας, δηλαδή τον ορίζοντα Κατώτερων Μαρμάρων, αλλά και από αυτά με οποία έρχονται σε επαφή, δηλαδή τον υπερκείμενο βιοτιτικό γνεύσιο. Επιπλέον όμως εντοπίστηκαν και σουλφίδια που προέρχονται από τη πρωτογενή μεταλλοφορία και πρόκειται για τα υπολείμματα του εμπλουτισμού από το εργοστάσιο της Ολυμπιάδας, τη περίοδο της λειτουργίας του, η οποία σύμφωνα με τους Παπαγρηγορίου κ.ά. (2010) και Forward et al. (2011) ήταν από το 1976 έως το 1995, ενώ σχηματίζονται και δευτερογενή ορυκτά είτε στην επιφάνεια των τελμάτων ως επανθίσματα θειικών αλάτων, είτε περιμετρικά των κόκκων από εξαλλοίωση.

Όπως προέκυψε από την ορυκτολογική μελέτη των δειγμάτων που προέρχονται από τις παλαιές αποθέσεις τελμάτων Ολυμπιάδας, αυτά μπορούν να χωριστούν σε δύο ομάδες ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε ορυκτά που αποτελούν προϊόντα οξείδωσης των σιδηρούχων σουλφιδίων, δηλαδή στις ομάδες μη οξειδωμένων και οξειδωμένων δειγμάτων. Τα μη οξειδωμένα δείγματα έχουν από φωτεινό τεφρό έως τεφρό και σκούρο τεφρό χρώμα, ενώ τα οξειδωμένα δείγματα έχουν χρώμα από καστανό έως κίτρινο. Η ορυκτολογική σύσταση των αποθέσεων των τελμάτων τόσο για τα μη οξειδωμένα όσο και για τα οξειδωμένα υλικά δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφοροποιήσεις στις διαφορετικές θέσεις δειγματοληψίας, ενώ επίσης δεν διακρίνεται κάποιου είδους μεταβολή της ορυκτολογικής σύστασης ως προς το βάθος.

Με βάση τα δεδομένα από τα περιθλασιογράμματα ακτίνων Χ (XRD) και τον εκατοστιαίο ημιποσοτικό προσδιορισμό που υπολογίστηκε με βάση αυτά, με τη μέθοδο Klug and Alexander (1974) τα μη οξειδωμένα δείγματα αποτελούνται από χαλαζία (24 έως 44 wt.%), αστρίους, κυρίως αλβίτη (έως 11 wt.%) και μικροκλινή (έως 10 wt.%), καολίνη (έως 2 wt.%), τρεμολίτη (ίχνη), μαρμαρυγίες, κυρίως μοσχοβίτη (2 έως 10 wt.%) και βιοτίτη (5 έως 9 wt.%), ασβεστίτη (3 έως 23 wt.%), δολομίτη (6 έως 17 wt.%), ροδοχρωσίτη (7 έως 25 wt.%), σιδηροπυρίτη (2 έως 9 wt.%), αρσενοπυρίτη (έως 4 wt.%), σφαλερίτη (έως 2 wt.%) και γύψο (2 έως 5 wt.%).

Στα οξειδωμένα δείγματα από τις αποθέσεις τελμάτων που μελετήθηκαν, η ορυκτολογία μεταβάλλεται και σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ακτινογραφικής μελέτης (XRD) και του εκατοστιαίου ημιποσοτικού προσδιορισμού αυτά αποτελούνται από χαλαζία (17 έως 41 wt.%), αστρίους, κυρίως αλβίτη (2 έως 10 wt.%), καολίνη (έως 5 wt.%), μαρμαρυγίες, κυρίως βιοτίτη (έως 10 wt.%), ασβεστίτη (2 έως 14 wt.%), δολομίτη (έως 9 wt.%), ροδοχρωσίτη (έως 8 wt.%), σιδηροπυρίτη (4 έως 7 wt.%), αρσενοπυρίτη (έως 2 wt.%), γύψο (16 έως 18 wt.%) και γιαροσίτη (10 έως 18 wt.%).

Με τη χρήση μεταλλογραφικού μικροσκοπίου ανακλώμενου φωτός και με βάση τις μικροαναλύσεις (SEM-EDS) που πραγματοποιήθηκαν, εντοπίστηκαν στα μη οξειδωμένα δείγματα τα ορυκτά χαλκοπυρίτης, γαληνίτης, γκαιτίτης, μαγνητίτης, αιματίτης, καθώς και

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ορυκτά του Mn που αποτελούνται κυρίως από ενσουτίτη. Επιπλέον εντοπίστηκαν σε ίχνη εγκλείσματα ορυκτών φάσεων Cu και Sn στον σιδηροπυρίτη, ορυκτές φάσεις οξειδίων-υδροξειδίων του Fe και As (ως προϊόντα οξείδωσης του αρσενοπυρίτη), εγκλείσματα ορυκτών φάσεων του Pb και Sb στον σφαλερίτη, ορυκτές φάσεις ανθρακικών ενώσεων του Pb και ορυκτές φάσεις Pb και As (ως προϊόντα αντικατάστασης του γαληνίτη) καθώς και ορυκτές φάσεις οξειδίων-υδροξειδίων του Mn πλούσιες σε Zn και Pb (προϊόντα αντικατάστασης του ενσουτίτη) όπου σε ορισμένες περιπτώσεις είναι πλούσιες σε Fe, Sb και As έπειτα από τη δέσμευση των στοιχείων περιμετρικά των κόκκων των οξειδίων-υδροξειδίων Mn.

Σύμφωνα με τον Ramdohr (1980) ο γκαιτίτης αποτελεί προϊόν οξείδωσης όλων των σιδηρούχων ορυκτών, ενώ οι Norlund et. al (2010) αναφέρουν πως ο γιαροσίτης αποτελεί στα περιβάλλοντα όξινης απορροής δευτερογενές ορυκτό οξείδωσης που συνδέεται με την οξείδωση του θείου και του σιδήρου, με προέλευση ορυκτά όπως ο σιδηροπυρίτης, στις αποθέσεις των μεταλλευτικών υπολειμμάτων. Επιπλέον οι Bigham et al. (1992) και Schwertmann et al. (1995) αναφέρουν πως ο γιαροσίτης σχηματίζεται σε πιο όξινα περιβάλλοντα (pH = 1,5 - 3, $[SO_4]$ > 3000 mg/l), ενώ ο γκαιτίτης σε περιβάλλοντα κάτω από pH = 6 και με $[SO_4]$ > 1000 mg/l, ενώ συμπληρώνουν πως ενδιάμεσα (pH = 3 - 4, $[SO_4]$ = 1000 - 3000 mg/l) συνήθως σχηματίζεται ο σβερτμαντίτης [μεταξύ $Fe_8O_8(OH)_6SO_4$ και $Fe_{16}O_{16}(OH)_{10}(SO_4)_3$]. Ο Dold (2005) αναφέρει πως τα ορυκτά θειικά άλατα του σιδήρου όπως ο γιαροσίτης είναι μετασταθή (meta-stable) σε σχέση με τα πιο σταθερά οξείδια-υδροξείδια όπως ο γκαιτίτης και πως κατά τη μετατροπή τους απελευθερώνουν θείο, όπως φαίνεται στην αντίδραση μετατροπής του γιαροσίτη σε γκαιτίτη:

$$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6 \rightarrow 3FeO(OH) + K^+ + 2SO_4^{2-} + 3H^+$$

Ο αρσενοπυρίτης σύμφωνα με τους Mok and Wai (1994) οξειδώνεται σε χαμηλότερο βαθμό από το οξυγόνο, απ' ότι ο σιδηροπυρίτης, ενώ αν ο Fe^{3+} είναι το οξειδωτικό μέσο, τότε ο ρυθμός οξείδωσης είναι παρόμοιος.

Στα δείγματα που μελετήθηκαν ο σιδηροπυρίτης, ο οποίος έχει συχνά κατακλαστική υφή, μετατρέπεται σε γκαιτίτη από την περιφέρεια προς το κέντρο και μέσα στις διακλάσεις, κυρίως όμως στις θέσεις με χαμηλότερο pH, καθώς στα φρέσκα - μη οξειδωμένα δείγματα οι εμφανίσεις γκαιτίτη είναι περιορισμένες. Επιπλέον, στις οξειδωμένες επιφάνειες με pH = 3 ο σιδηροπυρίτης φαίνεται πως μετατρέπεται σε γιαροσίτη, ο οποίος σε αυτά τα δείγματα παρουσιάζει σημαντικές συγκεντρώσεις, ενώ στη συνέχεια ο γιαροσίτης φαίνεται από τα ιστολογικά χαρακτηριστικά των κόκκων που παρατηρήθηκαν πως συνυπάρχει με γκαιτίτη.

Αντίθετα δεν παρατηρήθηκαν σημαντικά φαινόμενα οξείδωσης του αρσενοπυρίτη παρά μόνο σε ελάχιστους κόκκους όπου περιμετρικά εντοπίστηκαν οξείδια του Fe και As ως προϊόντα αντικατάστασης του αρσενοπυρίτη και συνδέονται πιθανώς με το ορυκτό σκοροδίτης.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Ο σφαλερίτης δεν παρουσιάζει φαινόμενα οξείδωσης στα δείγματα που μελετήθηκαν, παρόλα αυτά περιέχει ποσότητες Fe, όπως αντίστοιχα εντόπισαν και οι Kalogeropoulos and Economou (1987) (2,63 Fe wt.% στα περιθώρια και 9,88 Fe wt.% στο κέντρο) σε δείγματα σφαλερίτη από την Ολυμπιάδα. Οι Walder and Schuster (1998) και ο Dold (2005) αναφέρουν πως ο Fe αντικαθιστά τον Zn στο σφαλερίτη και πως μπορεί στα όξινα περιβάλλοντα να παράγει οξύ (acid generator) όπως ο μαγνητοπυρίτης, από την υδρόλυση του Fe^{3+}.

Όσον αφορά τον γαληνίτη, στα δείγματα που μελετήθηκαν εντοπίστηκε σε ελάχιστες ποσότητες και τα φαινόμενα μετατροπής του σε άλλα ορυκτά δεν ήταν σαφή. Παρόλα αυτά εντοπίστηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο μετατροπή του γαληνίτη σε μια ορυκτή φάση ανθρακικών ενώσεων του Pb καθώς και σε μια ορυκτή φάση Pb και As. Οι Bostick et al. (2003) οι οποίοι περιγράφουν τους μηχανισμούς δέσμευσης του As από το γαληνίτη, αναφέρουν πως το As^{3+} (arsenite, As(III)) δεσμεύεται στο γαληνίτη σε pH > ~5.

Όσον αφορά τους αστρίους, ο Dold (2005) αναφέρει πως η οξείδωση των αστρίων επηρεάζεται κυρίως από το pH και τη συγκέντρωση Si, Na, K και Ca, ενώ κατά τον ίδιο η μετατροπή των K-αστρίων σε καολίνη μπορεί να εκφραστεί με τον τύπο:

$$2KAlSiO_3O_8 + 9H_2O + 2H^+ \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2K^+ + 4H_4SiO_4$$

Η διαλυτοποίηση των αστρίων σύμφωνα με τον Dold (2005) αυξάνεται όσο αυτοί αλληλεπιδρούν με τα πρωτόνια υδρογόνου ή όταν η απομάκρυνση K ή Si είναι ταχεία. Αντίθετα σε υψηλές τιμές pH και υψηλές συγκεντρώσεις K οι άστριοι μετατρέπονται θεωρητικά σε σερικίτη αντί για καολίνη. Τα πλαγιόκλαστα οξειδώνονται κατά τον ίδιο τρόπο όπως οι K-άστριοι και απελευθερώνουν Na και / ή Ca, ενώ σε χαμηλές τιμές pH τα πλαγιόκλαστα μετατρέπονται επίσης σε καολίνη και σε υψηλές τιμές σε σμεκτίτη.

Η οξείδωση των αστρίων και των πλαγιοκλάστων δικαιολογεί την πηγή του Kγια το σχηματισμό του γιαροσίτη [$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$] που εντοπίστηκε στα οξειδωμένα δείγματα στο τέλμα Ολυμπιάδας. Παράλληλα, ο καολίνης στα ίδια οξειδωμένα δείγματα παρουσιάζει αυξημένη συγκέντρωση έναντι των μη οξειδωμένων, κυρίως λόγω του όξινου περιβάλλοντος και της εξαλλοίωσης των K-αστρίων.

Τα οξείδια-υδροξείδια Mn στα δείγματα που μελετήθηκαν εντοπίστηκαν κυρίως στα φρέσκα – μη οξειδωμένα δείγματα και προσδιορίστηκαν με βάση τα χημικά και οπτικά τους χαρακτηριστικά όπως προσδιορίστηκαν με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM-EDS) και μεταλλογραφικού μικροσκοπίου ανακλώμενου φωτός, καθώς δεν εντοπίστηκαν οι ορυκτές τους φάσεις στη περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD). Η κυρίαρχη φάση των οξειδίων-υδροξειδίων του Mn προσδιορίστηκε ως ενσουτίτης, ο οποίος φαίνεται πως αντικαθιστά τα

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ανθρακικά μαγγανιούχα ορυκτά όπως ο ροδοχρωσίτης ενώ εντοπίστηκαν και ορυκτές φάσεις οξειδίων-υδροξειδίων του Mn πλούσιες σε Zn και Pb οι οποίες φαίνεται πως αντικαθιστούν τον ενσουτίτη. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα χυτόνια (coatings) που σχηματίζονται περιμετρικά των κόκκων οξειδίων-υδοξειδίων Mn και είναι εμπλουτισμένα σε Zn, Pb, Fe, Sb και As. Τα στρώματα αυτά φαίνεται πως αποτελούν την ορυκτή φάση των πλούσιων σε Zn και Pb οξειδίων-υδροξειδίων Mn που αναφέρθηκαν, έπειτα από διαδικασίες δέσμευσης των ιόντων Zn, Pb, Fe, Sb και As, παρά μια ξεχωριστή ορυκτή φάση. Πιθανώς δημιουργήθηκαν εντός της λίμνης τέλματος, ή κατά την παραμονή των αποθέσεων στο χώρο, καθώς οι περιμετρικές στρώσεις δεν φαίνονται σε κανέναν κόκκο να διακόπτονται, άρα σχηματίστηκαν μετά τη θραύση και λειοτρίβηση.

Όσον αφορά την κινητικότητα και δέσμευση των ελεύθερων μεταλλικών ιόντων οι Parks (1990) και Dold (2005) αναφέρουν πως εξαρτώνται από το pH, το Eh καθώς και από το επιφανειακό φορτίο των προσροφητικών μέσων, το οποίο επίσης εξαρτάται από το pH. Οι ίδιοι αναφέρουν πως τα υδροξείδια και τα αργιλικά ορυκτά, τα οποία εντοπίζονται και στις αποθέσεις τελμάτων της περιοχής μελέτης, χαρακτηρίζονται από το μικρό μέγεθος κόκκων και την μεγάλη ειδική επιφάνεια που σε συνδιασμό με το επιφανειακό τους φορτίο (net) λειτουργούν αποτελεσματικά ως προσροφητικά μέσα. Ο Nicholson (1992) αναφέρει πως σε υψηλές τιμές pH τα οξείδια Mn παρουσιάζουν αρνητικό επιφανειακό φορτίο και παρουσιάζουν ισχυρή δεσμευτική ικανότητα σε κατιόντα, ενώ σύμφωνα με τους Crerar et. al (1980) η δεσμευτική τους ικανότητα αυξάνεται με την αύξηση του pH.

Συχνά στην επιφάνεια των αποθέσεων τελμάτων στην Ολυμπιάδα εντοπίζονται δευτερογενή ορυκτά ως επανθίσματα θειικών αλάτων, έχουν λευκό χρώμα ενώ η μορφή τους είναι κυρίως βοτρυοειδής. Όπως προέκυψε από την ακτινογραφική (XRD) μελέτη των δειγμάτων που αναλύθηκαν, αποτελούνται κατά κύριο λόγο από ορυκτά της ομάδας του εξαϋδρίτη. Συγκεκριμένα, οι κύριες κορυφές από τα λευκά βοτρυοειδή συσσωματώματα που απομονώθηκαν και αναλύθηκαν ταυτίζονται σημαντικά με το ορυκτό θειικό άλας του Fe, σιδηροεξαϋδρίτη, ενώ και οι μικροαναλύσεις (SEM-EDS) που πραγματοποιήθηκαν έδειξαν ότι περιέχουν σημαντικές ποσότητες FeO. Από τον εκατοστιαίο ημιποσοτικό προσδιορισμό, με βάση τα περιθλασιογράμματα ακτίνων Χ (XRD) προέκυψε πως τα λευκά βοτρυοειδή επανθίσματα αποτελούνται κατά 67 wt.% από σιδηροεξαϋδρίτη και 4 wt.% γύψο, ενώ κάτω από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και με βάση τις μικροαναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν (SEM-EDS) εντοπίστηκαν επιπλέον τα ορυκτά εξαϋδρίτης, που είναι ένυδρο θειικό άλας του Mg και αλοτριχίτης. Η πηγή των στοιχείων που συμμετέχουν στο κρυσταλλικό τους πλέγμα φαίνεται πως είναι από τα ανθρακικά ορυκτά τα οποία με τη διαλυτοποίησή τους απελευθερώνουν

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

αλκαλικές γαίες όπως Ca και Mg, αλλά και από τα ελεύθερα ιόντα Fe^{2+} που προέρχονται από την οξείδωση των σιδηρούχων ορυκτών.

Στο Σχ. 13.1 παρουσιάζεται γραφικά η εκατοστιαία ημιποσοτική κατανομή των ορυκτών σε κάθε δείγμα από τις αποθέσεις που μελετήθηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD), ενώ στο Σχ. 13.2 παρουσιάζονται τα ίδια αποτελέσματα ομαδοποιημένα στις κατηγορίες σύνδρομων, σουλφιδίων και θειικών αλάτων.

Συμπερασματικά παρουσιάζονται στον Πίνακα 13 η ορυκτολογική σύσταση των τελμάτων Ολυμπιάδας χωρισμένη στις υποομάδες των πρωτογενών και δευτερογενών ορυκτών.

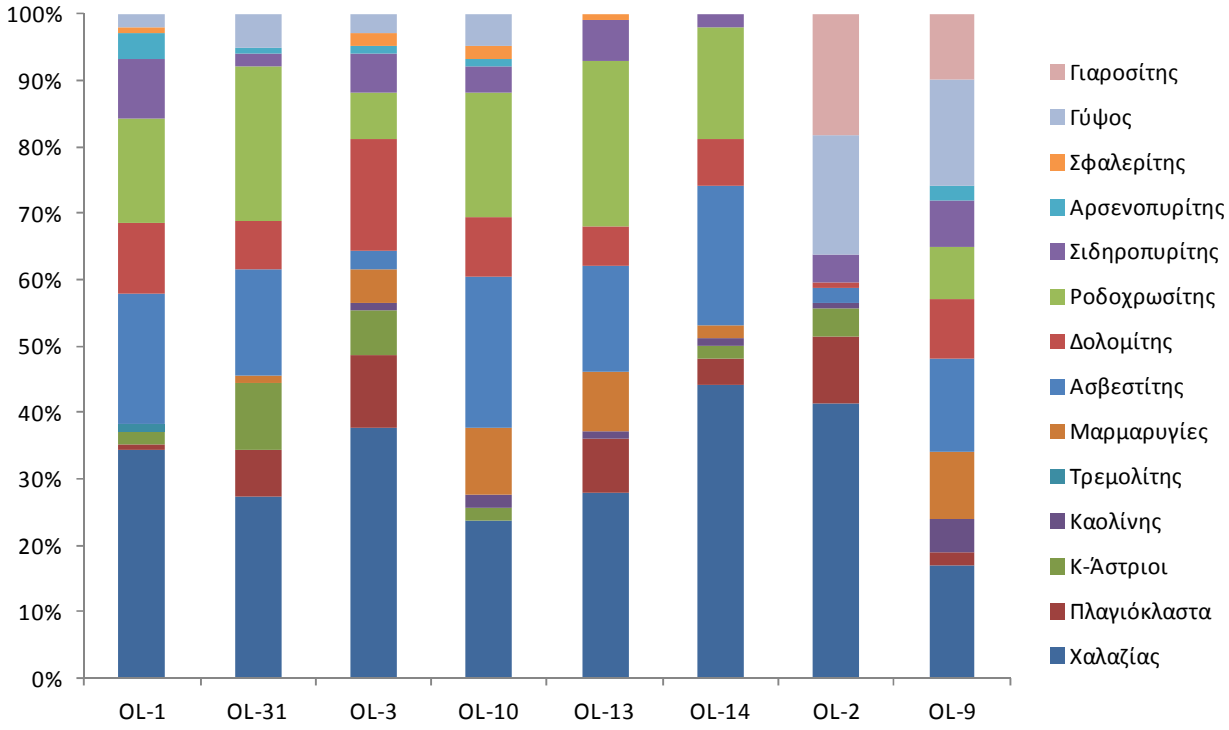
Οι Nielson and Peterson (1978) αναφέρουν πως η παρουσία σουλφιδίων εντός των μεταλλευτικών υπολειμμάτων συνδέεται με φαινόμενα οξείδωσης και δημιουργίας όξινου περιβάλλοντος (acidification). Σύμφωνα με τους ίδιους σε θέσεις που παρακολουθούσαν παρατήρησαν πως τα οξειδωμένα σημεία στην αρχή είχαν μέγεθος και σχήμα «κουταλιού σούπας» στην επιφάνεια των μεταλλευτικών υπολειμμάτων, μετά από δύο εβδομάδες εξαπλώθηκαν κατά 50 cm, μετά από ένα χρόνο η οξειδωμένη επιφάνεια καταλάμβανε μια έκταση 20 m^2, ενώ μετά από δύο χρόνια τα σημεία αυτά ενωποιημένα κάλυψαν όλο το χώρο των μεταλλευτικών υπολειμμάτων.

Το ίδιο φαίνεται πως συμβαίνει και στις παλαιές αποθέσεις τελμάτων Ολυμπιάδας, όμως τα σημεία - κυλίδες με οξειδωμένο υλικό στο χώρο απόθεσης είναι περιορισμένα και καταλαμβάνουν επίσης περιορισμένες εκτάσεις όπως προέκυψε από υπαίθρια παρατήρηση και από τις δορυφορικές εικόνες. Οι οξειδωμένες επιφάνειες που βρίσκονται στο βορειοδυτικό τμήμα των αποθέσεων οφείλονται στην εκεί τοποθέτηση των συμπυκνωμάτων σιδηροπυρίτη / αρσενοπυρίτη, πρωτού απομακρυνθούν, τα οποία τοπικά δημιούργησαν ένα πιο όξινο περιβάλλον και δεν σχετίζονται με τη μέση περιεκτικότητα των φρέσκων (μη οξειδωμένων) τελμάτων σε σουλφίδια.

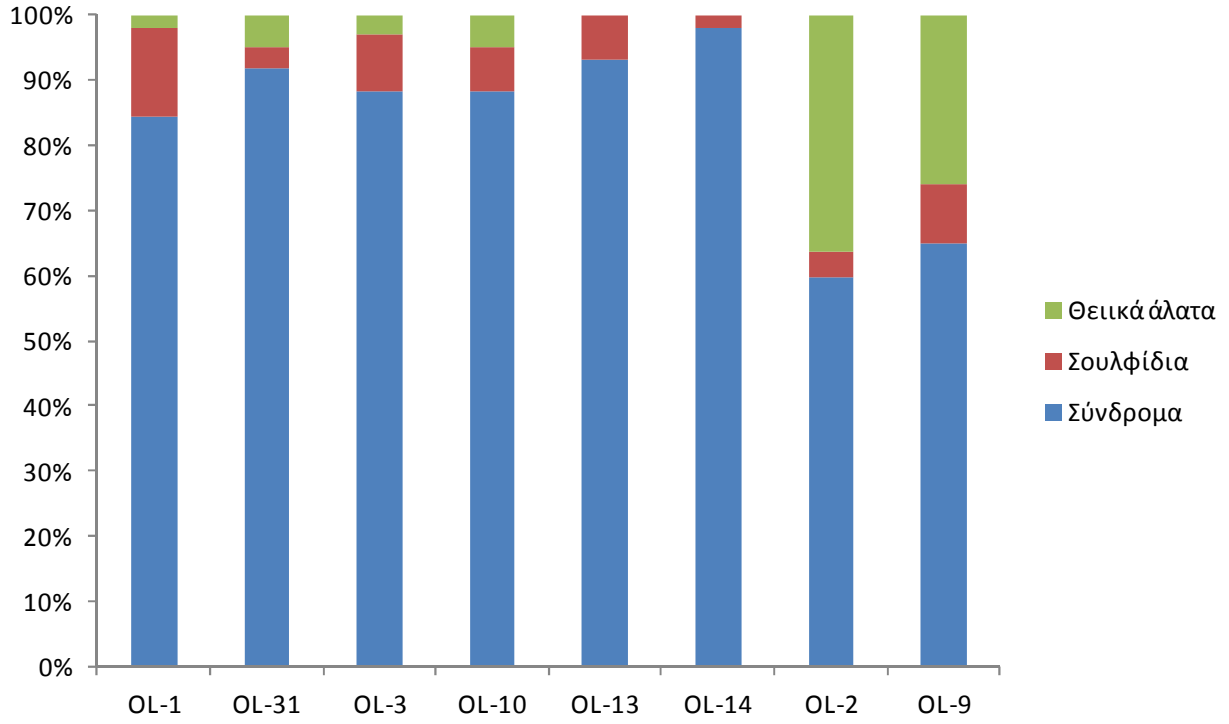
Οι Nielson and Peterson (1978) αναφέρουν πως η χημική σύσταση των τελμάτων σχετίζεται με τα πρωτογενή ορυκτά που περιέχουν και συχνά οι μεταβολές είναι γρήγορες. Οι περισσότερες αποθέσεις τελμάτων σύμφωνα με τους ίδιους έχουν pH από 7 έως 10, ενώ σε θέσεις με αυξημένη συγκέντρωση σουλφιδίων, κυρίως σιδηροπυρίτη, η κύρια οξειδωτική φάση είναι η οξείδωση του S η οποία μπορεί να προκαλέσει ελάττωση του pH σε επίπεδα τιμών έως 1,7. Σύμφωνα με τον Dold (2005) η οξείδωση του S από τον σιδηροπυρίτη μπορεί να εκφραστεί με τον τύπο:

$$FeS_2 + 7/2O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+$$

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Σχήμα 13.1 Γραφική απεικόνιση του εκατοστιαίου κατά βάρος ημιποσοτικού προσδιορισμού των δειγμάτων που μελετήθηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD). Μη οξειδωμένα δείγματα: OL-1, OL-31, OL-3, OL-10, OL-13, OL-14. Οξειδωμένα δείγματα: OL-2, OL-9.



Σχήμα 13.2 Γραφική απεικόνιση του εκατοστιαίου κατά βάρος ημιποσοτικού προσδιορισμού των δειγμάτων που μελετήθηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD), με βάση τις κατηγορίες των σύνδρομων ορυκτών, των σουλφιδίων και των θεϊκών αλάτων. Μη οξειδωμένα δείγματα: OL-1, OL-31, OL-3, OL-10, OL-13, OL-14. Οξειδωμένα δείγματα: OL-2, OL-9.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Πίνακας 13. Ορυκτολογική σύσταση των τελμάτων Ολυμπιάδας.

	Ιδεατός τύπος[1]	Υπολογισμένος τύπος
Πρωτογενή		
Αιματίτης	Fe_2O_3	
Αλβίτης	$(Na,Ca)(Si,Al)_4O_8$	
Αρσενοπυρίτης	FeAsS	$Fe_{1,09}As_{0,82}S_{1,10}$
Ασβεστίτης	$CaCO_3$	
Βιοτίτης	$K(Fe,Mg)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	
Γαληνίτης	PbS	$Pb_{0,97}S_{1,03}$
Δολομίτης	$CaMg(CO_3)_2$	
Ενσουτίτης	$Mn^{4+}_{1-x}Mn^{2+}_x O_{2-2x}(OH)_{2x}$ (x=0,06-0,07)	
Μαγνητίτης	$Fe^{2+}Fe^{3+}O_4$	
Μικροκλινής	$KAlSi_3O_8$	
Μοσχοβίτης	$(K,Na)Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$	
Ροδοχρωσίτης	$MnCO_3$	
Σιδηροπυρίτης	FeS_2	$Fe_{1,01}S_{1,99}$
Σφαλερίτης	ZnS	$(Zn_{0,85}Fe_{0,14})_{\Sigma=0,99}S_{1,01}$
Τρεμολίτης	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$	
Χαλαζίας	SiO_2	
Χαλκοπυρίτης	$CuFeS_2$	$Cu_{0,99}Fe_{0,98}S_{2,03}$
Δευτερογενή		
Αλοτριχίτης	$Fe^{2+}Al_2(SO_4)_4 \bullet 22H_2O$	
Γιαροσίτης	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	
Γκαιτίτης	$Fe^{3+}O(OH)$	
Γύψος	$CaSO_4.2H_2O$	
Εξαϋδρίτης	$MgSO_4.6H_2O$	
Καολίνης	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	
Σιδηροεξαϋδρίτης	$Fe^{+2}SO_4.6H_2O$	

[1] Ο χημικός τύπος προέρχεται από τα ορυκτά που αναφέρονται στις καρτέλες (PDF) της JSPDS και ταυτοποιήθηκαν με αυτά που μελετήθηκαν

Έτσι σχηματίζονται αυτές οι οξειδωμένες ζώνες ή επιφάνειες οι οποίες είναι κυρίως στα επιφανειακά τμήματα, όπου με τη πάροδο του χρόνου μπορεί να επεκταθούν και προς τα βαθύτερα σημεία.

Όσον αφορά το pH στα δείγματα που μελετήθηκαν από τις αποθέσεις τελμάτων, όπως προέκυψε από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακά σε αιώρημα απιονισμένου νερού, οι τιμές για τα μη οξειδωμένα δείγματα δεν παρουσιάζουν σημαντικές αποκλίσεις και κυμαίνονται από 7,5 έως 8,1 με μέσο όρο 7,9 ±0,2, ενώ αισθητά χαμηλότερες είναι οι τιμές στα οξειδωμένα δείγματα όπου η μέτρηση στο δείγμα με κωδικό OL-2 έδειξε τιμή pH = 3. Από τις μετρήσεις των δειγμάτων από την επιφάνεια έως το βάθος των 2 m στο σημείο της εγκάρσιας τομής OLCS-1 δεν παρατηρείται μεταβολή του pH ως προς το βάθος.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Οι χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε μη οξειδωμένα ολικά δείγματα επιβεβαιώνουν την ορυκτολογική σύσταση των τελμάτων, καθώς παρουσιάζουν αυξημένες σχετικά τιμές σε Ca (2,78 έως 11,97 wt.%), Fe (1,19 έως 7,43 wt.%), Mn (>1 wt.%) και Mg (0,70 έως 1,67 wt.%). Η παρουσία Ca και Mg οφείλεται στην υψηλή συμμετοχή ασβεστίτη και δολομίτη στα τέλματα, ενώ το Mn φαίνεται πως συμμετέχει τόσο στον ροδοχρωσίτη όσο και στα οξείδια-υδροξείδια του Mn που εντοπίστηκαν. Ο Fe αποτελεί συστατικό του σιδηροπυρίτη, του αρσενοπυρίτη και του χαλκοπυρίτη, από τα σουλφίδια που εντοπίστηκαν, ενώ συμμετέχει και υπό τη μορφή οξειδίων και υδροξειδίων, όπως στον γκαιτίτη, τον μαγνητίτη και τον αιματίτη. Ο Pb (1318 έως 6230 ppm) και ο Zn (1394 έως 7733 ppm) εντοπίστηκαν σε χαμηλές σχετικά συγκεντρώσεις και έτσι δικαιολογείται η χαμηλή περιεκτικότητα των τελμάτων σε γαληνίτη και σφαλερίτη. Το As εντοπίστηκε σε ένα ποσοστό έως πάνω από 10.000 ppm και φαίνεται πως στις αποθέσεις τελμάτων της Ολυμπιάδας προέρχεται κυρίως από τον αρσενοπυρίτη καθώς στα μόνα δείγματα που η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD) δεν εντόπισε τη φάση του αρσενοπυρίτη, αυτά με κωδικό OL-13 και OL-14 ήταν εκείνα με τις χαμηλότερες περιεκτικότητες σε As. Τα στοιχεία Al, K και Na εντοπίζονται σε ποσοστά, από 0,17 έως 0,68 wt.%, 0,08 έως 0,32 wt.% και 0,01 έως 0,04 wt.% αντίστοιχα και η πιο πιθανή προέλευσή τους στα τέλματα είναι από τους άστριους. Η συγκέντρωση του στοιχειακού S κυμαίνεται στα μη οξειδωμένα τέλματα από 0,80 έως 5,28 wt.%, ενώ ο P φθάνει το 0,04 wt.%.

Οι περιεκτικότητες στα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία μετάλλων έχουν ενδιαφέρον για τον Cu ο οποίος κυμαίνεται από 62 έως 398 ppm και φαίνεται πως συνδέεται κυρίως με τον χαλκοπυρίτη και το Sb (147 έως 672 ppm) που στα δείγματα που μελετήθηκαν εντοπίστηκε μόνο σε ορυκτές φάσεις ως εγκλείσματα στον σφαλερίτη. Επιπλέον, εντοπίστηκε Cd σε τιμές από 1 έως 95 ppm, το οποίο σύμφωνα με τον Vlasov (1968) εντοπίζεται κυρίως στο πλέγμα του σφαλερίτη, ενώ και οι Kalogeropoulos and Economou (1987) εντόπισαν Cd στο σφαλερίτη της μεταλλοφορίας Pb-Zn-Au-Ag της Ολυμπιάδας σε ποσοστό 0,26 ±0,05 wt.%.

Σχετικά με τις συγκεντρώσεις σε ιχνοστοιχεία πολύτιμων μετάλλων, ο Au εντοπίστηκε στα μη οξειδωμένα δείγματα που αναλύθηκαν έως 12 ppm, ενώ ο Ag από 4 έως 18 ppm, τιμές οι οποίες συμφωνούν με αυτές που αναφέρουν οι Forward and Francis (2009) και Forward et al. (2011) στα 3,42 ppm Au και 14,25 ppm Ag κατά μέσο όρο στα τέλματα Ολυμπιάδας.

Όσον αφορά τη χημική σύσταση των οξειδωμένων δειγμάτων οι αναλύσεις έδειξαν ότι η περιεκτικότητα σε Ca κυμαίνεται σχεδόν στα ίδια επίπεδα με τα μη οξειδωμένα δείγματα, από 1,87 έως 8,09 wt.%, ενώ και ο Fe έχει τιμές από 5,29 έως 6,46 wt.%. Το Mn εντοπίζεται παρόμοια με τα μη οξειδωμένα δείγματα σε περιεκτικότητες έως πάνω από 1 wt.%, ενώ και το Mg έχει τιμές από 0,14 έως 1,63 wt.%. Τα στοιχεία Al, K και Na εντοπίζονται στα οξειδωμένα δείγματα σε

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ποσοστά, από 0,29 έως 0,33 wt.%, 0,10 έως 0,17 wt.% και κάτω από το άριο ανιχνευσιμότητας αντίστοιχα, ενώ το Ti φθάνει το 0,02 wt.%. Η συγκέντρωση του στοιχειακού S κυμαίνεται στα οξειδωμένα δείγματα τελμάτων από 1,79 έως 3,53 wt.%, ενώ ο P από 0,01 έως 0,03 wt.%. Ο Pb εντοπίζεται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις απ' ότι στα μη οξειδωμένα δείγματα, από 3846 έως 8802 ppm, ενώ ο Zn από 709 έως πάνω από 10.000 ppm. Το As στα οξειδωμένα δείγματα εντοπίζεται σε τιμές που κυμαίνονται από 9684 έως πάνω από 10.000 ppm. Ο Cu έχει τιμές από 175 έως 665 ppm, το Sb από 194 έως 427 ppm, ενώ το Cd από 3 έως 48 ppm.

Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων των πολύτιμων μετάλλων, ο Au εντοπίστηκε στα οξειδωμένα δείγματα που αναλύθηκαν έως 3 ppm, ενώ ο Ag από 10 έως 20 ppm.

Τέλος, όσον αφορά την ορυκτολογική σύσταση των υπέρλεπτων συστατικών των αποθέσεων τελμάτων στην Ολυμπιάδα, στην παρούσα εργασία μελετήθηκε και η ορυκτολογική σύσταση των φρέσκων μη οξειδωμένων τελμάτων στο κοκκομετρικό κλάσμα κάτω από 2 μm, διαχωρίζοντας και μελετώντας ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα. Η εξέταση του κλάσματος αυτού πραγματοποιήθηκε με χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) και με εκατοστιαίο ημιποσοτικό προσδιορισμό και έδειξε ότι αποτελείται κυρίως από γύψο σε περιεκτικότητα 43 wt.% και ροδοχρωσίτη (20 wt.%) ενώ επίσης περιέχονται τα ορυκτά χαλαζίας (8 wt.%), σιδηροπυρίτης (8 wt.%), ασβεστίτης (5 wt.%), δολομίτης (5 wt.%), αρσενοπυρίτης (5 wt.%), καολίνης (4 wt.%) και μοσχοβίτης (2 wt.%). Αποτελείται δηλαδή κατά 87 wt.% περίπου από σύνδρομα - αδρανή συστατικά.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ΣΥΝΟΠΤΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

[1] Οι αποθέσεις των παλαιών τελμάτων στην Ολυμπιάδα Χαλκιδικής με βάση τις κοκκομετρικές αναλύσεις ταξινομούνται ιστολογικά από αμμοϊλυώδη έως ιλυοαμμώδη και σπάνια πηλοαμμώδη και ιλυώδη. Οι κόκκοι στο σύνολό τους έχουν μέγεθος κάτω από 2 mm, ενώ με βάση τις καμπύλες συχνοτήτων και αθροιστικών συχνοτήτων η μέση διάμετρος των κόκκων είναι 30 μm.

[2] Η κοκκομετρική κατανομή των αποθέσεων τελμάτων είναι δυνατόν να συγκριθεί με φυσικά λιμναία περιβάλλοντα, καθώς στα περιθώρια της λίμνης τέλματος εντοπίζονται τα αδρόκοκκα συστατικά, ενώ προς τα εσωτερικά σημεία τα συστατικά είναι κοκκομετρικά πιο λεπτομερή. Η παρουσία αδρόκοκκων – πηλοαμμωδών συστατικών στο κέντρο των αποθέσεων πιθανώς ταυτίζεται με τη λειτουργία σωληνώσεων αποβολής υλικού στο κέντρο της λίμνης, ή οφείλεται στην παρουσία κόκκων ορυκτών με χαμηλότερο ειδικό βάρος, που επέτρεπε τη μεταφορά και απόθεσή τους σε μεγαλύτερες αποστάσεις από τα περιθώρια της λίμνης, όπου βρίσκονταν οι κύριες απολήξεις των σωληνώσεων.

[3] Από τις κοκκομετρικές αναλύσεις δειγμάτων από την επιφάνεια έως το βάθος των 2 m προέκυψε πως η στρωματογραφία των αποθέσεων δεν ακολουθεί κάποια διαβαθμισμένη στρώση, ούτε παρατηρείται ρυθμική απόθεση. Η κοκκομετρική κατανομή των αποθέσεων δεν φαίνεται να μεταβάλλεται ως προς το βάθος, αλλά ακολουθεί τον τυχαίο παράγοντα αποβολής υλικών από το εργοστάσιο εμπλουτισμού.

[4] Από τον υπολογισμό της γραφικής σταθερής απόκλισης, τα δείγματα που μελετήθηκαν χαρακτηρίζονται από πολύ φτωχά έως φτωχά ταξινομημένα και ο βαθμός δεν φαίνεται να μεταβάλλεται ως προς το βάθος.

[5] Οι αποθέσεις τελμάτων Ολυμπιάδας χωρίζονται σε δύο ομάδες με βάση τα ορυκτολογικά και γεωχημικά τους χαρακτηριστικά, στα τεφρά μη οξειδωμένα υλικά που καταλαμβάνουν την κύρια μάζα των αποθέσεων και στα καστανά έως κίτρινα οξειδωμένα υλικά τα οποία είναι περιορισμένης έκτασης.

[6] Η ορυκτολογική σύσταση τόσο των μη οξειδωμένων υλικών όσο και των οξειδωμένων δεν παρουσιάζει διαφοροποιήσεις στις διαφορετικές θέσεις δειγματοληψίας, ούτε ως προς το βάθος.

[7] Το τέλμα Ολυμπιάδας περιέχει τα σύνδρομα ορυκτά της πρωτογενούς μεταλλοφορίας Pb-Zn-Au-Ag της Ολυμπιάδας καθώς και ορυκτά από τα πετρώματα που τη φιλοξενούν, ενώ

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

περιέχει και μικρές ποσότητες σουλφιδίων, θειικών αλάτων και οξειδίων-υδροξειδίων Fe και Mn.

[8] Τα μη οξειδωμένα δείγματα αποτελούνται από χαλαζία (24 έως 44 wt.%), αστρίους, κυρίως αλβίτη (έως 11 wt.%) και μικροκλινή (έως 10 wt.%), καολίνη (έως 2 wt.%), τρεμολίτη (ίχνη), μαρμαρυγίες, κυρίως μοσχοβίτη (2 έως 10 wt.%) και βιοτίτη (5 έως 9 wt.%), ασβεστίτη (3 έως 23 wt.%), δολομίτη (6 έως 17 wt.%), ροδοχρωσίτη (7 έως 25 wt.%), σιδηροπυρίτη (2 έως 9 wt.%), αρσενοπυρίτη (έως 4 wt.%), σφαλερίτη (έως 2 wt.%) και γύψο (2 έως 5 wt.%).

[9] Τα οξειδωμένα δείγματα περιέχουν αυξημένες συγκεντρώσεις γύψου, γιαροσίτη και καολίνη σε σχέση με τα μη οξειδωμένα και χαρακτηρίζονται οξειδωμένα καθώς ο γιαροσίτης που χαρακτηρίζει τα υλικά αποτελεί δευτερογενές ορυκτό, προϊόν οξείδωσης των σιδηρούχων σουλφιδίων. Συγκεκριμένα, τα οξειδωμένα δείγματα αποτελούνται από χαλαζία (17 έως 41 wt.%), αστρίους, κυρίως αλβίτη (2 έως 10 wt.%), καολίνη (έως 5 wt.%), μαρμαρυγίες, κυρίως βιοτίτη (έως 10 wt.%), ασβεστίτη (2 έως 14 wt.%), δολομίτη (έως 9 wt.%), ροδοχρωσίτη (έως 8 wt.%), σιδηροπυρίτη (4 έως 7 wt.%), αρσενοπυρίτη (έως 2 wt.%), γύψο (16 έως 18 wt.%) και γιαροσίτη (10 έως 18 wt.%).

[10] Με τη χρήση μεταλλογραφικού μικροσκοπίου ανακλώμενου φωτός και με βάση τις μικροαναλύσεις (SEM-EDS) που πραγματοποιήθηκαν, εντοπίστηκαν σε χαμηλή περιεκτικότητα στα μη οξειδωμένα δείγματα τα ορυκτά χαλκοπυρίτης, γαληνίτης, γκαιτίτης, μαγνητίτης, αιματίτης, καθώς και ορυκτά του Mn που αποτελούνται κυρίως από ενσουτίτη. Επιπλέον εντοπίστηκαν σε ίχνη εγκλείσματα ορυκτών φάσεων Cu και Sn στον σιδηροπυρίτη, ορυκτές φάσεις οξειδίων-υδροξειδίων του Fe και As (ως προϊόντα οξείδωσης του αρσενοπυρίτη), εγκλείσματα ορυκτών φάσεων του Pb και Sb στον σφαλερίτη, ορυκτές φάσεις ανθρακικών ενώσεων του Pb και ορυκτές φάσεις Pb και As (ως προϊόντα αντικατάστασης του γαληνίτη) καθώς και ορυκτές φάσεις οξειδίων-υδροξειδίων του Mn πλούσιες σε Zn και Pb (προϊόντα αντικατάστασης του ενσουτίτη) όπου σε ορισμένες περιπτώσεις είναι πλούσιες σε Fe, Sb και As έπειτα από τη δέσμευση των στοιχείων περιμετρικά των κόκκων των οξειδίων-υδροξειδίων Mn που οδηγεί στο σχηματισμό χυτονίων (coating) περιμετρικά των κόκκων.

[11] Τα υπέρλεπτα συστατικά του τέλματος με μέγεθος κόκκων < 2 μm αποτελούνται ορυκτολογικά από γύψο (43 wt.%), ροδοχρωσίτη (20 wt.%), χαλαζία (8 wt.%), σιδηροπυρίτη (8 wt.%), ασβεστίτη (5 wt.%), δολομίτη (5 wt.%), αρσενοπυρίτη (5 wt.%),

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

καολίνη (4 wt.%) και μοσχοβίτη (2 wt.%). Περιέχουν δηλαδή κατά 87 wt.% περίπου σύνδρομα – αδρανή ορυκτά.

[12] Τα μη οξειδωμένα δείγματα παρουσιάζουν αλκαλικό pH με Μ.Ο. 7,9 ±0,2, ενώ τα οξειδωμένα δείγματα παρουσιάζουν όξινο pH με τιμή 3. Το pH δεν φαίνεται να μεταβάλλεται με το βάθος, ενώ η τιμή του καθορίζεται κυρίως από την ορυκτολογική σύσταση των υλικών, όπου η οξείδωση των σουλφιδίων συνδέεται με την παραγωγή θειικού οξέος και όξινου περιβάλλοντος, ενώ η παρουσία ανθρακικών ορυκτών φαίνεται πως εξουδετερώνει το pH.

[13] Τα λευκά επανθίσματα που σχηματίζονται στην επιφάνεια των τελμάτων και έχουν βοτρυοειδή μορφή συνίστανται ορυκτολογικά από ένυδρα θειικά άλατα του Ca, Fe και Mg και με βάση τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ και τη μελέτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) αποτελούνται κυρίως από σιδηροεξαϋδρίτη, ενώ περιέχονται και ποσότητες εξαϋδρίτη, αλοτριχίτη και γύψου. Η πηγή των στοιχείων που συμμετέχουν στο κρυσταλλικό τους πλέγμα φαίνεται πως είναι από τα ανθρακικά ορυκτά τα οποία με τη διαλυτοποίησή τους απελευθερώνουν αλκαλικές γαίες όπως Ca και Mg, αλλά και από τα ελεύθερα ιόντα Fe^{2+} που προέρχονται από την οξείδωση των σιδηρούχων ορυκτών.

[14] Οι χημικές αναλύσεις σε ολικά δείγματα τέλματος έδειξαν πως η χημική σύσταση των μη οξειδωμένων και των οξειδωμένων δειγμάτων δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφορές. Κύριο χαρακτηριστικό τους είναι η υψηλή περιεκτικότητα σε Ca, Fe, Mn και Mg. Η παρουσία Ca και Mg οφείλεται στην υψηλή συμμετοχή ασβεστίτη και δολομίτη στο τέλμα, ενώ το Mn φαίνεται πως συμμετέχει τόσο στον ροδοχρωσίτη όσο και στα οξείδια-υδροξείδια του Mn που εντοπίστηκαν. Ο Fe αποτελεί συστατικό του σιδηροπυρίτη, του αρσενοπυρίτη και του χαλκοπυρίτη, από τα σουλφίδια που εντοπίστηκαν, ενώ συμμετέχει και υπό τη μορφή οξειδίων-υδροξειδίων, όπως στον γκαιτίτη, τον μαγνητίτη και τον αιματίτη. Επιπλέον το τέλμα Ολυμπιάδας περιέχει ποσότητες Pb, Zn και As, στοιχεία τα οποία ταυτίζονται με την παρουσία των ορυκτών γαληνίτη, σφαλερίτη και αρσενοπυρίτη κατ' αντιστοιχία.

[15] Όσον αφορά τα ευγενή μέταλλα τα μη οξειδωμένα δείγματα τέλματος περιέχουν Au έως 12 ppm, Ag από 4 έως 18 ppm και Cu από 62 έως 398 ppm. Τα οξειδωμένα δείγματα τέλματος περιέχουν Au έως 3 ppm, Ag από 10 έως 20 ppm και Cu από 175 έως 665 ppm.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ahrens, L. (1952). Use of ionization potentials I. *Geochim. Cosmochim. Acta, 2*, 155-169.

Alpers, C., Blowes, D., Nordstrom, D., & Jambor, J. (1994). Secondary minerals and acid mine-water chemistry. In J. Jambor, & D. Blowes, *Environmental Geochemistry of Mine Wastes* (Vol. 22, pp. 247-270). Mineralogical Association of Canada Short Course.

Anhegger, R. (1943). *Beitraege zur Geschichte des Bergbaus im Osmanischen Reich, I Europaeische Turkei* (Vol. 1). Istanbul.

Anthony, J., Bideaux, R., Bladh, K., & Nichols, M. (2005). *Handbook of Mineralogy.* Chantilly, VA 20151-1110, USA: Mineralogical Society of America.

Belon, P. (1555). *Les observations de plusieurs singularitez et choses memorables trouvées en Grèce, Asie, Judée, Egypte, Arabie et autres pays étrangèrs.* Paris: Antwerp, Chrispher Plantin.

Bigham, J., Schwertmann, U., & Carlson, L. (1992). Mineralogy of precipitates formed by the biogeochemical oxidation of Fe(II) in mine drainage. In H. Skinner, & R. Fitzpatrick, *Biomineralization Processes of Iron and Manganese – Modern and Ancient Environments* (Vol. 21, pp. 219-232). Catena Supplement.

Blott, S., & Pye, K. (2001). GRADISTAT: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*(26), pp. 1237-1248.

Bompaire, J. (1964). *Actes de Xeropotamou.* Paris.

Bostick, B., Fendorf, S., & Manning, B. (2003). Arsenite adsorption on galena (PbS) and sphalerite (ZnS). *Geochemica et Cosmochimica, 67*(5), 895-907.

Bouyoucos, G. (1962). Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. *Agron. J.*(54), pp. 464-465.

Chalkias, S., & Vavelidis, M. (1989). Interpretation of lead-isotope data from Greek Pb-Zn deposits, based on an empirical two-stage model. *Bull. Geol. Soc. Greece, XXIII*(2), pp. 177-193.

Crerar, D., Cormick, R., & Barnes, H. (1980). Geochemistry of manganese An overview. In V. I.M., & G. Grasselly, *Geology and geochemistry of manganese* (Vol. 1, pp. 293-334). Stuttgart: Schweizerbart'sche Verlag.

Davies, O. (1935). *Roman mines in Europe.* Oxford: Oxford University Press.

Day, P. (1965). Particle fractionation and particle-size analysis. In B. e. al., *Methods of soil analysis, Part I. Agronomy* (Vol. 9, pp. 545-567).

Dold, B. (2005). Basic concepts of Environmental Geochemistry of sulfide Mine-Waste. *Mineralogia geoquimica y geomicobiologia para el manejo ambiental de desechos mineros* (p. 35). Lima, Peru: UNESCO, Soc. Econ. Geol.

Echtler, H., Matte, P., & Maluski, H. (1987). Large southwestward ductile thrusting in the alpine Serbo-Macedonian belt. *Terra Cognita, 7*, p. 106.

Eldorado Gold Corporation. (2012). Retrieved 9 2012, from http://www.eldoradogold.com/s/NewsReleases.asp?ReportID=508993.

Folk, R. (1951). A comparison chart for visual percentage estimation. *Journal of Sedimentary Petrology, 21*, 32-33.

Folk, R. (1954). The distrinction between grain size and mineral composition in sedimentary-rock nomenclature. *Journal of Geology*(62), pp. 344-359.

Folk, R. (1974). *Petrology of sedimentary rocks.* Austin, Texas: Hemphil Publishing Company.

Folk, R., & Ward, W. (1957). Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. *Sedimentary Petrology*(27), pp. 3-26.

Förstner, U. (1999). Introduction. In J. Azcue, *Environmental Impact of Mining Activities: Emphasis on Mitigation and Remedial Measures* (pp. 1-3). Heidelberg: Springer.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Forward, P., & Francis, A. (2009). *Technical Report on the Stratoni Project, Pb Zn Ag Deposits, Northern Greece.* European Goldfields Ltd.

Forward, P., Francis, A., & Liddell, N. (2011). *Technical Report on the Olympias Project, Au Pb Zn Ag Deposits, Northern Greece.* European Goldfields Ltd.

Frei, R. (1992). Isotope (Pb, Rb-Sr, S, O, C, U-Pb) geochemical investigations on Tertiary intrusives and related mineralizations in the Serbomacedonian Pb-Zn, Sb + Cu-Mo metallogenetic province in northern Greece. *Ph.D. Thesis, ETH, Zurich*, p. 231.

Friedman, G., & Sanders, J. (1978). *Principles of Sedimentology.* New York: Wiley.

Fyfe, W. (1981). The environmental crisis: Quantifying geosphere interactions. *Science*(213), pp. 105-110.

Fytikas, M. D., Innocenti, F., Manetti, P., Mazzuoli, R., Peccerillo, A., & Villari, L. (1984). Tertiary to Quaternary evolution of volcanism in the Aegean region. In D. J. E., & R. A. F., *The Geological Evolution of the Eastern Mediterranean* (Vol. 17, pp. 687-699). Geol. Soc. London. Spec. Publ.

Gee, G., & Bauder, J. (1986). Particle size analysis. In A. Klute, *Methods of Soil Analysis, Part I, Physical and Mineralogigal Methods.*

Gilg, H. (1993). Geochronological (K-Ar), fluid inclusion and stable isotope (C, H, O) studies of skarn, porphyry copper, and carbonate-hosted Pb-Zn (Ag, Au) replacement deposits in the Kassandra mining district (Eastern Chalkidiki, Greece). *Ph.D. Thesis, ETH, Zurich*.

Gilg, H., & Frei, R. (1994). Chronology of magmatism and mineralization in the Kassandra mining area, Greece: The potential and limitations of dating hydrothermal illites. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 58*(9), pp. 2107-2122.

Google Earth 6.1. (2011). Ανάκτηση Οκτώβριος 2012, από http://www.google.com/earth/index.html

Harre, W., Kockel, F., Kreuzer, H., Lenz, H., Muller, P., & H.W., W. (1968). Uber Rejuvenation im Serbo-Mazedonischen Massiv (Deutung rediometrischen Altersbestimmungen). *23 Int Geol Congr*, (pp. 223-236). Praga.

Himmerkus, F., Reischmann, T., & Kostopoulos, D. (2006). Late Proterozoic and Silurian basement units within the Serbomacedonian massif, northern Greece: the significance of terrane accretion in the Hellenides. In Robertson, & Mountrakis, *Tectonic Development of the Eastern Mediterranean Region* (pp. 35-50). London: Sp. Publ.

Hudson-Edwards, K., Jamieson, H., & Lottermoser, B. (2011). Mine wastes: Past, present, future. *Elements*(7), pp. 375-380.

Jakubick, A., & McKenna, G. (2003). Stabilisation of tailings deposits: international experience. *Mining and the Environment III*, (pp. 1-9). Sudbury, Ontario, Canada.

Jambor, J. (1994). Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. In J. Jambor, & D. Blowes, *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Waste* (Vol. 22, pp. 59-102). Nepean: Mineralogical Association of Canada.

Jambor, J., & Blowes, D. (1998). Theory and application of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine wastes. In L. Cabri, & D. Vaughan, *Modern approaches of Ore and Environmental Mineralogy* (Vol. 27, pp. 367-401). Mineralogical Society of Canada Short Course Volume.

Jambor, J., Dutrizac, J., Groat, L., & Raudsepp, M. (2002). Static tests of neutralization potentials of silicate and aluminosilicate minerals. *Environmental Geology, 43*, 1-17.

Jamieson, H. (2011). Geochemistry and Mineralogy of Solid Mine Waste: Essential Knowledge for Prediction Enironmental Impact. *Elements, 7*, 381-386.

Jamieson, H., Robinson, C., Alpers, C., McCleskey, R., Nordstrom, D., & Peterson, C. (2005). Major and trace element composition of copiapite-group minerals and coexisting water from the Richmond mine, Iron Mountain, California. *Chemical Geology, 215*, 387-405.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Kalogeropoulos, S., & Economou, G. (1987). A study of carbonate sphalerites from the carbonate-hosted Pb-Zn sulphide deposits of the eastern Chalkidiki Peninsula, Northern Greece. *Canadian Mineralogist*(25), pp. 639-646.

Kalogeropoulos, S., Both, R., & Gerouki, F. (1994). A sulfur isotope study of sulphide ore deposits of the E. Chalkidiki peninsula N. Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece, XXX*(1), 481-488.

Kalogeropoulos, S., Chorianopoulos, E., Bitzios, D., & Hellingwerf, R. (1989a). A study of the mineralogical and geochemical changes of the Kerdilia marbles in relation to the Pb-Zn (Au,Ag) sulphide ore deposits. *Unpub. report, I.G.M.E.*, 21.

Kalogeropoulos, S., Economou, G., Gerouki, F., Karamanou, E., Kougoulis, C., & Perlikos, P. (1989c). The mineralogy and geochemistry of the Stratoni granodiorite and its metallogenetic significance. *Bull. Geol. Soc. Greece, 23*(2), pp. 225-243.

Kalogeropoulos, S., Frei, R., Nikolaou, M., & Gerouki, F. (1990). Origin and metallogenetic significance of the Tertiary Stratoni "granodiorite", Chalkidiki N. Greece: Isotopic and chemical evidence. *Bull Geol Soc Greece, XXVI*(23), pp. 23-38.

Kalogeropoulos, S., Kilias, S., Bitzios, D., Nicolaou, M., & Both, R. (1989b). Genesis of the Olympias carbonate-hosted Pb-Zn (Au, Ag) sulphide ore deposit, eastern Chaldikidi, northern Greece. *Econ. Geol., 84*, pp. 1210-1234.

Kilias, A., Falalakis, G., & Mountrakis, D. (1999). Cretaceous-Tertiary structures and kinematics of the Serbomacedonian metamorphic rocks and their relation to the exhumation of the Hellenic Hinterland. *Int. Journ. Earth Sciences, 88*, pp. 513-531.

Klug, H., & Alexander, L. (1974). *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials.* New York: Wiley & Sons.

Kockel, F., & Walther, H. (1965). Die Strimonlinie als Grenze zwischen Serbo - Mazedinischen und Rila-Rhodope Massiv in Ost-Mazedonien. *Geol. Jb., 83*, pp. 575-602.

Kockel, F., & Walther, H. (1968). Zur Geologischen entwicklung des Sudli-chen Serbomazedonischen massivs. *Bulg. Ak. Sc. Bull. Geol., KH XVII*, pp. 133-142.

Kockel, F., Mollat, H., & Gundlach, H. (1975). Hydrothermally altered and (copper) mineralized porphyritic intrusions in the Serbo-Macedonian Massif (Greece). *Mineral. deposita, 10*, pp. 195-204.

Kockel, F., Mollat, H., & Walther, H. (1971). Geologie des Serbo-Mazedonischen Massivs und seines mesozoischen Rahmens (Nord-Griechenland). *Geol. Jahrb., 89*, pp. 529-551.

Kockel, F., Mollat, H., & Walther, H. (1977). Erlauterungen zur Geologischen Karte der Chalkidhiki und angrenzender Gebiete 1:100.000 (Nord-Griechenland). *Bundesanstalt fur Geowissenschaften und Rohstoffe*.

Kockel, F., Mollat, H., Walther, H., Αντωνιάδης, Π., & Ιωαννίδης, Κ. (1978b). *Φύλλο Στρατονίκη, Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας σε κλίμακα 1:50.000.* Ι.Γ.Μ.Ε.

Kockel, F., Mollat, H., Walther, W., Αντωνιάδης, Π., & Ιωαννίδης, Κ. (1978a). *Φύλλο Σταυρός, Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας σε κλίμακα 1:50.000.* Ι.Γ.Μ.Ε.

Krumbein, W. (1934). Size frequency distributions of sediments. *J. Sedim. Petrol.*(4), pp. 65-77.

Leake, W. (1835). *Travels in Northern Greece* (Vol. III). London.

Lewin, J., Davies, B., & Wolfenden, P. (1977). Interactions between channel change and historic mining sediments. In K. Gregory, *River Channel changes* (pp. 353-367). Chichester: John Wiley and Sons.

Lewin, J., Davies, B., & Wolfenden, P. (1977). Interactions between channel change and historic mining sediments. Στο K. Gregory, *River Channel changes* (σσ. 353-367). Chichester: John Wiley and Sons.

Lidelow, S., Ragnvaldsson, D., Leffler, P., Tesfalidet, S., & Maurice, C. (2007). Field trials to assess the use of iron-bearing industrial by-products for stabilization of chromate copper arsenate-contaminated soil. *Science of Total Environment, 387*, 68-78.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Lottermoser, B. (2010). *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts* (Third ed.). Springer.

Mandarino, J. (1999). Fleischer's Glossary of Mineral Species. *Mineralogical Record*.

McLean, E. (1982). Soil pH and lime requirement. In A. Page, *Methods of soil analysis, Part 2, Chemichal and microbiological properties (2nd Ed.)* (pp. 199-224). Am. Soc. Agronomy, Soil Sci. Soc. Am.

Merciel, J. (1966). Etude geologique des zones internes des Hellenides en Macedoine centrale. *Ann. Geol. des Pays Hell., 20*, pp. 1-793.

Miller, J., Hudson-Edwards, K., Lechler, P., Preston, D., & Macklin, M. (2004). Heave metal contamination of water, soil and produce within riverine communities of the Rio Pilcomayo basin, Bolivia. *Science of the Total Environment*, 189-209.

Mok, W., & Wai, C. (1994). Mobilization of arsenic in contaminated river waters. In J. Nriagu, *Arsenic in the environment. Part I Cycling and characterization* (pp. 99-108). New York: John Wiley Interscience.

Mountrakis, D. (2006). Tertiary and Quaternary tectonics of Greece. In Y. Dilek, & S. Pavlides (Eds.), *Postcollisional Tectonics and Magmatism in the Mediterranean Region and Asia* (Vol. Special Paper 409, pp. 125-136). Geological Society of America.

Nebel, M. (1989). Metamorphism and polygenesis of the Madem Lakkos polymetallic sulphide deposit, Chalkidiki, Greece. *Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines*.

Nebel, M., Hutchinson, R., & Zartman, R. (1991). Metamorphism and polygenesis of the Madem Lakkos polymetallic sulphide deposit, Chalkidiki, Greece. *Econ. Geol., 86*, pp. 81-105.

Neubauer, W. (1957). Geologie der blei-zinkreichen Kieslagerstatten von Kassandra (Chalkidike, Griechenland). *Berg und Huttenmannische Mh., 102*, pp. 1-16.

Newman, H. (2012). The Mineral Industry in Greece. *USGS Minerals Yearbook 2010, Area Reports: International, III*.

Nicholson, K. (1992). Contrasting Mineralogical-Geochemical Signatures of Manganese Oxides: Guides to Metallogenesis . *Economic Geology*, 1253-1264.

Nicolaou, M. (1960). L' intrusion granitique dans la region de Stratoni-Olympiade et sa relation avec la metallogenese. *Annal. Geol. des Pays Helleniques, 11*, pp. 214-265.

Nicolaou, M. (1964). The mineralogy and micrography of the sulphide ores of Kassandra mines Greece. *Annal. Geol. des Pays Helleniques, 16*, pp. 111-139.

Nicolaou, M., & Kokonis, I. (1980). Geology and development of the Olympias mine, eastern Chalkidiki, Macedonia, Greece. In M. Jones (Ed.), *Complex sulphide ores* (pp. 260-270). London: Inst. Mining Metallurgy.

Nielson, R., & Peterson, H. (1978). Vegetating Mine Tailings. In *Reclamation of Drastically Disturbed Lands* (pp. 645-652).

Nordstrom, K. (2011). Mine Waters: Acidic to Circumneutral. *Elements, 7*, 393-398.

Norlund, K., Baron, C., & Warren, L. (2010). Jarosite formation by an AMD sulphide-oxidizing environmental enrichment: Implications for biomarkers on Mars. *Chemical Geology*, 235-242.

Oyama, M., & Takehara, H. (1970). *Revised standard soil color charts* (2nd Edition ed.). Japan: Ministry of Agriculture and Forestry.

Papachryssanthou, D. (1974). La vie de saint Euthyme le jeune et la metropole de Thessalonique a loa fin du IX et au debut du X siecle. *Revue des Etudes byzantines, 32*, p. 241.

Papadakis, A., & Michailidis, K. (1976). Hydrothermal alteration and porphyry copper type mineralization in the subvolcanic rocks of eastern Chalkidiki (Greece). *Sci. Annals, Fac. Phys. & Mathem., Univ. Thessaloniki, 16*, pp. 451-473.

Parks, G. (1990). Surface energy and adsorption at mineral-water interfaces: an introduction. In M. Hochella, & A. White, *Mineral-Water Interface Geochemistry, Reviews in Mineralogy* (Vol. 23, pp. 133-175).

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Pavlides, S., & Kilias, A. (1987). Neotectonic and active faults along the Serbomacedonian zone (Chalkidiki, N. Greece). *Annales Tectonicae, 1*, pp. 97-104.

Pavlides, S., Mountrakis, D., Kilias, A., & Tranos, M. (1990). The role of strike-slip movement in the extensional area of Northern Aegean (Greece). A case of transtensional tectonics. *Annales Tectonicae, 4*, pp. 196-211.

Post, J. (1999). Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Geology, Mineralogy, and Human Welfare* (pp. 3447–3454). Irvine, CA: Proc. Natl. Acad. Sci. USA.

Ramdohr, P. (1980). *The Ore Minerals and their Intergrowths* (Second ed., Vol. 2). Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt: Pergamon Press.

Reineck, H., & Singh, I. (1980). *Depositional Sedimentary Environments* (2nd ed.). Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag.

Ritcey, G. (1989). *Tailings management.* New York: Elsevier Science Publ.

Sakellariou, D. (1989). Geologie des Serbomazedonischen Massivs in der nordostlichen Chalkidiki, N.-Griechenland-Deformation und Metamorphose. *Geological Monographs. National and Kapodistrian University of Athens, Dept. of Geology, Dynamic, Tectonic, Applied Geology, 2*, pp. 1-177.

Schwertmann, U., Bigham, J., & Murad, E. (1995). The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment. *European Journal of Mineralogy, 7*, 547-552.

Smith, K., & Huyck, H. (1999). An overview of the abudance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. In G. Plumlee, & M. Logsdon, *The environmental geochemistry of mineral deposits. Part A: processes, techniques and health issues* (pp. 29-70). Littleton: Soc of Econ Geologists.

Soil Survey Staff. (1975). *Soil taxonomy: A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. USDA-SCS Agric. Handb.* Washington, DC: U.S. Government Printing Office.

Spiering, E., Pevida, L., Maldonado, C., Gonzalez, S., Garcia, J., Varela, A., . . . Martin-Izard, A. (2000). The gold belts of western Asturias and Galicia (NW Spain). *Journal of Geochemical Exploration, 71*(2), pp. 89-101.

Tanner, C., & Jackson, M. (1947). Nomographs of sedimentation times for soil particles under gravity or centrifugal acceleration. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*(12), pp. 60-65.

Thornton, I., Ramsey, M., & Atkinson, N. (1995). Metals in the global environment; facts and misconceptions. *International Council on Metals and the Environment.* Ottawa.

Tompouloglou, C. (1981). Les mineralisations tertiaires, type cuivre porphyrique, du massif Serbo-Macedonien (Macedoine Grece) dans leur contexte magmatique (avec un traitement geostatistique pour les donnes du prospect d' Alexia). *Ph.D. Thesis, Ecole National Superieure des Mines de Paris*.

Tompouloglou, C., Campiglio, C., & Bellon, H. (1986). Les manifestation magmatiques dans le Massif Serbo-Macedonien (Grece) a l' Oligo-Miocene; Precisions apportees par l' analyse radiometrique 40K-40Ar. *Comp. Rend. Acad. Sci., 302*, pp. 431-436.

Twenhofel, W. (1932). *Treatise on sedimentation* (2nd ed.). Baltimore: The Williams & Wilcins Co.

Vavelidis, M., Bassiakos, I., Begemann, F., Patriarcheas, K., Pernicka, E., Schmitt-Strecker, S., & Wagner, G. (1985). Geologie und Erzvorkommen der Insel Sifnos. In G. Wagner, & C. Weisgerber (Eds.), *Der Anschnitt: Silber, Blei und Gold auf Sifnos; Praehistorische und antike Metallproduktion* (Vol. 3, pp. 59-80). Bochum.

Vavelidis, M., Pernicka, E., & Wagner, G. (1983). Untersuchungen in den Pb-Ag und Au-Vorkommen von NE-Chalkidiki (Nordgriechenland). *Beihefte zum Eurp. J. Miner., 61*, pp. 212-213.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Vlasov, K. (1968). *Geochemistry and mineralogy of rare elemetns and genetic types of their deposits.* Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations.

Voidomatis, P., Pavlides, S., & Papadopoulos, G. (1990). Active deformation and seismic potential in the Serbomacedonian zone, northern Greece. *Tectonophysics, 179*, pp. 1-9.

Wagner, G. (1950). *Einführung in die Erd- und Landschaftsgeschichte.* Öhringen: Verlag der Hohenlohe'schen Buchhandlung F. Rau.

Wagner, G., Pernicka, E., Seeliger, T., Oztunali, O., Baranyi, I., Begemann, F., & Schmitt-Strecker, S. (1985). Geologische Untersuchungen zur fruhen Metallurgie in NW-Anatolien. *MTA, 101/102*, pp. 45-81.

Wagner, G., Pernicka, E., Vavelidis, M., Baranyi, I., & Bassiakos, I. (1986). Archaeometallurgische Untersuchungen auf Chalkidiki. *Anschnitt, 38*(5-6), pp. 166-186.

Walder, I., & Schuster, P. (1998). Acid Rock Drainage. *SARB Consulting, Inc. Environmental geochemistry of ore deposits and mining activities.* Albuquerque, New Mexico.

Wentworth, C. (1922). A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Geology*(30), pp. 377-392.

Williams, T., Weeks, J., Apostol, A. J., & Miranda, C. (1999). Assessment of mercury contamination and human exposure associated with coastal disposal of waste from a cinnabar mining operation, Palawan, Philippines. *Environ Geol, 39*, pp. 51-60.

Williams, T., Weeks, J., Apostol, A. J., & Miranda, C. (1999). Assessment of mercury contamination and human exposure associated with coastal disposal of waste from a cinnabar mining operation, Palawan, Philippines. *Environ Geol, 39*, σσ. 51-60.

Yonk, R., & Warkentin, B. (1966). *Introduction to soil behavior.* New York: Macmillan Co.

Zwicker, W., Groeneveld Meijer, W., & Jaffe, H. (1962). Nsutite-A widespread manganese oxide mineral. *The American Mineralogist, 47*, 246-266.

ΑΚΤΩΡ. (2012). Ανάκτηση 9 2012, από http://www.aktor.gr/article.asp?catid=20015.

Αλιφραγκής, Δ., Βουλγαρίδου, Ε., Ορφανουδάκης, Μ., Δάφτσης, Ε., Παπαϊωάννου, Α., Βαβελίδης, Μ., Χαρακλιάς, Ι., Αλιφραγκής, Ε., Βουλγαροπούλου, Μ. & Γαλατσιάνου, Α. (2012α). Αποκατάσταση του παλαιού τέλματος Ολυμπιάδας Χαλκιδικής μετά από χημική σταθεροποίηση με υλικών πλούσιων σε οξείδια του Fe και Mn. *14ο Συνέδριο της Ελληνικής Εδαφολογικής Εταιρείας.* Θεσσαλονίκη: Πρακτικά της Ελληνικής Εδαφολογικής Εταιρείας (υπό έκδοση).

Αλιφραγκής, Δ., Βουλγαρίδου, Ε., Ορφανουδάκης, Μ., Δάφτσης, Ε., Χαρακλιάς, Ι., Παπαϊωάννου, Α., Βαβελίδης, Μ., Αλιφραγκής, Ε., Βουλγαροπούλου, Μ. & Γαλατσιάνου, Α. (2012β). Φυτοαποκατάσταση των αποθέσεων των υπολειμμάτων των (cake) των μεταλλείων Κασσάνδρας Χαλκιδικής μετά από χημική σταθεροποίησή τους με τη χρήση υλικών πλούσιων σε οξείδια του Fe και Mn. *14ο Συνέδριο της Ελληνικής Εδαφολογικής Εταιρείας.* Θεσσαλονίκη: Πρακτικά της Ελληνικής Εδαφολογικής Εταιρείας (υπό έκδοση).

Βαβελίδης, Μ. (2009). Η μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα στη Μακεδονία και Θράκη, με αναφορά στη λατομική δραστηριότητα, από την αρχαιότητα μέχρι σήμερα. Στο Ε. Ε. Χαρτοθήκη (Επιμ.), *Μεταλλεία-Τόποι-Πόλεμοι, Αναγνώσεις χαρτών από το αρχείο της Επιθεώρησης Μεταλλείων Βορείου Ελλάδος του Υπουργείου Ανάπτυξης* (σσ. 17-86). Θεσσαλονίκη: ΖΗΤΗ.

Βαβελίδης, Μ., & Μέλφος, Β. (2012). Αρχαιομεταλλουργική έρευνα στην περιοχή Κηπουρίστρα Ολυμπιάδας (Αρχαία Στάγειρα), ΒΑ Χαλκιδική. Στο *Επιστημονική Επετηρίδα του Τμήματος Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών Α.Π.Θ.* (Τόμ. 101, σσ. 9-16). Θεσσαλονίκη.

Βακαλόπουλος, Α. (1964). *Ιστορία του νέου Ελληνισμού, Τουρκοκρατία 1453-1669, Οι ιστορικές βάσεις της Νεοελληνικής κοινωνίας και οικονομίας* (Τόμ. Β'). Θεσσαλονίκη.

Βακαλόπουλος, Α. (1973). *Ιστορία του νέου Ελληνισμού, Τουρκοκρατία 1669-1812, Η οικονομική άνοδος και ο φωτισμός του γένους* (Τόμ. Δ'). Θεσσαλονίκη.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Βακαλόπουλος, Α. (1989). *Πηγές της Ιστορίας της Μακεδονίας 1354-1833.* (Μ. Βαφειάδου, Επιμ.) Θεσσαλονίκη: Εταιρεία Μακεδονικών Σπουδών.

Δημητράκος, Δ. (1964). *Μέγα λεξικόν όλης της Ελληνικής Γλώσσης* (Τόμ. ΙΔ). Αθήνα: Ν. Ασημακόπουλος και Σια.

Δημητριάδης, Σ. (1974). *Πετρολογική μελέτη των μιγματιτικών γνευσίων και αμφιβολιτών των περιοχών Ρεντίνας - Ασπροβάλτας, Σταυρού - Ολυμπιάδος.* Θεσσαλονίκη: Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Κασώλη-Φουρναράκη, Α. (1981). *Συμβολή στην ορυκτολογική και πετρολογική μελέτη αμφιβολιτικών πετρωμάτων της Σερβομακεδονικής Μάζας.* Θεσσαλονίκη: Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Κονοφάγος, Κ. (1980). *Το αρχαίο Λαύριο και η Ελληνική τεχνική παραγωγής του αργύρου.* Αθήνα: Εκδοτική Ελλάδος Α.Ε.

Κουφός, Γ. (2008). *Μαθήματα Στρωματογραφίας.* Θεσσαλονίκη: University Studio Press.

Μαμαλάκης, Ι. (1960). Νέα στοιχεία σχετικά με την Ελληνική Επανάσταση της Χαλκιδικής το 1821. *Δελτίον της Ιστορικής και Εθνολογικής Εταιρείας της Ελλάδος, 14*, σ. 454.

Μπαμπινιώτης, Γ. (1998). *Λεξικό της νέας Ελληνικής γλώσσας.* Αθήνα: Κέντρο Λεξικολογίας Ε.Π.Ε.

Παπάγγελος, Ι. (1991). Το κοινόν του Μαντεμίου. *Η διαχρονική πορεία του κοινοτισμού στη Μακεδονία, Κέντρο Ιστορίας Θεσσαλονίκης του Δήμου Θεσσαλονίκης.* Αυτοτελείς Εκδόσεις.

Παπαγρηγορίου, Σ., Παπαδάκη, Α., Κατσέλης, Ι., Κοτζαγεώργης, Γ., Μπεκιάρης, Ι., Τέντες, Γ., & κ.α. (2010). *Μελέτη περιβαλλοντικών πειπτώσεων μεταλλευτικών - μεταλλουργικών εγκαταστάσεων της Εταιρείας Ελληνικός Χρυσός στη Χαλκιδική.* Αθήνα: ENVECO Α.Ε. Προστασία, Διαχείριση και Οικονομία Περιβάλλοντος.

Περαντώνης, Γ. (1982). Γένεση των πορφυριτικών κοιτασμάτων Χαλκιδικής και Δυτκής Θράκης. *Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών*.

Σισμανίδης, Κ. (1996). Αρχαία Στάγειρα 1990-1996. *ΑΕΜΘ 10Α*, (σσ. 279-295).

Τσιραμπίδης, Α. (2004). *Πετρολογία Ιζηματογενών Πετρωμάτων.* Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Υπηρεσία Δημοσιεύσεων.

Φαλαλάκης, Γ. (2004). *Κινηματική ανάλυση και παραμόρφωση στο όριο των κρυσταλλοσχιστωδών μαζών της Σερβομακεδονικής και της Ροδόπης (όρη Κερκίνης, Βροντούς - Μακεδονία).* Θεσσαλονίκη: Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Χιονίδης, Γ. (1977). Οι Μακεδόνες πρόσφυγες της Σκοπέλου. *Μακεδονικά, 17*, σσ. 135-136.

Ψιλοβίκος, Α. (1984). *Μαθήματα Ιζηματολογίας.* Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Υπηρεσία Δημοσιευμάτων, Πανεπιστημιακό Τυπογραφείο.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι παλαιές αποθέσεις τελμάτων στην μεταλλευτική περιοχή της Ολυμπιάδας Χαλκιδικής αποτελούν τα στείρα υπολείμματα της επεξεργασίας και εμπλουτισμού του κοιτάσματος Pb-Zn-Au-Ag της Ολυμπιάδας, τα οποία αποβάλλονταν στην τοπική λίμνη τέλματος από το 1975 έως το 1995. Στρωματογραφικά, οι αποκαλυμμένες αποθέσεις συνίστανται από παράλληλους ή φακοειδείς ορίζοντες πάχους έως 30 cm, που χαρακτηρίζονται λεπτοστρωματώδεις έως μεσοστρωματώδεις. Δεν παρατηρείται διαβαθμισμένη στρώση, ενώ η κοκκομετρική τους κατανομή δεν φαίνεται να μεταβάλλεται ως προς το βάθος, αλλά ακολουθεί την τυχαία αποβολή υλικών από το εργοστάσιο εμπλουτισμού. Ιστολογικά το τέλμα ταξινομείται από αμμοϊλυώδες έως ιλυοαμμώδες, με διάμετρο κόκκων κάτω από 2 mm και κατά μέσο όρο 30 μm. Τα αδρόκοκκα συστατικά εντοπίζονται στα περιθώρια των αποθέσεων, ενώ τα λεπτομερή προς το κέντρο. Οι αποθέσεις τελμάτων παρουσιάζουν σημαντική ορυκτολογική ομοιογένεια και ταυτίζονται τόσο με τα πρωτογενή ορυκτά της μεταλλοφορίας της Ολυμπιάδας όσο και με τα σύνδρομα ορυκτά από τους σχηματισμούς που την φιλοξενούν. Τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ και της μικροσκοπικής μελέτης με μεταλλογραφικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης υποδεικνύουν πως οι αποθέσεις μπορούν να χωριστούν σε δύο υποομάδες, το μη οξειδωμένο και το οξειδωμένο τέλμα, με βάση την περιεκτικότητά τους σε δευτερογενή ορυκτά, που αποτελούν προϊόντα οξείδωσης των σιδηρούχων σουλφιδίων. Το τεφρό μη οξειδωμένο τέλμα, που καταλαμβάνει την κύρια μάζα των αποθέσεων, χαρακτηρίζεται από αλκαλικό περιβάλλον με pH = 7,9 και αποτελείται κυρίως από σύνδρομα ορυκτά όπως χαλαζία, αστρίους, ασβεστίτη, ροδοχρωσίτη και δολομίτη, ενώ ακόμα περιέχει μικρές ποσότητες σουλφιδίων όπως σιδηροπυρίτη, αρσενοπυρίτη, σφαλερίτη και χαλκοπυρίτη, καθώς και δευτερογενή θειικά άλατα όπως η γύψος. Το καστανό έως κίτρινο οξειδωμένο τέλμα εντοπίζεται σπάνια και υπό τη μορφή φακών και λεπτών στρώσεων εντός των αποθέσεων. Αποτελείται κυρίως από δευτερογενή ορυκτά όπως γύψος και γιαροσίτης, ενώ ακόμα περιέχει σύνδρομα ορυκτά και σουλφίδια όμοια με αυτά των μη οξειδωμένων υλικών, με τη διαφορά ότι τα ανθρακικά ορυκτά εντοπίζονται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Στα οξειδωμένα δείγματα η οξείδωση των σουλφιδίων συνδέεται με τη δημιουργία όξινου περιβάλλοντος με pH = 3. Τόσο στο μη οξειδωμένο, όσο και στο οξειδωμένο τέλμα απαντούν μικρές ποσότητες οξειδίων-υδροξειδίων του σιδήρου καθώς και ορυκτές φάσεις οξειδίων-υδροξειδίων του μαγγανίου συχνά πλούσιες σε Zn και Pb, όπου σε ορισμένες περιπτώσεις περιέχουν Fe, Sb και As, έπειτα από δέσμευση που οδηγεί στο σχηματισμό χυτονίων (coatings) περιμετρικά των κόκκων. Τα λευκά βοτρυοειδή επανθίσματα θειικών αλάτων που σχηματίζονται στην επιφάνεια των τελμάτων συνίστανται κυρίως από σιδηροεξαϋδρίτη, ενώ περιέχονται και ποσότητες εξαϋδρίτη, αλοτριχίτη και γύψου. Τα συστατικά του τέλματος με μέγεθος κόκκων κάτω από 2 μm αποτελούνται κατά 87 wt.% περίπου από σύνδρομα – αδρανή ορυκτά, κυρίως γύψο και ροδοχρωσίτη. Οι χημικές αναλύσεις σε ολικά δείγματα έδειξαν πως η χημική σύσταση τόσο των μη οξειδωμένων όσο και των οξειδωμένων δειγμάτων χαρακτηρίζεται από υψηλές συγκεντρώσεις Ca, Fe, Mn και Mg καθώς και από την παρουσία Pb, Zn και As, στοιχεία τα οποία ταυτίζονται με τα περιεχόμενα σουλφίδια. Ο Au στο μη οξειδωμένο τέλμα φθάνει τα 12 ppm και στο οξειδωμένο τα 3 ppm, ενώ ο Ag στο μη οξειδωμένο τέλμα κυμαίνεται από 4 έως 18 ppm και στο οξειδωμένο από 10 έως 20 ppm.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

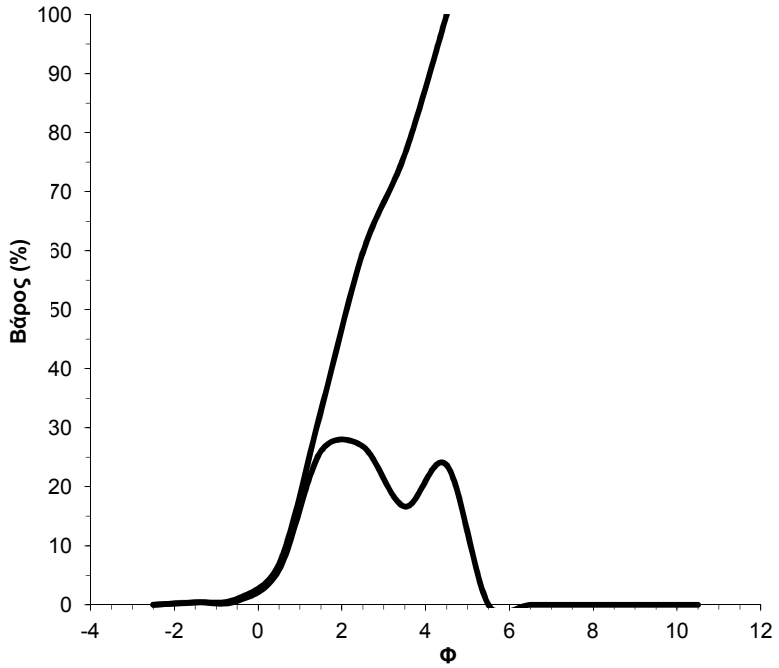
SUMMARY

The old tailings disposal area of Olympias mine district in NE Chalkidiki contain the mine wastes produced by the beneficiation of the Olympias Pb-Zn-Au-Ag ore deposit, that been disposed in the local tailing pond between 1975 and 1995. Tailings impoundments consist of parallel to banded layers of up to 30 cm thick, characterized as thin to medium in thickness. Any graded bedding has not been observed, neither the grain size distribution seems to change from the surface to the depth, but follows the random disposal from the local beneficiation plant. The texture is classified as sandy silt to silty sand, with a total grain size below 2 mm and a mean value of 30 μm. Coarse grained components are concentrated at the outer part of the old tailing pond, while the finest component at the central parts. The mineralogical composition of these materials seems to be homogenous in the whole disposal area and shows a significant relation with the ore, the gangue minerals and the host rocks of the Olympias ore deposit. The results of the mineralogical study based on X-ray diffraction, optical and scanning electron microscopy reveal that the tailings can be divided in two subgroups, the non-oxidized and the oxidized tailings, based on their content in oxidation products of the contained sulfides. Non-oxidized tailings are gray in color and cover the bulk mass of the waste piles. They consist mainly of gangue minerals (quartz, feldspars, calcite, rhodochrosite and dolomite), along with minor sulfides (pyrite, arsenopyrite, sphalerite and chalcopyrite) and secondary sulphates (such as gypsum). These tailings generate an alkaline environment with high pH values (pH=7.9). The oxidized tailings with brown to yellow color are limited in the disposal area having the form of thin layers and bands. These are characterized by the presence of the secondary minerals gypsum and jarosite while are accompanied by gangue and minor sulfides, the same as in the fresh tailings, but with lower concentrations in carbonate minerals. The pH values in the oxidized tailings indicated an acidic environment (pH= 3). Both non-oxidized and oxidized tailings contain minor iron and manganese oxyhydroxides, while the last are often enriched in Zn and Pb and in some cases in Fe, Sb and As, after adsorption mechanisms that formed coatings around the grains. The white botryoidal efflorescent salts that formed at the surface of the piles consist mainly of ferrohexahydrite and minor quantities of hexahydrite, halotrichite and gypsum. The tailing components with a grain size below 2 μm consist mainly of gangue minerals in a percentage of about 87 wt.%, dominated by gypsum and rhodochrosite. Chemical analyses indicated that both non-oxidized and oxidized tailings are characterized by high Ca, Fe, Mn and Mg concentrations and the presence of Pb, Zn and As, elements which are related to the contained sulfides. Gold in non-oxidized tailings reaches up to12 ppm and in oxidized up to 3 ppm, while silver varies from 4 to18 ppm and from 10 to 20 ppm respectively.

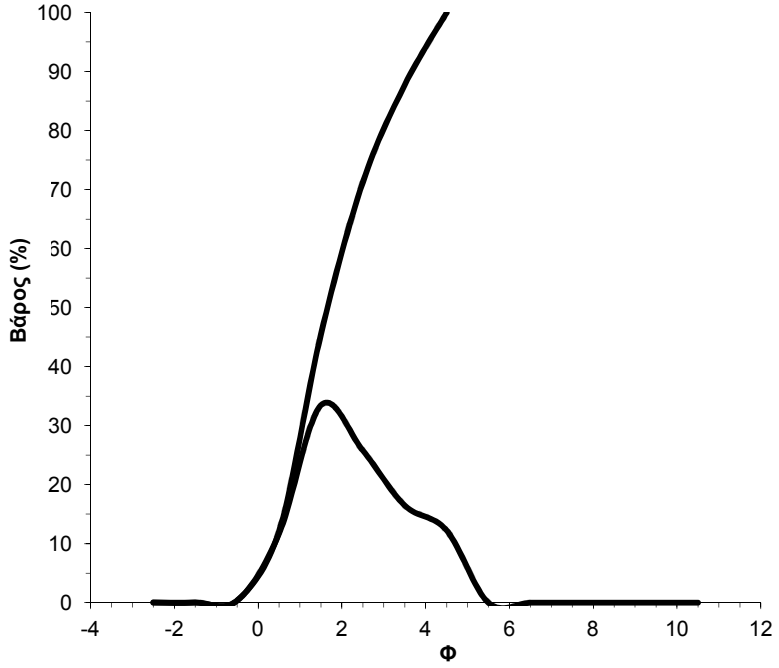
02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Σχήμα Ι.1 Καμπύλη συχνότητας και αθροιστικής συχνότητας δείγματος με κωδικό OL-1.

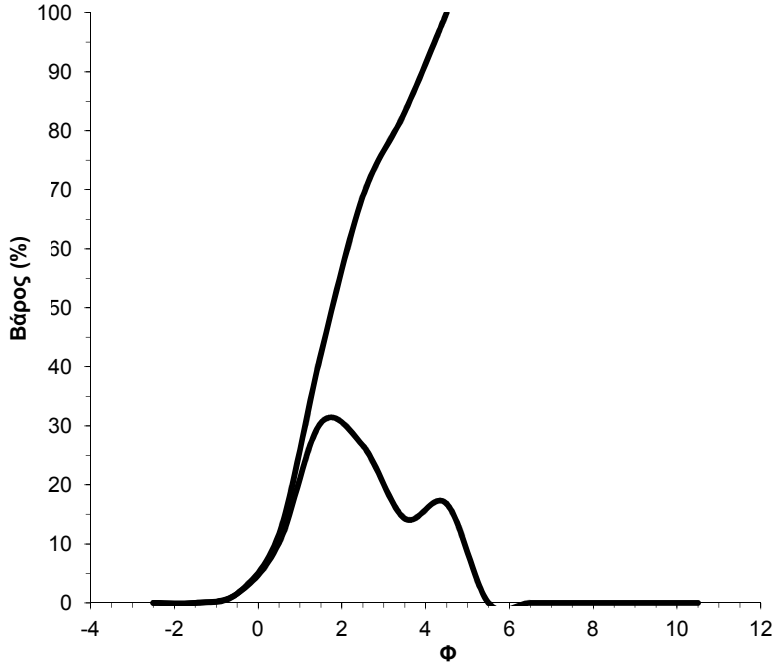


Σχήμα Ι.2 Καμπύλη συχνότητας και αθροιστικής συχνότητας δείγματος με κωδικό OL-2.

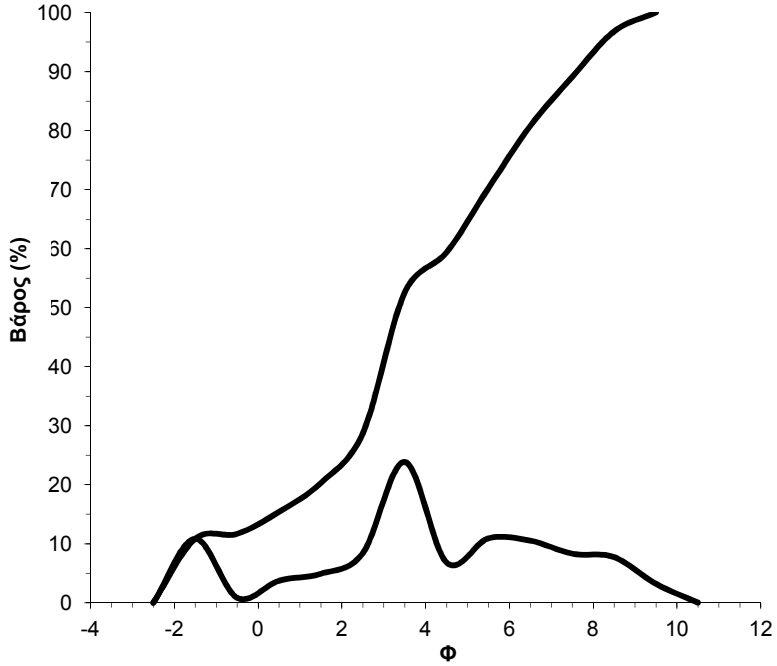


Σχήμα Ι.3 Καμπύλη συχνότητας και αθροιστικής συχνότητας δείγματος με κωδικό OL-3.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

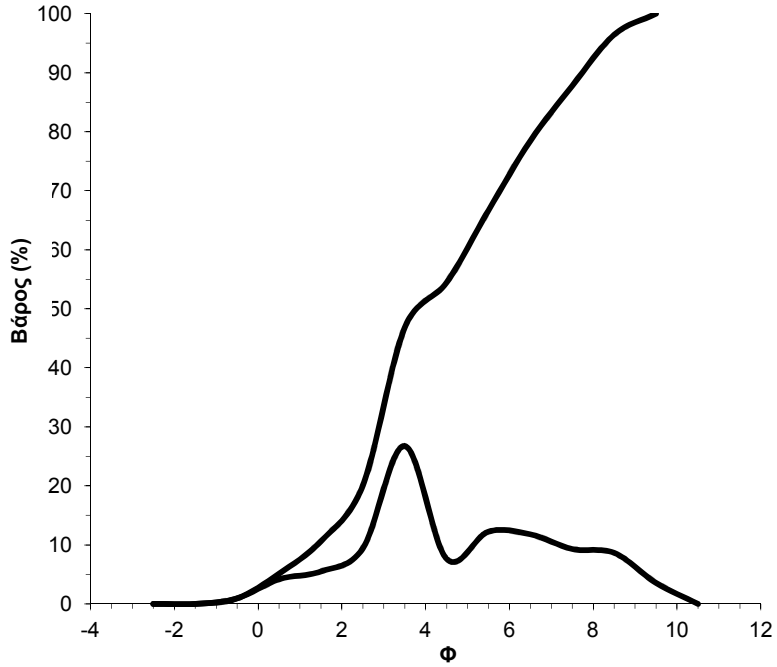


Σχήμα Ι.4 Καμπύλη συχνότητας και αθροιστικής συχνότητας δείγματος με κωδικό OL-31.

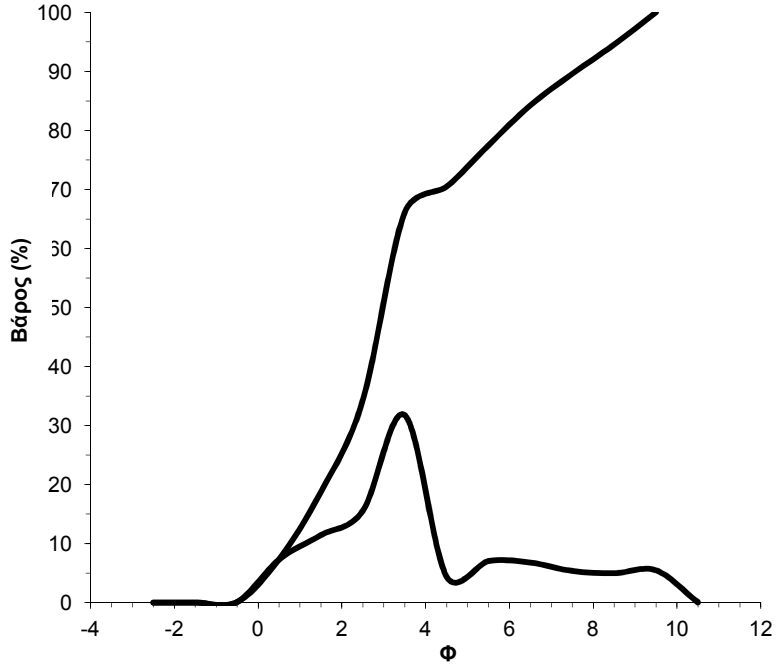


Σχήμα Ι.5 Καμπύλη συχνότητας και αθροιστικής συχνότητας δείγματος με κωδικό OL-39.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

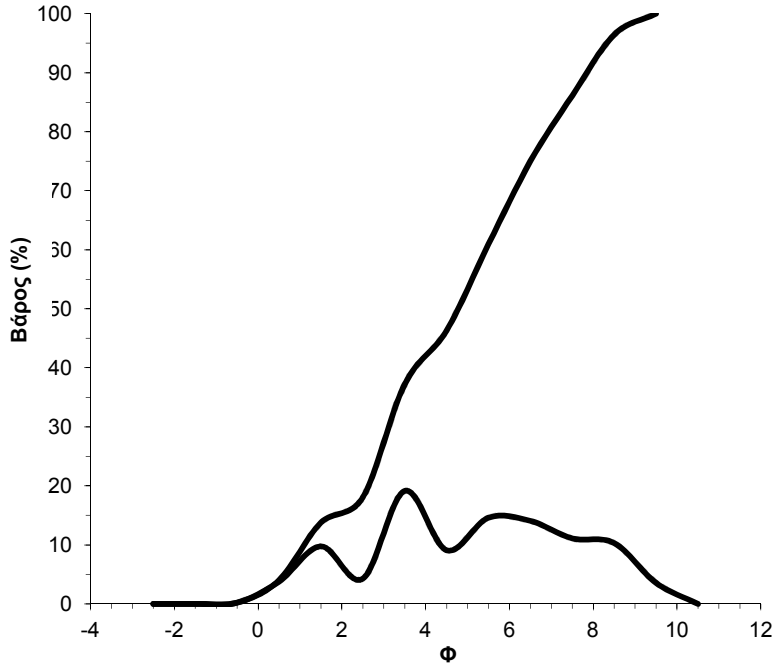


Σχήμα Ι.6 Κανονικοποιημένη καμπύλη συχνότητας και αθροιστικής συχνότητας δείγματος με κωδικό OL-39b.

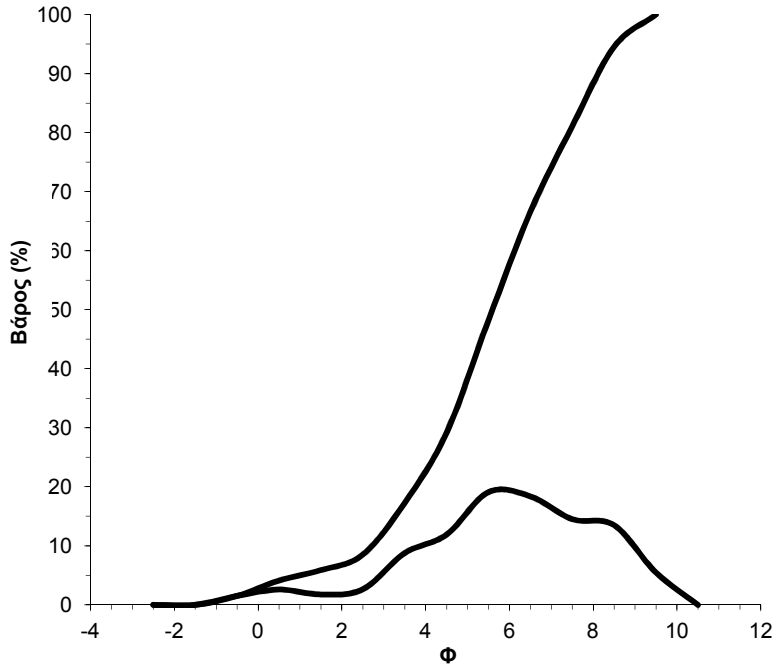


Σχήμα Ι.7 Καμπύλη συχνότητας και αθροιστικής συχνότητας δείγματος με κωδικό OL-40.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

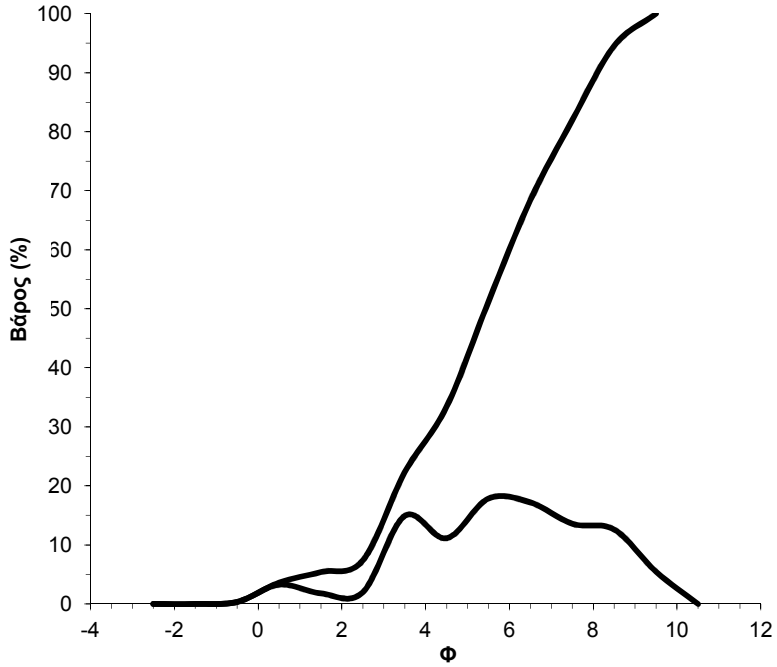


Σχήμα Ι.8 Καμπύλη συχνότητας και αθροιστικής συχνότητας δείγματος με κωδικό OL-41.

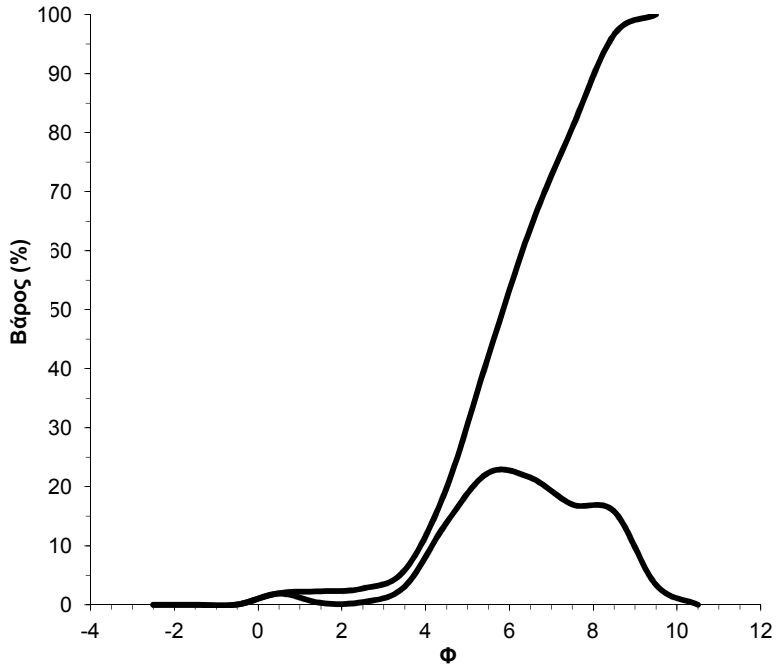


Σχήμα Ι.9 Καμπύλη συχνότητας και αθροιστικής συχνότητας δείγματος με κωδικό OL-7.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

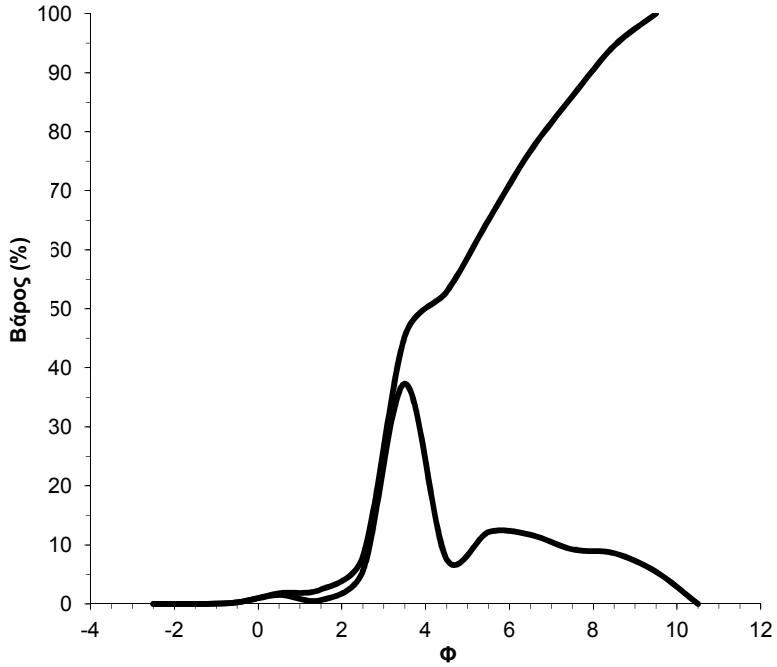


Σχήμα Ι.10 Καμπύλη συχνότητας και αθροιστικής συχνότητας δείγματος με κωδικό OL-8.

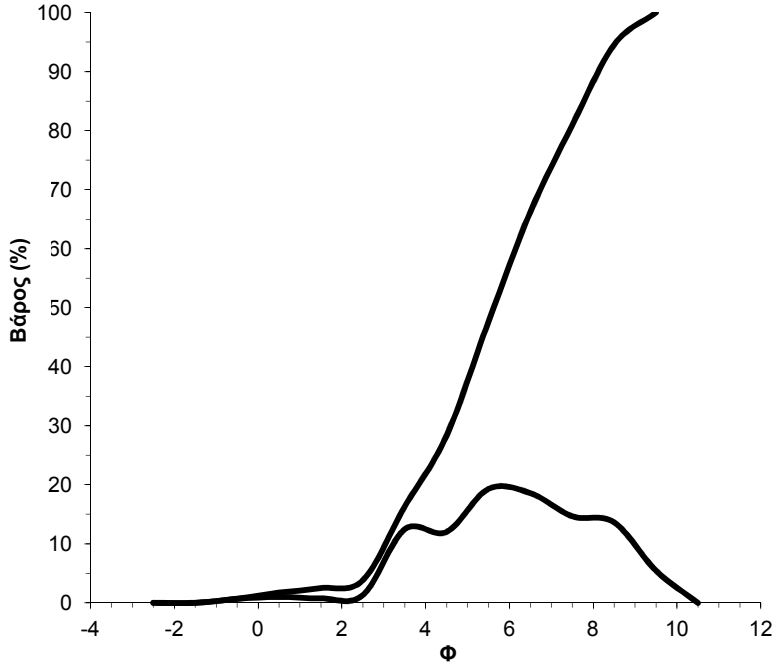


Σχήμα Ι.11 Καμπύλη συχνότητας και αθροιστικής συχνότητας δείγματος με κωδικό OL-10.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

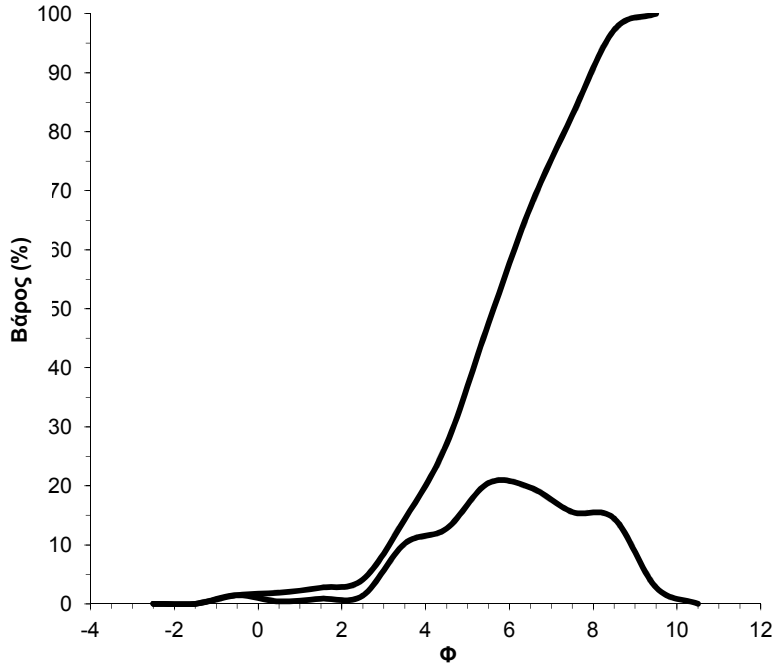


Σχήμα Ι.12 Καμπύλη συχνότητας και αθροιστικής συχνότητας δείγματος με κωδικό OL-11.

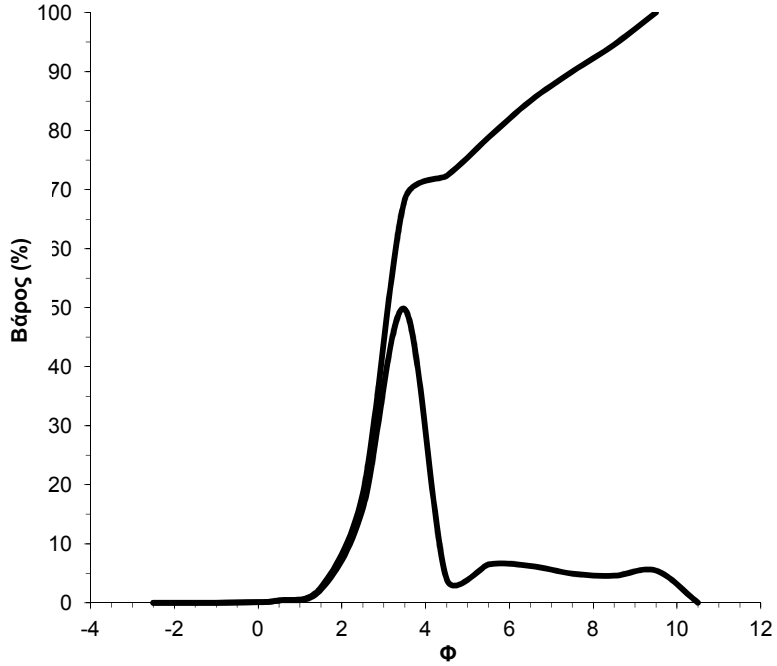


Σχήμα Ι.13 Καμπύλη συχνότητας και αθροιστικής συχνότητας δείγματος με κωδικό OL-12.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

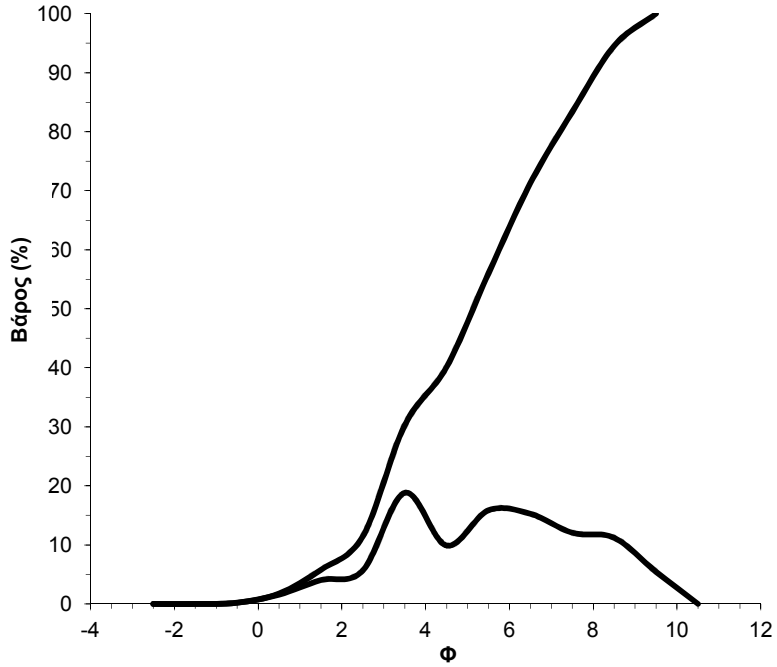


Σχήμα Ι.14 Καμπύλη συχνότητας και αθροιστικής συχνότητας δείγματος με κωδικό OL-13.

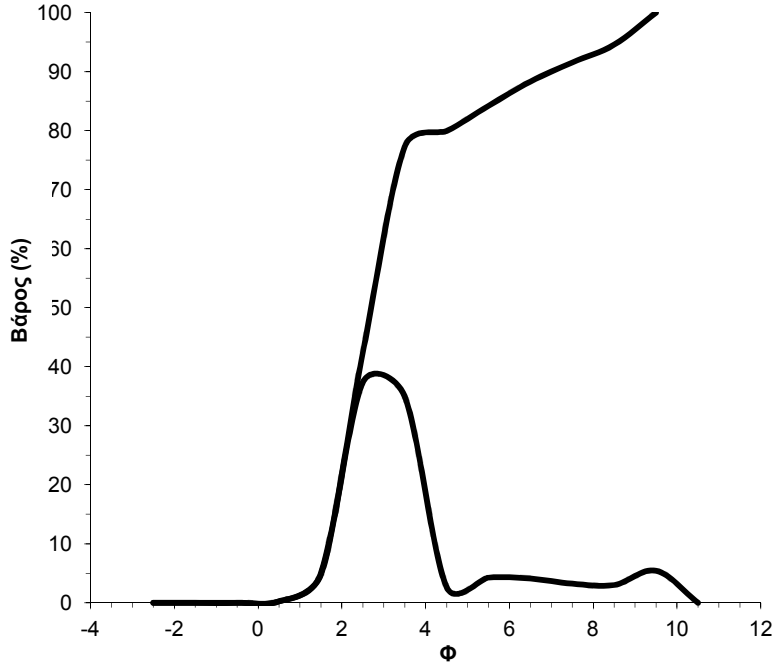


Σχήμα Ι.15 Καμπύλη συχνότητας και αθροιστικής συχνότητας δείγματος με κωδικό OL-14.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

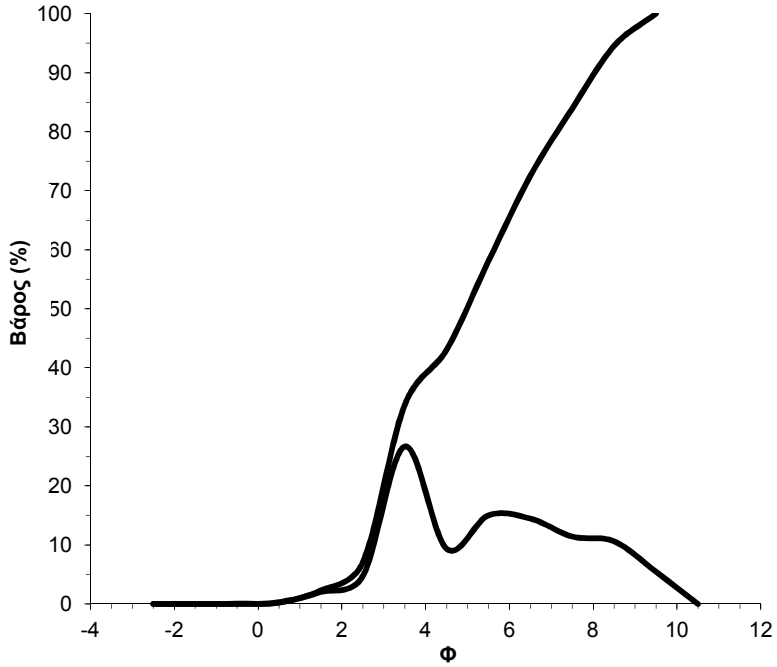


Σχήμα Ι.16 Καμπύλη συχνότητας και αθροιστικής συχνότητας δείγματος με κωδικό OL-15.



Σχήμα Ι.17 Καμπύλη συχνότητας και αθροιστικής συχνότητας δείγματος με κωδικό OL-16.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

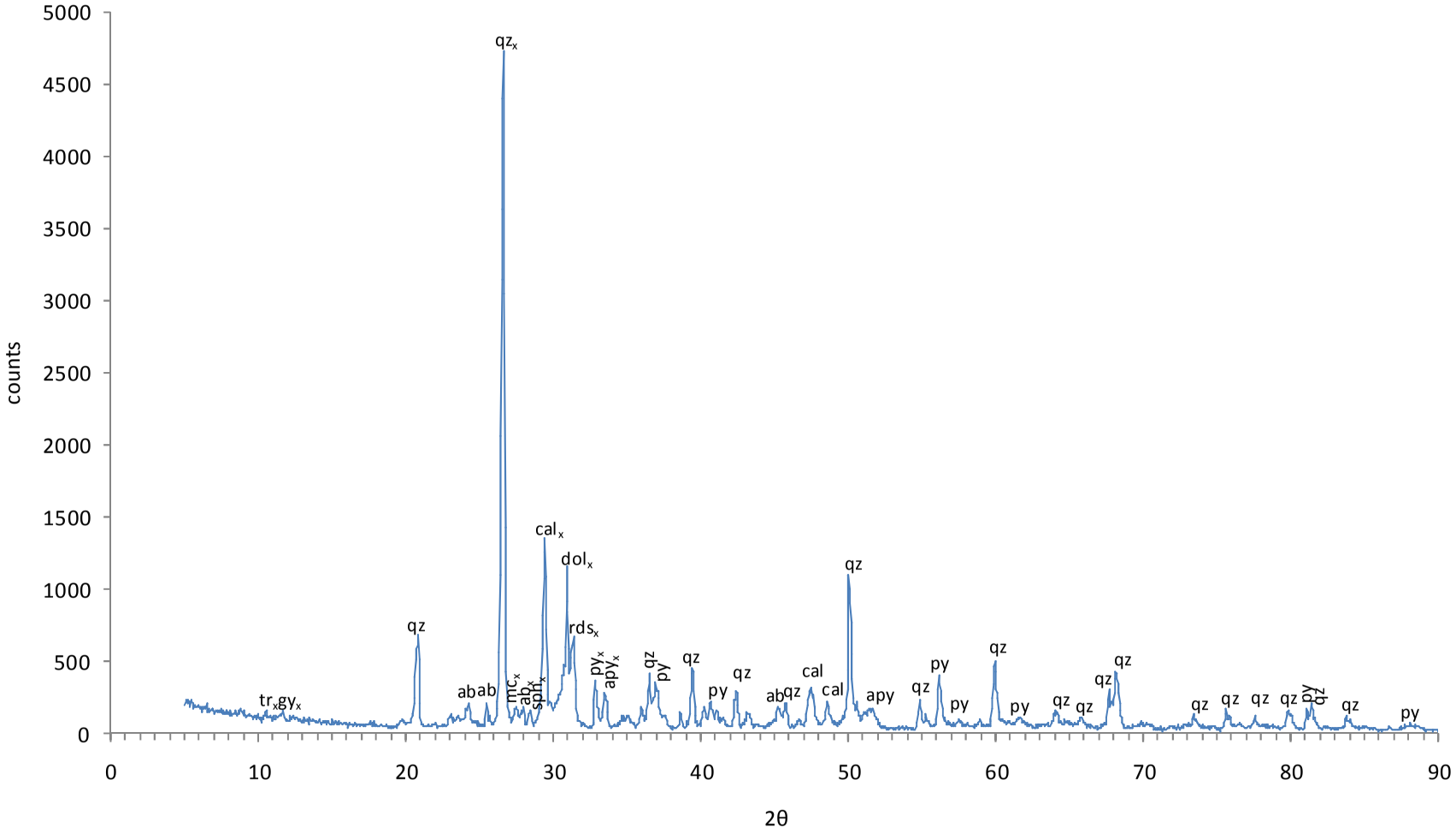


Σχήμα Ι.18 Καμπύλη συχνότητας και αθροιστικής συχνότητας δείγματος με κωδικό OL-17.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

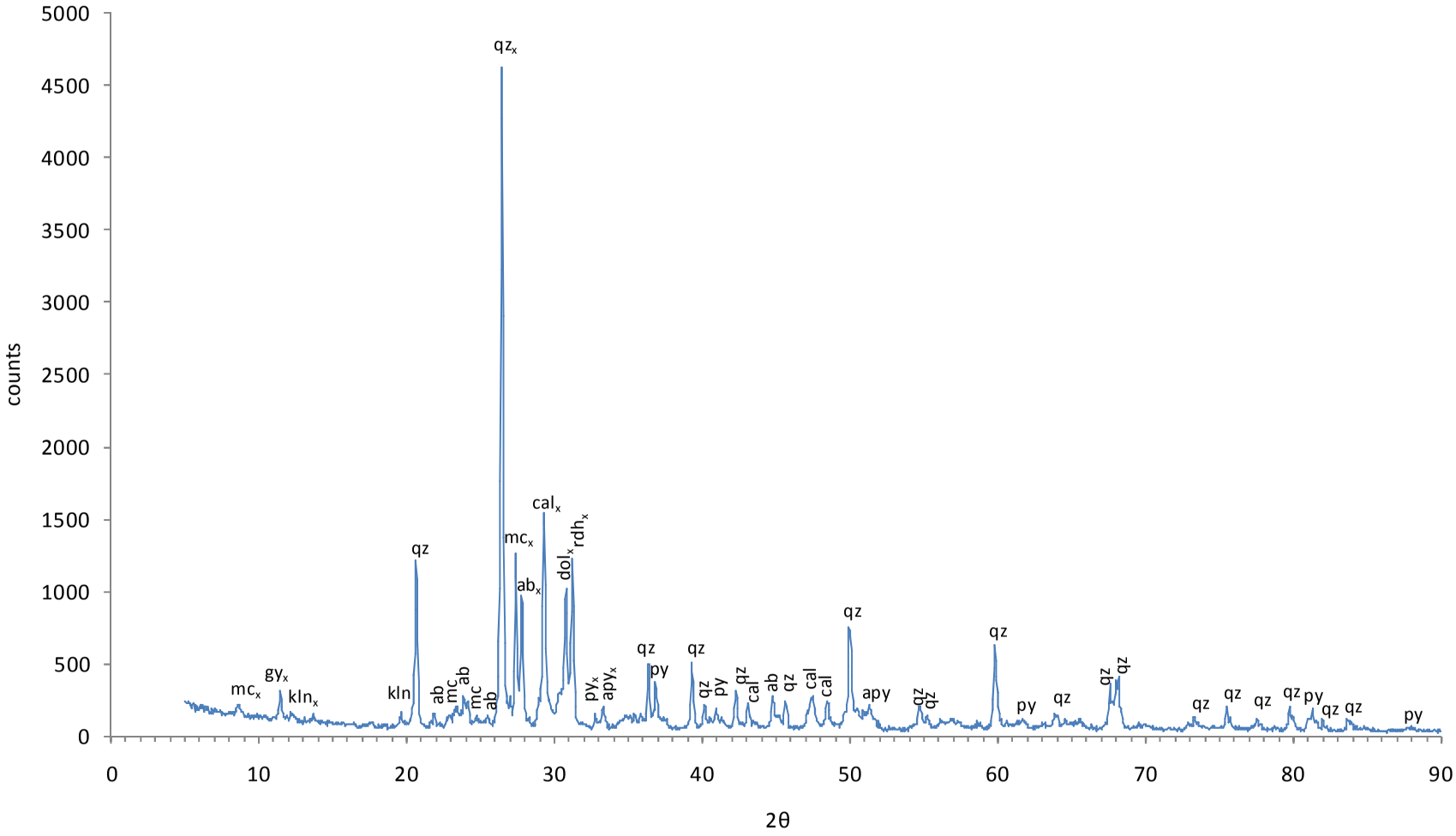
02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ



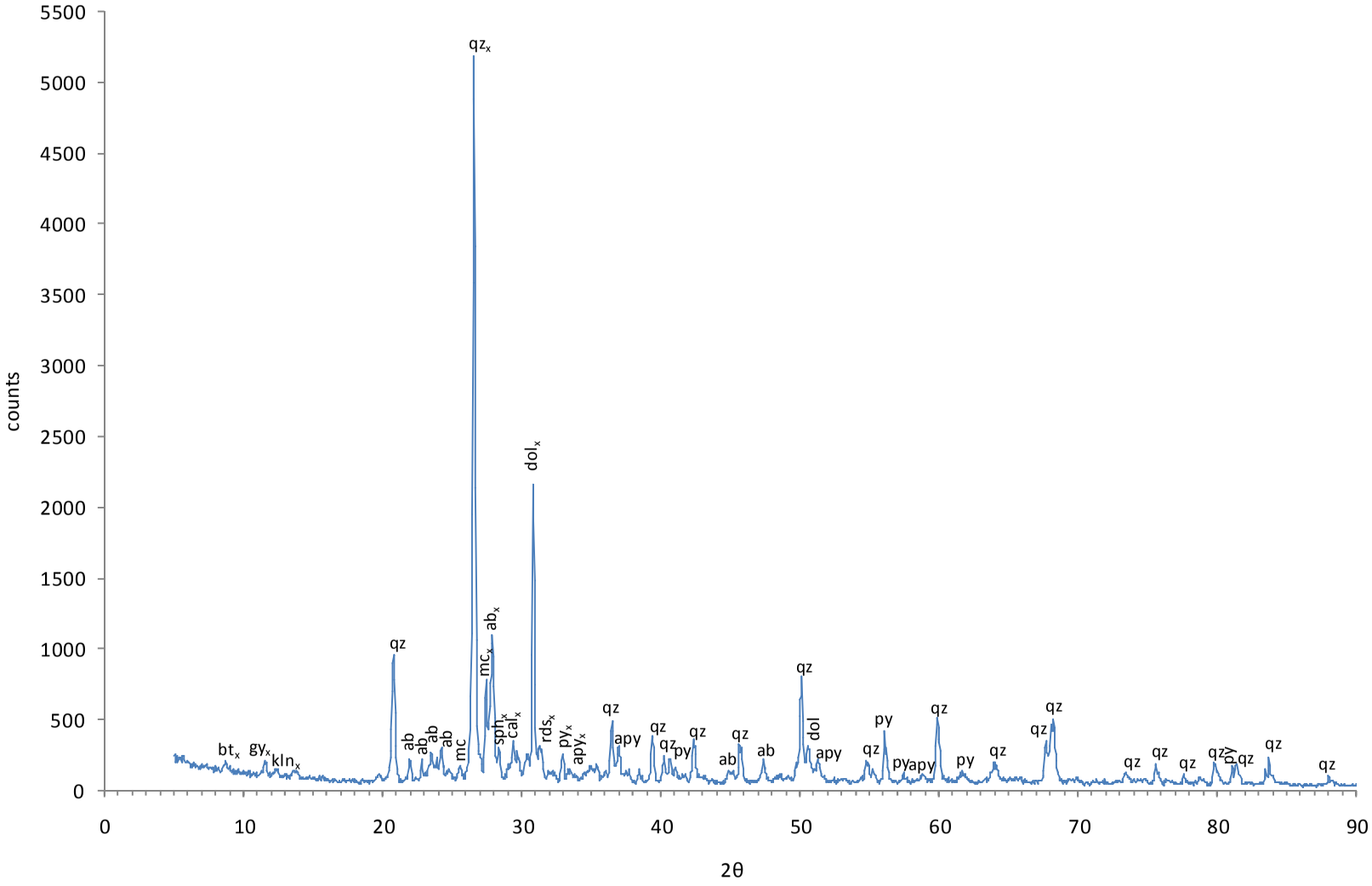
Σχήμα ΙΙ.1 Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του δείγματος με κωδικό OL-1.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



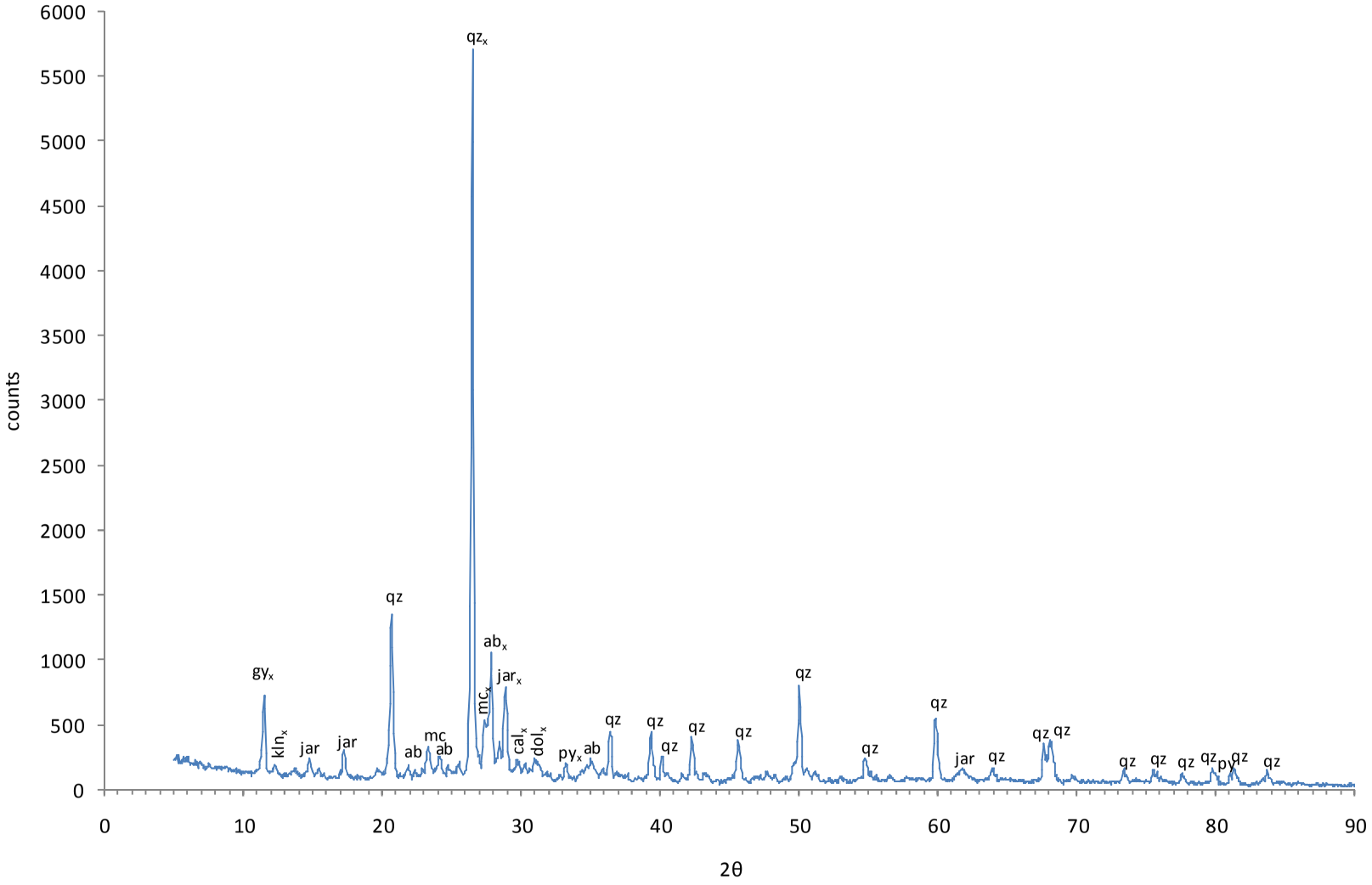
Σχήμα ΙΙ.2 Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του δείγματος με κωδικό OL-31.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



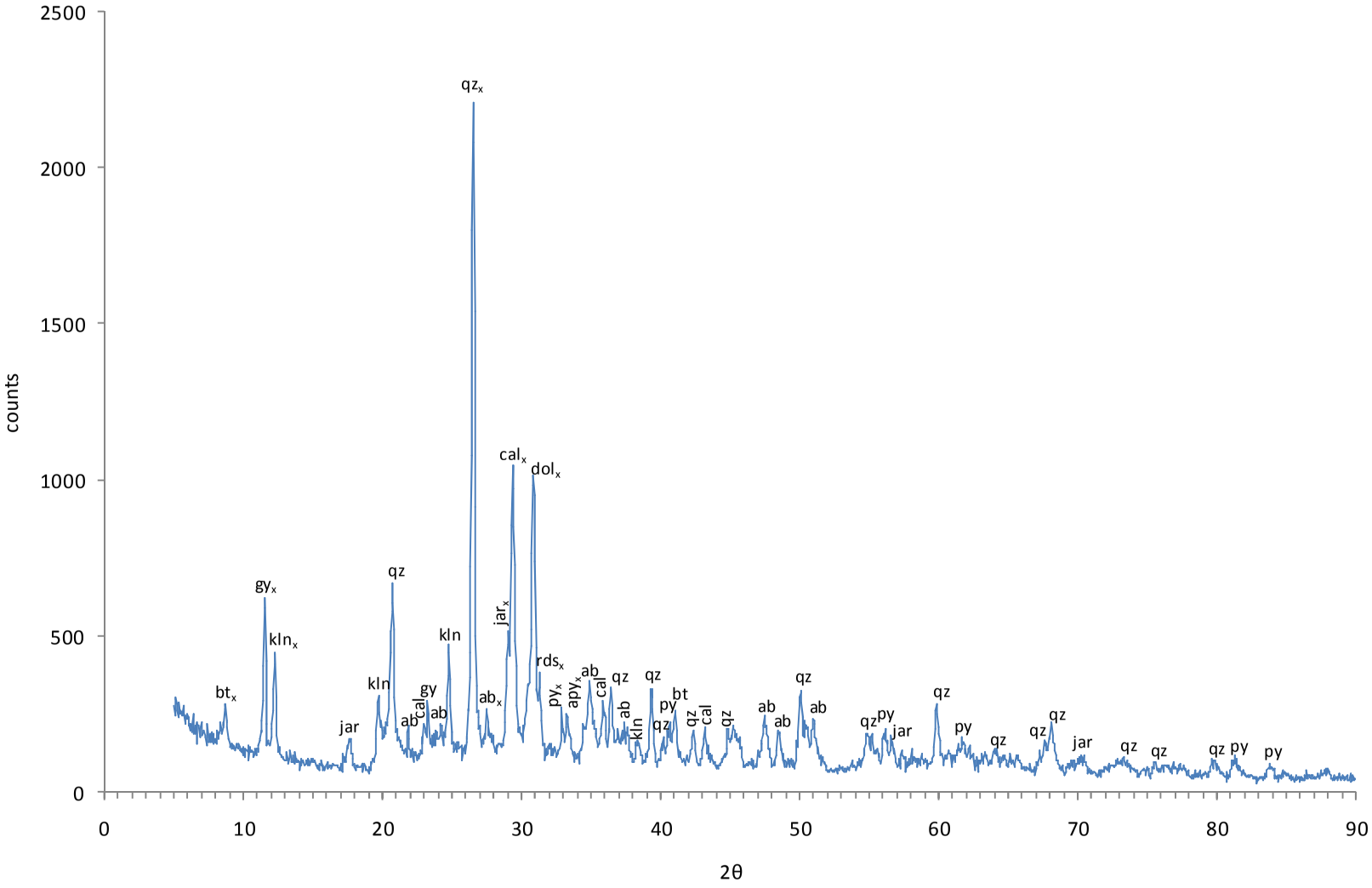
Σχήμα ΙΙ.3 Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του δείγματος με κωδικό OL-3.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



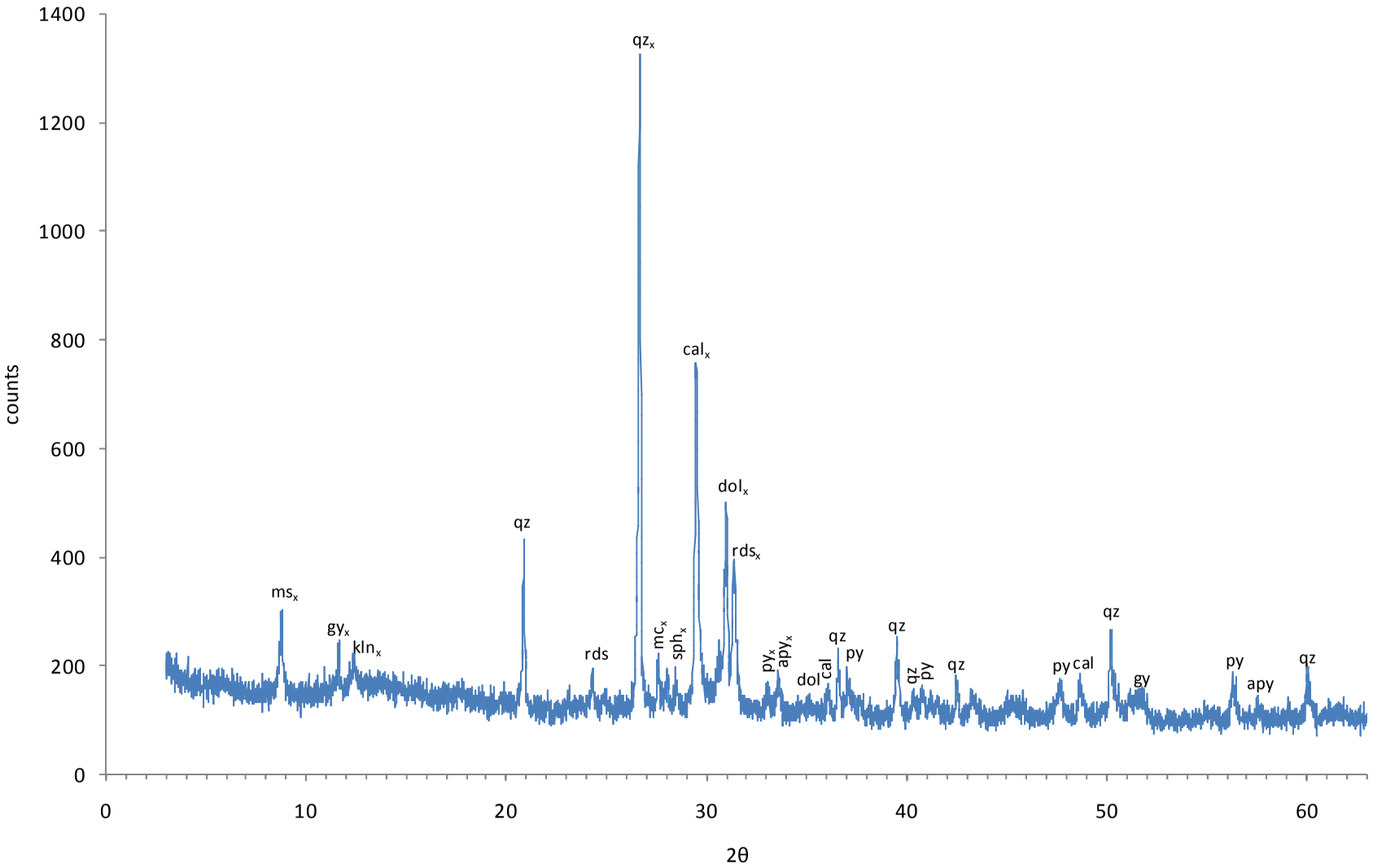
Σχήμα ΙΙ.4 Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του δείγματος με κωδικό OL-2.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



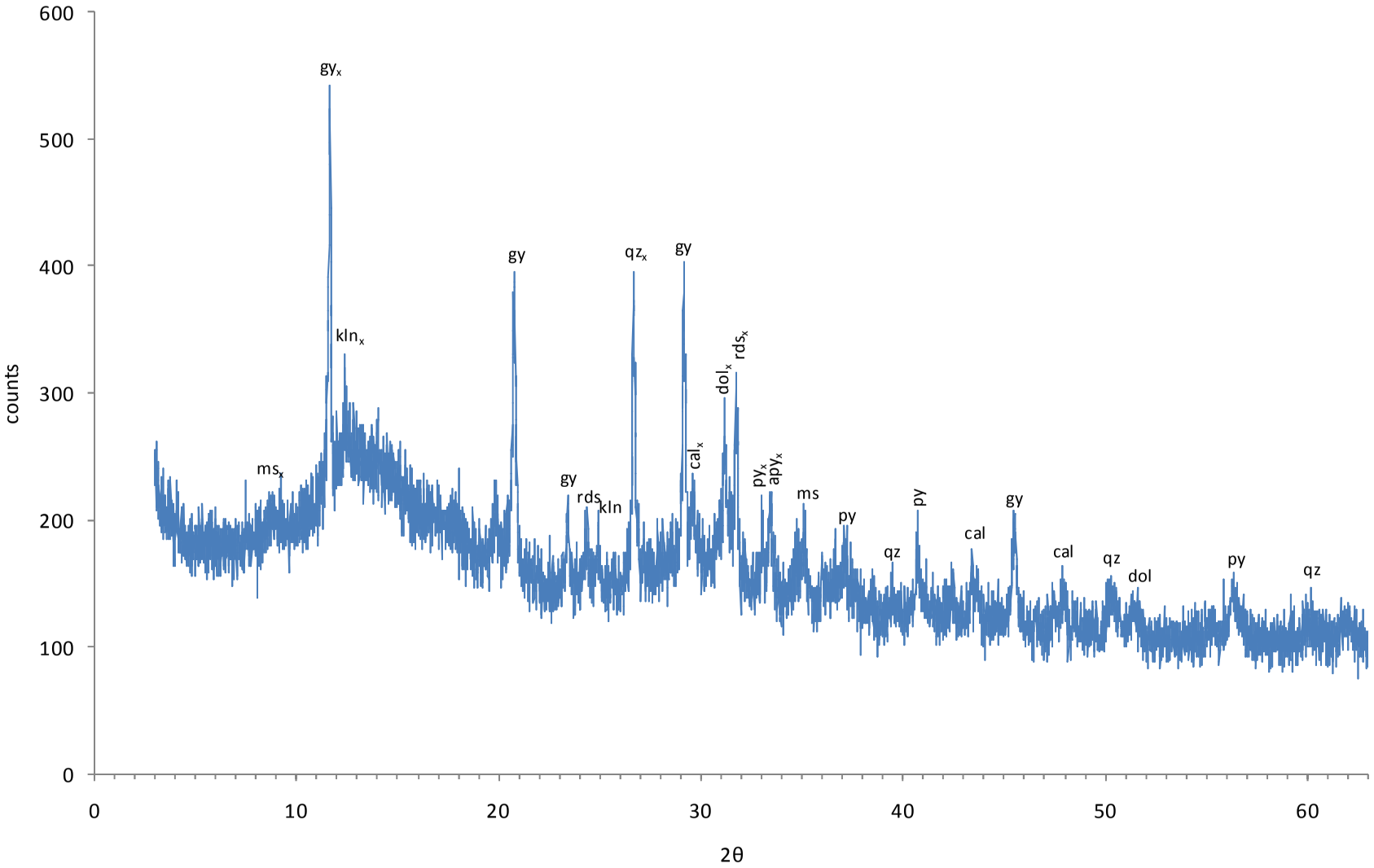
Σχήμα ΙΙ.5 Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του δείγματος με κωδικό OL-9.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



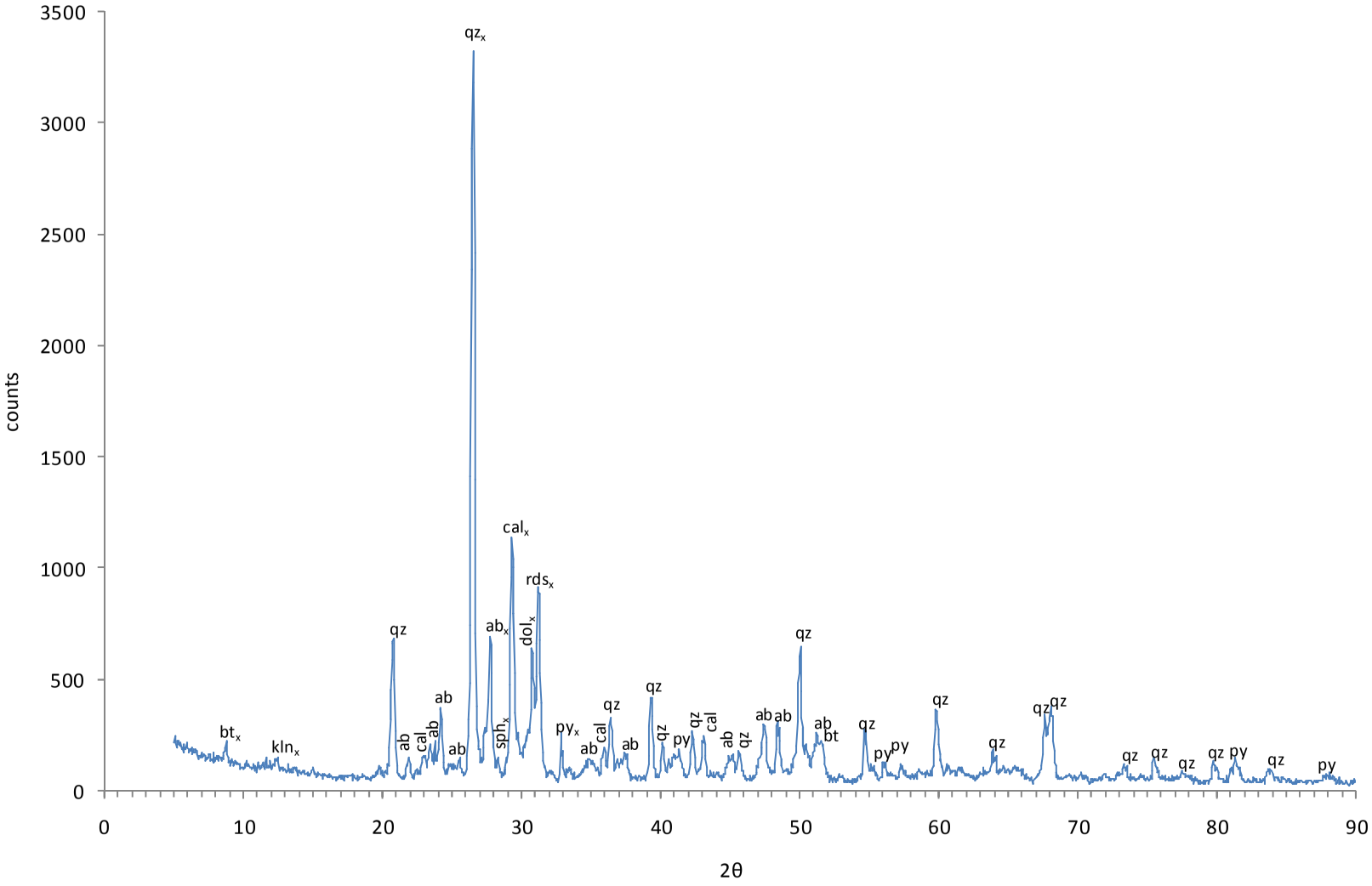
Σχήμα ΙΙ.6 Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του δείγματος με κωδικό OL-10.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



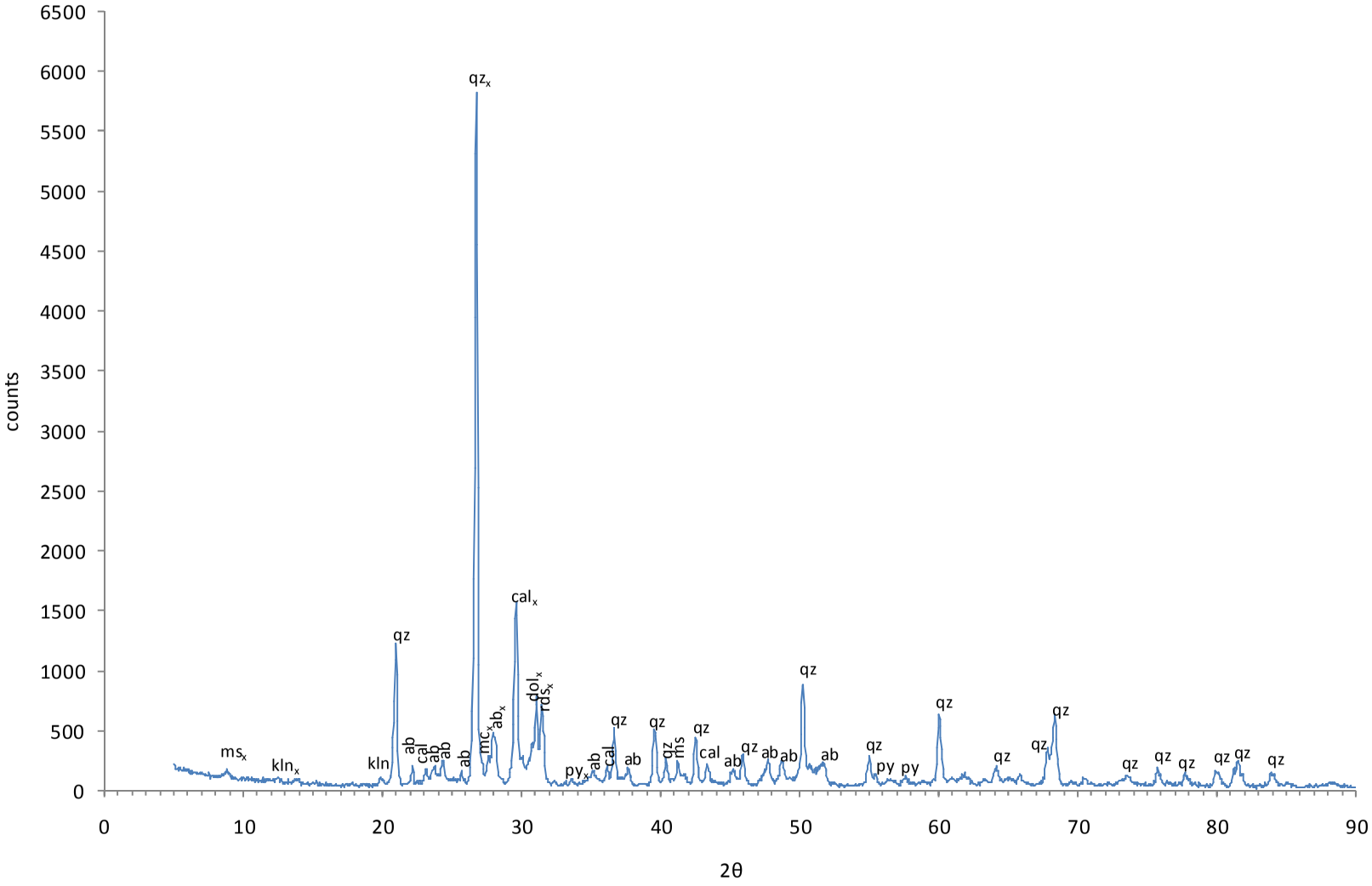
Σχήμα ΙΙ.7 Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του δείγματος με κωδικό OL-10C.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



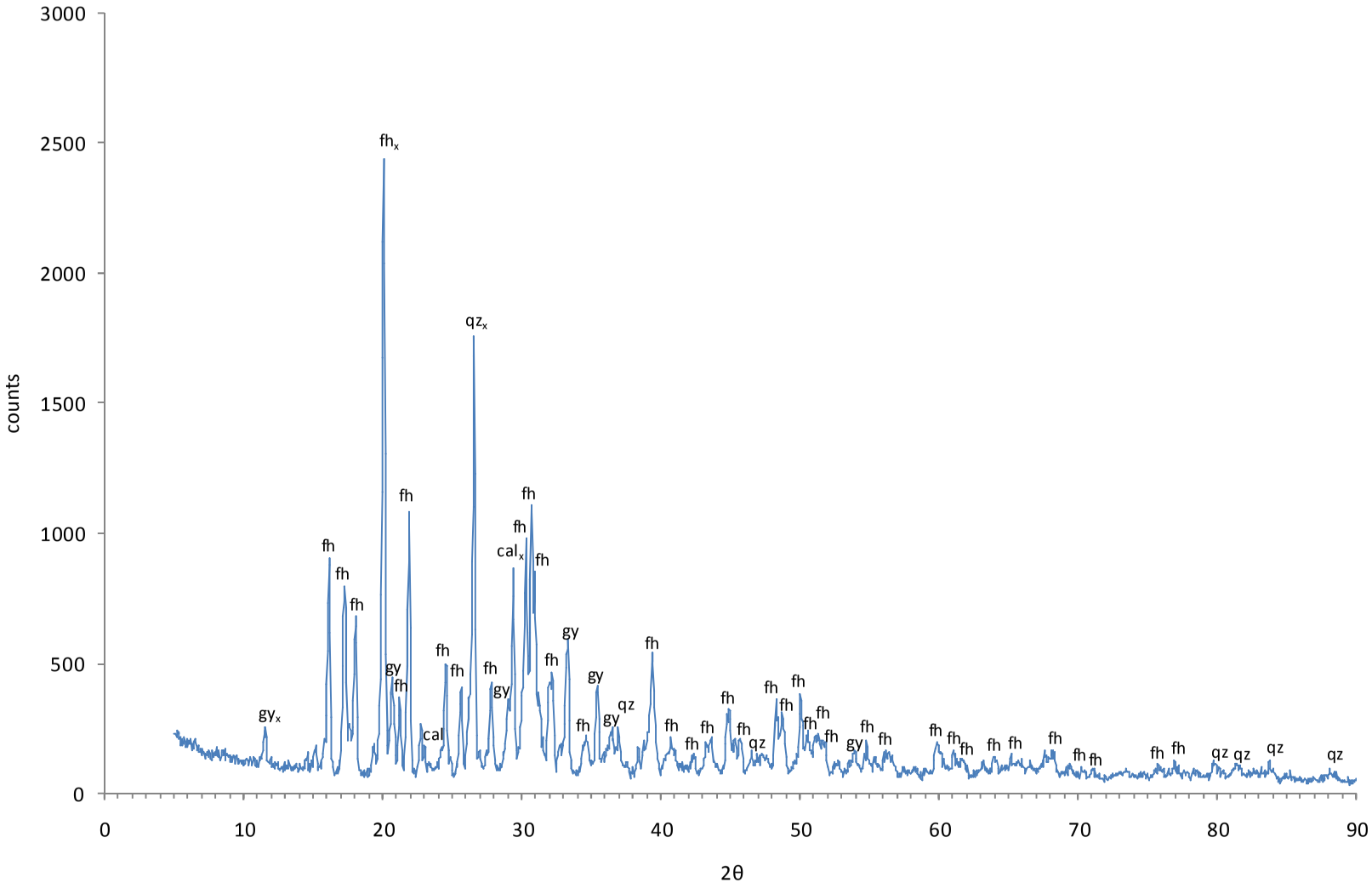
Σχήμα ΙΙ.8 Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του δείγματος με κωδικό OL-13.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Σχήμα ΙΙ.9 Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του δείγματος με κωδικό OL-14.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.



Σχήμα ΙΙ.10 Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ (XRD) του δείγματος με κωδικό OL-5.