

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

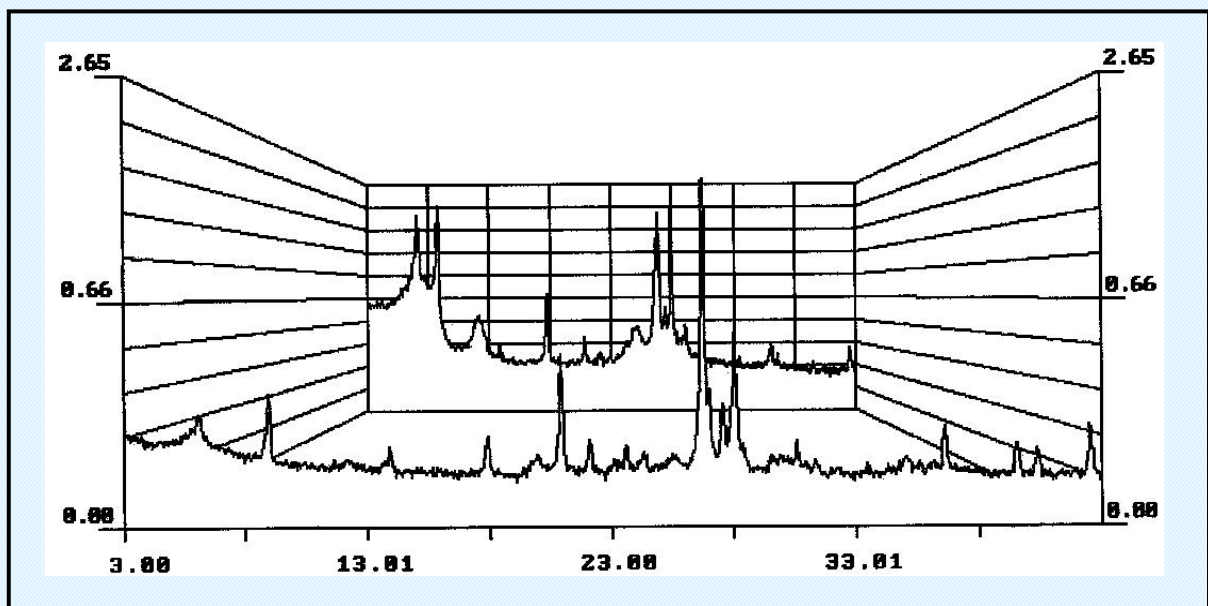
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ Α. ΚΑΣΤΡΙΝΑΚΗ

Γεωλόγος

**ΜΕΛΕΤΗ ΠΗΛΟΛΙΘΙΚΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ
ΝΟΜΩΝ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ
ΚΑΙ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥΣ**



ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ ΣΤΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ

ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ: ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2002

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ ΑΝΑΝΙΑΣ, Καθηγητής Α.Π.Θ.

ΜΙΧΑΗΛΙΔΗΣ ΚΛΕΟΠΑΣ, Καθηγητής Α.Π.Θ.

ΤΡΩΝΤΣΙΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ, Λέκτορας Α.Π.Θ.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	ΣΕΛ.
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	2
ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ, ΠΑΛΑΙΟΓΕΩΓΡΑΦΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΚΤΟΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΕΥΡΥΤΕΡΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	
Αλπικό υπόβαθρο της ευρύτερης περιοχής	3
A. Περιοδοπική Ζώνη	3
B. Ζώνη Αξιού	5
Δειγματοληψία	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΚΑΙ ΛΙΘΟΛΟΓΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ	
1.1. Προετοιμασία δειγμάτων	9
1.1.1. Μηχανικές κατεργασίες	9
1.1.2. Χημικές κατεργασίες	10
A. Απομάκρυνση ανθρακικών αλάτων Ca και Mg	10
B. Απομάκρυνση οργανικής ύλης και MnO ₂	11
Γ. Απομάκρυνση οξειδίων Fe και υδροξειδίων Fe και Al	11
1.2. Κοκκομετρική ανάλυση	12
1.2.1. Ιστολογικά χαρακτηριστικά	12
1.2.2. Κλασματοποίηση δειγμάτων	14
1.2.3. Κοκκομετρική σύσταση δειγμάτων	18
1.2.4. Λιθολογική σύσταση και χαρακτηρισμός δειγμάτων	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΔΟΜΙΚΑ ΚΑΙ ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΥΛΛΟΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ	
2.1. Γενικά	20
I. Ομάδα μαρμαρυγιών	21
II. Ομάδα χλωριτών	24
III. Καολινίτης	26
IV. Ομάδα σμεκτιτών	26
V. Ομάδα βερμικουλίτη	28
VI. Τάλκης	28
VII. Ενδοστρωματωμένα ορυκτά της αργίλου	29
2.2. Προέλευση ορυκτών της αργίλου	32

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

3.1.	Γενικά	34
3.2.	Ακτινογραφική εξέταση	34
3.2.1.	Μορφές παρασκευασμάτων για ακτινογραφική εξέταση	35
3.3.	Χημική εξέταση	37
3.3.1.	Προετοιμασία δειγμάτων	38
3.3.2.	Προσδιορισμός απώλειας πύρωσης	38
3.3.3.	Προσδιορισμός SiO_2 και Al_2O_3	39
3.3.4.	Προσδιορισμός των οξειδίων του Ca, Mg, Fe, K, Na, Ti και P	39

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

4.1.	Αποτελέσματα ακτινογραφικής εξέτασης	41
4.1.2.	Ποιοτική αξιολόγηση περιθλασιογραμμάτων κλάσματος 63-2 μm	42
4.1.3.	Ορυκτολογική σύσταση κλάσματος 63-2 μm	48
4.1.4.	Ορυκτολογική σύσταση κλάσματος αργίλου <2 μm	51
A.	Κατεργασία με γλυκόλη	51
B.	Θερμική κατεργασία	64
Γ.	Κατεργασία με διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO)	64
4.1.5.	Ημιποσοτική ορυκτολογική σύσταση κλάσματος αργίλου <2 μm	68
4.2.	Ορυκτολογική ωριμότητα	69
4.3.	Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης	71

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ

5.1.	Γενικά	73
5.2.	Τύποι κεραμικών προϊόντων	75
A.	Αδρόκοκκα κεραμικά	75
B.	Λεπτόκοκκα κεραμικά	76
5.3.	Εκτίμηση καταλληλότητας πηλολιθικών σχηματισμών Νομών Θεσσαλονίκης και Χαλκιδικής για την παραγωγή κεραμικών προϊόντων	76
5.4.	Διαδικασία παραγωγής κεραμικών προϊόντων	80
5.5.	Ορυκτολογικές αλλαγές ορυκτών και μη κατά τη διαδικασία του ψησίματος	83
5.6.	Σημερινή κατάσταση κεραμικής βιομηχανίας διεθνώς και στην Ελλάδα	85
5.7.	Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την παραγωγή κεραμικών προϊόντων	86

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	89
----------------------------------	----

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	92
---------------------	----

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εργασία αυτή αποτελεί διατριβή ειδίκευσης για την απόκτηση του μεταπτυχιακού τίτλου σπουδών "Ορυκτοί Πόροι και Περιβάλλον" που πραγματοποιήθηκε στον τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας, του τμήματος Γεωλογίας, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Α.Π.Θ.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Τριμελή Συμβουλευτική Επιτροπή που ορίστηκε από τη Γενική Συνέλευση Ειδικής Σύνθεσης (Γ.Σ.Ε.Σ).

Ως κύριος επιβλέπων της διατριβής ειδίκευσης ορίστηκε ο Καθηγητής του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ., κ. Α. Τσιραμπίδης, τον οποίο ευχαριστώ θερμά για την ανάθεση του θέματος, την εμπιστοσύνη, την άριστη συνεργασία, τη συνεχή επίβλεψη και τις επιστημονικές του υποδείξεις.

Τις ιδιαίτερες ειλικρινείς μου ευχαριστίες στον Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. κ. Κ. Μιχαηλίδη για τις χρήσιμες συζητήσεις που είχα μαζί του και τις εύστοχες παρατηρήσεις στη διατύπωση ορισμένων τμημάτων του κειμένου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω το κ. Γ. Τρώντσιο, Λέκτορα του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ., για την αμέριστη βοήθειά του κατά τη διεξαγωγή του πειραματικού σταδίου της διατριβής στο χημείο και τη βοήθειά του στη μελέτη των περιθλασιογραμμάτων της διατριβής.

Επιθυμώ να ευχαριστήσω ακόμη την κ. Κόταλη, για την πραγματοποίηση των χημικών αναλύσεων με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης και για την καθοδήγησή της κατά την πραγματοποίηση της διαλυτοποίησης των δειγμάτων.

Ευχαριστώ θερμά, το Ι.Κ.Υ του οποίου υπήρξα υπότροφος κατά τα έτη 2000-2001.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμότατα τους γονείς μου και τον αρραβωνιαστικό μου για τη συμπαράσταση που έδειξαν με κάθε δυνατό τρόπο καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Αφιερώνω τη διατριβή αυτή σ' αυτούς ως ελάχιστη εκδήλωση αναγνώρισης της προσφοράς τους.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην εργασία αυτή εξετάζονται τα Νεογενή πηλολιθικά ιζήματα στο νοτιοανατολικό τμήμα του Νομού Θεσσαλονίκης και στο βορειοδυτικό τμήμα του Νομού Χαλκιδικής (Χάρτης 1). Στην περιοχή μελέτης, ως περιαστική ζώνη της πόλης της Θεσσαλονίκης παρατηρείται ιδιαίτερα ανεπτυγμένη γεωργική δραστηριότητα και αξιόλογη βιομηχανική και βιοτεχνική συγκέντρωση. Επίσης, στην περιοχή έρευνας βρίσκεται το γεωθερμικό πεδίο των Λουτρών της Θέρμης και η πηγή των ανθρακούχων μεταλλικών νερών της Σουρωτής (Ναγκούλης και Λουπασάκης, 2001).

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι να προσδιοριστεί η λιθολογική κατανομή των ιζημάτων σε κλάσματα άμμου, ιλύος και αργίλου, η ορυκτολογική σύσταση, η χημική σύσταση και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των εξεταζόμενων ιζημάτων, καθώς και οι πιθανές βιομηχανικές εφαρμογές τους.

Στο εργαστηριακό μέρος της έρευνας περιλαμβάνονται η κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων, καθώς και οι ακτινογραφικές και χημικές αναλύσεις ορισμένων κλασμάτων. Η προετοιμασία των δειγμάτων για κοκκομετρική ανάλυση περιλαμβάνει διάφορες κατεργασίες με χημικά μέσα, ήπιας δράσης. Με τον τρόπο αυτό πετυχαίνεται εκλεκτική καταστροφή των ανεπιθύμητων υλικών και διευκολύνεται η μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης των εξεταζόμενων ιζημάτων. Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των δειγμάτων προκειμένου να εκτιμηθεί η καταλληλότητα του υλικού για την παραγωγή διάφορων κεραμικών προϊόντων, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης (AAS).

Τα εδάφη που εξετάζονται χαρακτηρίζονται από την παρουσία άφθονων και εύθρυπτων συσσωματωμάτων και ανήκουν στα αμμοπηλώδη εδάφη. Με μείωση του μεγέθους των κόκκων τους, το ποσοστό των αργιλικών ορυκτών αυξάνει σημαντικά. Μεταξύ των αργιλικών ορυκτών επικρατεί ο μαρμαρυγίας ή ιλλίτης και ακολουθούν ο σμεκτίτης, ο βερμικουλίτης, ο χλωρίτης και οι ενδοστρωματωμένες φάσεις τους.

Οι εργαστηριακές εξετάσεις πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια του τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας, του τμήματος Γεωλογίας, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Α.Π.Θ.

ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ, ΠΑΛΑΙΟΓΕΩΓΡΑΦΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΚΤΟΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΕΥΡΥΤΕΡΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Η περιοχή μελέτης βρίσκεται περίπου 15 km νοτιοανατολικά της πόλης της Θεσσαλονίκης και περιλαμβάνει και το βορειοδυτικό τμήμα της Χαλκιδικής. Στους γεωλογικούς χάρτες κλίμακας 1:50.000 περιλαμβάνονται στα φύλλα "Θεσσαλονίκη", "Θέρμη", "Βασιλικά" και "Επανωμή" (Χάρτης 1).

Οι σχηματισμοί που εξετάζονται στην εργασία αυτή καλύπτουν τοπικά το Αλπικό υπόβαθρο της μάζας της Παιονίας, που συγκροτείται κυρίως από φυλλίτες, αργιλικούς σχιστόλιθους, ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους και κροκαλοπαγή, καθώς και τμήμα της μαγματικής σειράς του Χορτιάτη (Περιοδοπική ζώνη) που περιλαμβάνει κυρίως δουνίτες, περιδοτίτες, γάββρους και πυροξενίτες. Το όριο μεταξύ Περιοδοπικής και Παιονίας παραμένει αδιευκρίνιστο. Είναι πιθανό η Παιονία και η Περιοδοπική να αποτελούν ουσιαστικά την ίδια ζώνη, γι' αυτό δε μπορεί να βρεθεί το σαφές όριο διαχωρισμού στα πετρώματά τους.

Η λειτουργία της περιοχής ως αποδέκτη ιζημάτων βρίσκεται σε άμεση και στενή σχέση με τη δομή και γεωτεκτονική εξέλιξη του υποβάθρου. Για τους λόγους αυτούς θα γίνει περιγραφή και αναφορά στο Αλπικό υπόβαθρο και τη μεταλπική ιζηματογένεση της ευρύτερης περιοχής.

Αλπικό υπόβαθρο της ευρύτερης περιοχής

A. Περιοδοπική ζώνη

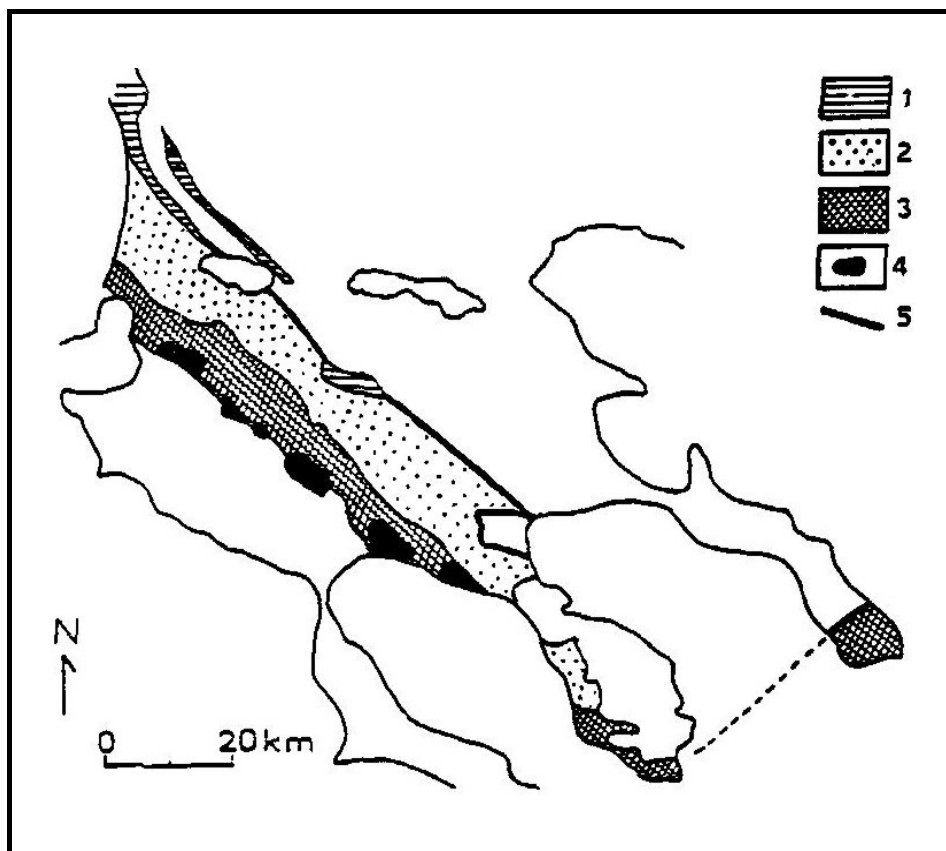
Η Περιοδοπική ζώνη αποτελεί ζώνη των Εσωτερικών Ελληνίδων και δέχθηκε τη δράση της πρώιμης ορογενετικής περιόδου Α. Ιουρασικού – Κ. Κρητιδικού με την οποία πτυχώθηκαν και αναδύθηκαν προσωρινά οι οροσειρές των Εσωτερικών ζωνών (Μουντράκης, 1985).

Η Περιοδοπική εκτείνεται ως μια ζώνη πλάτους 10-20 km, με διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ στη δυτική πλευρά της Σερβομακεδονικής (Σχ. 1). Από τα Ελληνοσκοπιανά σύνορα η ζώνη προεκτείνεται προς τα ΝΑ στη λίμνη του Λαγκαδά, στον κορμό της Χαλκιδικής και τη χερσόνησο της Σιθωνίας όπου κάμπτεται προς τα ΒΑ και με διεύθυνση ΝΔ-ΒΑ περνάει από την άκρη της χερσονήσου του Άθω και προεκτείνεται υποθαλάσσια προς

το νησί της Σαμοθράκης και την περιοχή Αλεξανδρούπολης - Έβρου. Τρεις βασικές ενότητες συγκροτούν την Περιοδοπική ζώνη. Με γενική διάταξη των σχηματισμών τους ΒΔ-ΝΑ, είναι από τα Ανατολικά προς τα Δυτικά:

1. Η ενότητα Δουμπιά.
2. Η ενότητα Μελισσοχωρίου-Χολομώντα.
3. Η ενότητα Άσπρης Βρύσης-Χορτιάτη.

Το βορειοδυτικό τμήμα της περιοχής μελέτης ανήκει γεωτεκτονικά στην Περιοδοπική ζώνη και συγκεκριμένα στην ενότητα Άσπρης Βρύσης-Χορτιάτη, με διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ (Μουντράκης, 1985).



Σχ. 1. Γεωλογικό σκαρίφημα Περιοδοπικής ζώνης (Kockel et al., 1977).

- 1: Ενότητα Δουμπιά,
- 2: Ενότητα Μελισσοχωρίου – Χολομώντα,
- 3: Ενότητα Άσπρης Βρύσης – Χορτιάτη,
- 4: Οφειόλιθοι,
- 5: Όριο με την Σερβομακεδονική.

B. Ζώνη Αξιού

Η ζώνη του Αξιού θεωρείται ως μία παλιά ωκεάνια περιοχή από όπου προήλθαν οι οφειόλιθοι. Η παρουσία τους έχει μεγάλη σημασία για τη γεωτεκτονική εξέλιξη των Ελληνίδων και καθορίζει τη γεωτεκτονική θέση της ζώνης Αξιού ως τον παλιό ωκεάνιο χώρο της Τηθύος με ωκεάνιο φλοιό και ιζήματα βαθιάς θάλασσας στη διάρκεια του Μεσοζωικού (Μουντράκης, 1985). Η οριστική διαίρεση της ζώνης Αξιού έγινε από τον Mercier (1968) σε τρεις υποζώνες:

1. Την αύλακα της Παιονίας.
2. Το ύβωμα του Πάικου.
3. Την αύλακα της Αλμωπίας.

Το Νοτιοδυτικό τμήμα της περιοχής μελέτης ανήκει στην ενότητα της Παιονίας. Βασικό τεκτονικό χαρακτηριστικό της ζώνης Παιονίας είναι η λεπιδοειδής τεκτονική. Τα τεκτονικά λείπια, που σχηματίστηκαν από τις Τριτογενείς φάσεις πτυχώσεων, έχουν μικρές ή μεγάλες διαστάσεις. Η σημερινή αντίληψη για τη ζώνη είναι ότι αντιπροσωπεύει τμήμα της παλαιάς ωκεάνιας περιοχής της Τηθύος. Με βάση τα αλπικά ιζήματα η ζώνη της Παιονίας διακρίθηκε σε επί μέρους ενότητες πετρωμάτων ως εξής (Μουντράκης, 1985):

A. Προπαιονικές ενότητες:

1. Ενότητα Γευγελής.
2. Ενότητα Ωραιοκάστρου.
3. Ενότητα Βαφειοχωρίου.
4. Ενότητα Αρτζάν.

B. Ανατολικές ενότητες:

1. Ενότητα Άσπρης Βρύσης.
2. Ενότητα Μεταλλικού.
3. Ενότητα Λεβεντοχωρίου.

Οι γεωλογικοί σχηματισμοί που παρατηρούνται στην εξεταζόμενη περιοχή διακρίνονται στους προ-Τριτογενείς και μετά-Τριτογενείς σχηματισμούς (Νεογενείς και Τεταρτογενείς αποθέσεις) που καταλαμβάνουν μεγάλη έκταση και καλύπτουν κυρίως το πεδινό τμήμα και τους πρόποδες των βουνών που περιβάλλουν την περιοχή (Παπαγεωργάκης και Κουμαντάκης, 1978).

Το προ-Τριτογενές υπόβαθρο αποτελείται από μεταμορφωμένα και πυριγενή πετρώματα. Τα μεταμορφωμένα πετρώματα αποτελούνται από φυλλίτες, χαλαζίτες,

σχιστόλιθους και γενέσιους που κατά θέσεις παρουσιάζουν ενστρώσεις μαρμάρων και κρυσταλλικών ασβεστόλιθων. Τα πυριγενή πετρώματα του υποβάθρου είναι οι γρανοδιορίτες, γάββροι, περιδοτίτες και δουνίτες.

Τα ιζήματα που πλήρωσαν την περιοχή μελέτης αποτελούνται από αποθέσεις του Νεογενούς, του Πλειστόκαινου και του Ολόκαινου. Οι σχηματισμοί αυτοί χαρακτηρίζονται από τρεις φάσεις: Τη φάση των ασβεστόλιθων, τη φάση των κροκαλών με άμμους και τη φάση των μαργών και αργίλων.

Η πρώτη φάση συναντάται κυρίως στο Νότιο τμήμα της περιοχής μελέτης (Νέα Γωνιά, Περιβόλια, Κορυφή), η δεύτερη φάση συναντάται στο κεντρικό και ΒΔ τμήμα της περιοχής (Αγ. Αντώνιος, Βασιλικά, Ν. Ραιδεστός, Θέρμη), ενώ η τρίτη φάση εντοπίζεται στα Δ-ΝΔ (Τρίλοφο, Επανωμή, Λάκκωμα, Νέα Σίλατα) και στη Β-ΒΔ πλευρά. Οι Τεταρτογενείς αποθέσεις καταλαμβάνουν τα πεδινά τμήματα και μερικώς τις περιοχές που βρίσκονται στις παρυφές των βουνών. Οι αποθέσεις αυτές αποτελούνται από άμμους, κροκάλες, λατύπες, ψηφίδες και ερυθρές αργίλους. Η προέλευση των Ολοκαινικών αποθέσεων είναι χερσαία και το πάχος τους, σύμφωνα με στοιχεία γεωτρήσεων, δεν υπερβαίνει τα πενήντα μέτρα (Ναγκούλης και Λουπασάκης, 2001).

Τα τεκτονικά επεισόδια στην περιοχή μελέτης έλαβαν χώρα στο τέλος του Νεογενούς και στις αρχές του Τεταρτογενούς και είχαν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ρηγμάτων με διεύθυνση ΑΝΑ-ΔΒΔ. Το νεαρό της ηλικίας των συγκεκριμένων ρηγμάτων υποδηλώνεται και από τις αναβλύσεις θερμομεταλλικών νερών που παρατηρούνται σε διάφορες θέσεις κατά μήκος τους (πηγές Αγίας Παρασκευής, Σουρωτής) (Ναγκούλης και Λουπασάκης, 2001).

Δειγματοληψία

Συλλέχθηκαν δεκάξι επιφανειακά δείγματα (περίπου 1kg για κάθε δείγμα) από πρανή δρόμων και ρέματα, ΝΑ της πόλης της Θεσσαλονίκης (Χάρτης 1). Τα υλικά αυτά χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των πηλολιθικών σχηματισμών από τους οποίους προέρχονται, καθώς και των μεταβολών που παρουσιάζονται στα διάφορα κλάσματά τους.

Ο όρος πηλολιθικοί σχηματισμοί αναφέρεται σε υλικά τα περισσότερα των οποίων εμφανίζονται ως γεώδεις, μαλακές και ημιεύθρυπτες αποθέσεις. Οι πηλόλιθοι είναι τα

πιο διαδομένα ιζηματογενή πετρώματα, συνήθως έχουν χρώμα τεφρό, τεφροπράσινο και είναι κυρίως θαλάσσιας προέλευσης (Τσιραμπίδης, 1993). Σύμφωνα με τους Potter et al. (1980) τα συστατικά των πηλόλιθων είναι:

A. Κόρια: Χαλαζίας, άστριοι (τα πλαγιόκλαστα είναι αφθονότερα των αλκαλιούχων αστρίων), μοσχοβίτης, αργιλικά ορυκτά (ιλλίτης, σμεκτίτης, καολινίτης, χλωρίτης, βερμικουλίτης, μικτή φάση ιλλίτη/σμεκτίτη, μικτή φάση χλωρίτη/βερμικουλίτη) κ.λπ.

B. Δευτερεύοντα: Ασβεστίτης, δολομίτης, οξείδια σιδήρου, ζεόλιθοι κ.λπ.

Ιδιαίτερο γνώρισμα των περισσότερων πηλόλιθων είναι το υψηλό ποσοστό της οργανικής ύλης που μπορεί να φτάσει και το 40% του συνολικού ιζήματος και η παρουσία απολιθωμάτων όπως διαπιστώθηκε και στην περιοχή μελέτης. Μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανική ύλη δίνει σκούρο μέχρι μαύρο χρώμα στους πηλόλιθους.

Όλα τα δείγματα έχουν ηλικία Α. Μειόκαινου – Κ. Πλειστόκαινου. Οι θέσεις δειγματοληψίας και τα χαρακτηριστικά τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά των ιζηματογενών δειγμάτων που μελετήθηκαν.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΠΕΡΙΟΧΗ	ΧΡΩΜΑ / ΠΕΤΡΩΜΑ	ΑΠΟΛΙΘΩΜΑΤΑ
M1	Θέρμη	Ερυθρή άργιλος	Πικερμική πανίδα
M2	N. Ραιδεστός	Ερυθρή άργιλος	
M3	Σουρωτή	Ερυθρή άργιλος	Hipparion
M4	Αγ. Αντώνιος	Σειρά κροκαλοπαγών με ενστρώσεις ερυθρών αργίλων	
M5	Αγ. Αντώνιος	Ερυθρή άργιλος	
M6	Κρήνη	Ερυθρή άργιλος	
M7	Πετράλωνα	Ερυθρή άργιλος	
M8	Ελαιοχώρια	Ερυθρή άργιλος	
M9	N. Τρίγλια	Ερυθρή άργιλος	
M10	Φλογητά	Ερυθρή άργιλος	
M11	Σωζόπολη	Ερυθρή άργιλος	Planorbis sp., Paradacna operculum sp.
M12	N. Σίλατα	Ερυθρή άργιλος	
M13	Αγ. Παύλος	Ψαμμιτομάργα σειρά	
M14	Λάκκωμα	Ψαμμιτομάργα σειρά	
M15	Επανωμή	Ψαμμίτης	Μαλάκια Ποντίου
M16	Τρίλοφος	Ψαμμίτης	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ: ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΚΑΙ ΛΙΘΟΛΟΓΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ

1.1. Προετοιμασία δειγμάτων

Τα κλαστικά ιζηματογενή πετρώματα όπως είναι γνωστό σχηματίζονται από την απόθεση και συγκόλληση ή μη υλικών αποσάθρωσης, που αιωρούνται στο νερό ή στον αέρα. Τα αρχικά πετρώματα από τα οποία προέρχονται τα κλαστικά ιζήματα μπορεί να είναι πυριγενή, μεταμορφωμένα ή παλιότερα ιζηματογενή πετρώματα. Τα υλικά αυτά, στην αρχή είναι ψαθυρά στη συνέχεια όμως συμπαγοποιούνται (Τσιραμπίδης, 1993).

Με τον θρυμματισμό αποβλέπουμε στον περιορισμό των παραγόντων που συντελούν στη συσσωμάτωση και στη συμπαγοποίηση των κλαστικών υλικών. Ο θρυμματισμός θεωρείται επιτυχής εφόσον προσεγγίζουμε τους κόκκους του ιζήματος χωρίς να αλλοιώνουμε τις αρχικές διαστάσεις τους και την μορφολογία των κόκκων. Στα υλικά αυτής της μελέτης, ως αρκετά ψαθυρά, εφαρμόστηκε ήπιος θρυμματισμός ο οποίος περιλαμβάνει μηχανικό θρυμματισμό, κατεργασία με ήπια χημικά αντιδραστήρια και εφαρμογή υπερήχων για καλύτερη αποσυσσωμάτωση των κόκκων.

1.1.1. Μηχανικές κατεργασίες

Στα δείγματα τα συμπαγοποιημένα προηγήθηκε θρυμματισμός με σφυρί. Το θρυμματισμένο υλικό συγκεντρώθηκε σε κάψες και ξηράθηκε στους 90° C. Μετά την ξήρανση τα δείγματα αποσυσσωματώθηκαν σε δονούμενο μύλο βολφραμίου. Η διάρκεια αποσυσσωμάτωσης είναι ανάλογη του βαθμού αποσκλήρυνσης του δείγματος. Για τα συγκεκριμένα δείγματα η κονιοποίηση είχε διάρκεια περίπου ενός λεπτού.

Για την εφαρμογή των χημικών κατεργασιών πάρθηκε το <2 mm κλάσμα με χρήση δονούμενων κόσκινων. Η απαιτούμενη ποσότητα του δείγματος ποικίλλει ανάλογα με τη φύση του ιζήματος. Ποσότητα περίπου 10 g από κάθε δείγμα ήταν ικανοποιητική για τη συνέχεια των κατεργασιών.

Ο μηχανικός θρυμματισμός με σφυρί και ο συμπληρωματικός με δονούμενο μύλο αποδείχτηκε ανεπαρκής, εξαιτίας της ισχυρής συμπαγοποίησης των δειγμάτων. Για το λόγο αυτό τα συμπαγή στη μάζα και ομοιογενή στη σύσταση θρύμματα, υποβλήθηκαν στη συνέχεια σε χημικές κατεργασίες.

1.1.2. Χημικές κατεργασίες

Η συμπαγοποίηση του υλικού προέρχεται από τη δράση διαλυτών ηλεκτρολυτών και ανταλλάξιμων μεταλλικών κατιόντων και από τη συνδρομή χημικών συγκολλητικών ουσιών όπως είναι:

- α. Τα ανθρακικά άλατα Ca και Mg, καθώς και τα θειικά άλατα (π.χ. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
- β. Η οργανική ύλη.
- γ. Τα μεταλλικά οξείδια του Fe και τα υδροξείδια του Fe και Al.
- δ. Το κολλοειδή SiO_2 και Al_2O_3 .

Οι χημικές κατεργασίες είναι απαραίτητες για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων συγκολλητικών υλικών από ένα ίζημα, γιατί με τη δράση των ήπιων χημικών αντιδραστηρίων αποδεσμεύονται μεταξύ τους οι κόκκοι, αποκτούν τη φυσική τους μορφολογία και επανέρχονται στο αρχικό τους μέγεθος. Έχει αποδειχτεί ότι η παρουσία ξένων υλικών εμποδίζει τον παράλληλο προσανατολισμό των φυλλωδών κρυστάλλων των αργιλικών ορυκτών με αποτέλεσμα να ελαττώνονται οι εντάσεις των ανακλάσεων τους στα περιθλασιογράμματα (από Τρώντσιο, 1991).

Οι χημικές κατεργασίες που προτείνονται από τον Jackson (1974) δεν προσβάλλουν τα φυλλοπυριτικά ορυκτά, είναι σύντομες και απαλλαγμένες αναλυτικών δυσκολιών. Κατά σειρά εφαρμόστηκαν οι παρακάτω χημικές κατεργασίες κατά Jackson (1974):

A. Απομάκρυνση ανθρακικών αλάτων Ca και Mg

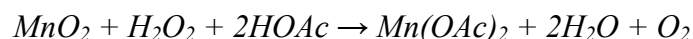
Για την αφαίρεση των ανθρακικών και διαλυτών αλάτων χρησιμοποιήθηκε ρυθμιστικό διάλυμα 1N οξικού νατρίου (NaOAc) με $\text{pH} = 5$. Από το κονιοποιημένο αρχικό υλικό ζυγίστηκε ποσότητα 10 g του <2 mm κλάσματος και τοποθετήθηκε σε φιάλη φυγοκέντρισης των 250 ml. Στη συνέχεια προστέθηκε το ρυθμιστικό διάλυμα, πραγματοποιήθηκε έντονη ανάδευση του υλικού χρησιμοποιώντας γυάλινη ράβδο με τρίφτη και στη συνέχεια τοποθετήθηκε στο υδρόλουτρο σε 80°C για 30 λεπτά περίπου με συνεχείς αναδεύσεις. Ακολούθησαν τρεις φυγοκεντρικές πλύσεις με το

ρυθμιστικό διάλυμα. Η φυγοκέντριση έγινε στις 2.500 στροφές για τέσσερα λεπτά περίπου.

B. Απομάκρυνση οργανικής ύλης και MnO₂

Η αφαίρεση της οργανικής ύλης και του MnO₂ έγινε με επίδραση H₂O₂. Στα δείγματα τα ελεύθερα από τις ανθρακικές ενώσεις προστέθηκαν περίπου 20 ml απιονισμένου νερού και τοποθετήθηκαν στο υδρόλουτρο με θερμοκρασία 80° C. Στη συνέχεια προστέθηκαν περιοδικά 5 ml H₂O₂ σε κάθε φιάλη αναδεύοντας συνεχώς για την αποφυγή υπερχειλίσης, εξαιτίας του αφρίσματος, ιδιαίτερα σε δείγματα πλούσια σε οργανική ύλη. Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν 30 ml H₂O₂ με τον ίδιο ρυθμό για κάθε δείγμα. Μετά την τελευταία προσθήκη οι φιάλες καλύφθηκαν με υάλους ωρολογίου και έμειναν στο υδρόλουτρο περίπου για τρεις ώρες. Ακολούθησαν τρεις φυγοκεντρικές πλύσεις με ρυθμιστικό διάλυμα NaOAc και μία με μεθανόλη. Η φυγοκέντριση έγινε στις 2.500 στροφές για τέσσερα λεπτά.

Κατά τη διάσπαση του H₂O₂ ελευθερώνεται O₂ που οξειδώνει την οργανική ύλη και ταυτόχρονα διαλύει το MnO₂ σύμφωνα με την αντίδραση:



Το σκούρο χρώμα του αρχικού υλικού, που οφειλόταν στην παρουσία της οργανικής ύλης, έχει εξαφανιστεί.

Γ. Απομάκρυνση οξειδίων Fe και υδροξειδίων Fe και Al

Η απομάκρυνση των άμορφων χιτώνων και κρυσταλλικών μορφών οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου (κυρίως του αιματίτη και του γκαιτίτη), διευκολύνει το διαμερισμό και την απελευθέρωση των πυριτικών ορυκτών του δείγματος. Κατά την αφαίρεση των υλικών αυτών δεν πρέπει να προσβάλλονται τα φυλλοπυριτικά ορυκτά ούτε ο σίδηρος των άλλων ορυκτών και να μην επηρεάζεται η ικανότητα για ανταλλαγή ιόντων (Τσιραμπίδης, 1993).

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε διθειονικό νάτριο (Na₂S₂O₄) ως μέσο αναγωγής, διττανθρακικό νάτριο (NaHCO₃) ως ρυθμιστικός παράγοντας και κιτρικό νάτριο (Na₃C₆H₅O₇ · 2H₂O) ως παράγοντας συγκράτησης του Fe²⁺ και Fe³⁺.

Μετά την τελευταία πλύση με μεθανόλη στην προηγούμενη κατεργασία, προστέθηκαν 10 ml διαλύματος NaCl σε κάθε φιάλη, συμπληρώθηκε απιονισμένο νερό και φυγοκεντρίθηκαν στις 3.000 στροφές για επτά λεπτά. Μετά την απόχυση προστέθηκαν 50 ml ρυθμιστικού διαλύματος pH = 7,3, το υλικό ανακατώθηκε και οι

φιάλες τοποθετήθηκαν στο υδρόλουτρο. Όταν η θερμοκρασία έφθασε στους 75-80° C προστέθηκαν 2 g διθειονικού νατρίου, ακολούθησε έντονη ανάδευση και παραμονή στο υδρόλουτρο για 15 λεπτά περίπου.

Η κατεργασία συνεχίστηκε με δύο φυγοκεντρίσεις με το ίδιο ρυθμιστικό διάλυμα (στις 2.500 στροφές για τέσσερα λεπτά), μία με απιονισμένο νερό (στις 3.000 στροφές για 10 λεπτά) και μία με μεθανόλη (στις 2.500 στροφές για τέσσερα λεπτά). Στο τέλος προστέθηκε απιονισμένο νερό, πραγματοποιήθηκε έντονο ανακάτωμα με γυάλινη ράβδο με τρίφτη και συνεχίσαμε με κλασματοποίηση των κόκκων κάθε δείγματος.

1.2. Κοκκομετρική ανάλυση

1.2.1. Ιστολογικά χαρακτηριστικά

Ο ιστός των κλαστικών ιζηματογενών πετρωμάτων δείχνει τις φυσικές διεργασίες που έχουν επηρεάσει κάθε κόκκο κατά τη διάρκεια της ζωής του. Η εξέταση του ιστού βοηθά στην ταξινόμηση και στον καθορισμό της προέλευσής τους και δίνει στοιχεία για τις φυσικές διεργασίες που έχουν επιδράσει πάνω σε κάθε κόκκο κατά τη διάρκεια της μεταφοράς και απόθεσής του.

Κάθε ίζημα αποτελείται από ένα πληθυσμό κόκκων και τα χαρακτηριστικά του ιστού όλων των κόκκων καθορίζουν τις στατιστικές παραμέτρους του ιζήματος. Η εκατοστιαία κατά βάρος κατανομή των κόκκων μεταξύ διάφορων ορίων μεγέθους χρησιμοποιείται ως βάση για τον προσδιορισμό των άλλων παραμέτρων ιστού που είναι ενδεικτικές του περιβάλλοντος απόθεσης, καθώς και των μητρικών πετρωμάτων από τα οποία προέρχονται (Τσιραμπίδης, 1993).

Οι κλίμακες που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση του μεγέθους των κόκκων είναι:

- 1) Η κλίμακα Wentworth (1922) ή γεωμετρική, όπου το μέγεθος εκφράζεται σε mm.
- 2) Η κλίμακα Krumbein (1934) ή αριθμητική, όπου το μέγεθος εκφράζεται σε μονάδες Φ σύμφωνα με την εξίσωση: $\Phi = -\log_2 \delta$ (όπου δ : διάμετρος κόκκων σε mm).

Η αντιστοιχία ανάμεσα στη γεωμετρική και αριθμητική κλίμακα μεγέθους φαίνεται στον Πίνακα 2.

Για τα υλικά που έχουν μέγεθος άμμου, ιλύος και αργίλου δεχόμαστε πάντοτε ένα σφαιρικό σχήμα (Τρώντσιος, 1991). Από τις φυσικές παραμέτρους η σχετική ποικιλία μεγέθους, καθώς και η κατά βάρος κοκκομετρική σύσταση προσδιορίστηκε με κλασματοποίηση κάθε δείγματος.

Πίνακας 2. Κοκκομετρικές κλίμακες Wentworth (1922) και Krumbein (1934).

Λιθολογική τάξη	Wentworth (mm)	Krumbein (Φ)*
κροκάλες ή λατύπες ↑ ↓ άμμος ↓ ιλύς ↓ αργίλος	_____ 256 _____	- 8
	_____ 128 _____	- 7
	_____ 64 _____	- 6
	_____ 32 _____	- 5
	_____ 16 _____	- 4
	_____ 8 _____	- 3
	_____ 4 _____	- 2
	_____ 2 _____	- 1
	πολύ αδρόκοκκη	
	_____ 1 _____	0
	αδρόκοκκη	
	_____ 0,5 _____	1
	μεσόκοκκη	
	_____ 0,25 _____	2
	λεπτόκοκκη	
	_____ 0,125 _____	3
	πολύ λεπτόκοκκη	
	_____ 0,06 _____	4
	αδρόκοκκη	
	_____ 0,032 _____	5
	μεσόκοκκη	
	_____ 0,016 _____	6
	λεπτόκοκκη	
	_____ 0,008 _____	7
	πολύ λεπτόκοκκη	
	_____ 0,004 _____	8
	_____ 0,002 _____	9
	_____ 0,001 _____	10
	_____ 0,0005 _____	11
	_____ 0,00025 _____	12

*Φ= -log₂δ (δ σε mm).

1.2.2. Κλασματοποίηση δειγμάτων

Τα κλάσματα (σε μm) που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη των πηλολιθικών ιζημάτων μαζί με τους αναγκαίους χρόνους απόληψής τους (σε θερμοκρασία νερού περίπου 20°C) είναι τα παρακάτω:

Κλάσματα	Διάμετρος κόκκων	Χρόνος απόληψης
Άμμος	$>63\ \mu\text{m}$	$\downarrow 1\ \text{cm}$: 3 sec
Ιλύς	$63\text{-}2\ \mu\text{m}$	1.000 rpm για 2,5 min
Αργίλος	$<2\ \mu\text{m}$	

Στην πρώτη φάση της κλασματοποίησης διαχωρίστηκε το κλάσμα της άμμου από τα κλάσματα της ιλύος και αργίλου με όριο τα $0,063\ \text{mm}$ ($63\ \mu\text{m}$). Το πρώτο κλάσμα διαχωρίστηκε με ελεύθερη πτώση των κόκκων, εξαιτίας της επιτάχυνσης της βαρύτητας σε αιώρημα απιονισμένου νερού, ενώ τα επόμενα κλάσματα της ιλύος και αργίλου με φυγοκεντρική επιτάχυνση.

Πριν από κάθε ελεύθερη πτώση ή φυγοκέντριση γινόταν έντονη ανάδευση με γυάλινη ράβδο και δονητή υπερήχων για τον πλήρη διαμερισμό του υλικού. Ο χρόνος χρήσης των υπερήχων δεν ήταν μεγάλος, ώστε να αποφευχθεί η θρόμβωση των κόκκων, εξαιτίας της υπερθέρμανσης του αιωρήματος.

Οι συνθήκες καθορίζονται από τα διαγράμματα των Tanner και Jackson (1947) (Σχ. 2) σε εφαρμογή του τύπου του Stokes, επειδή η διάμετρος των κόκκων είναι μικρότερη από $1\ \text{mm}$ σε όλα τα δείγματα.

$$U = (d_s - d) g D^2 / 18n, \text{ όπου:}$$

U = ταχύτητα καθίζησης των κόκκων (cm/sec)

d_s = μέση πυκνότητα κόκκων (g/cm^3)

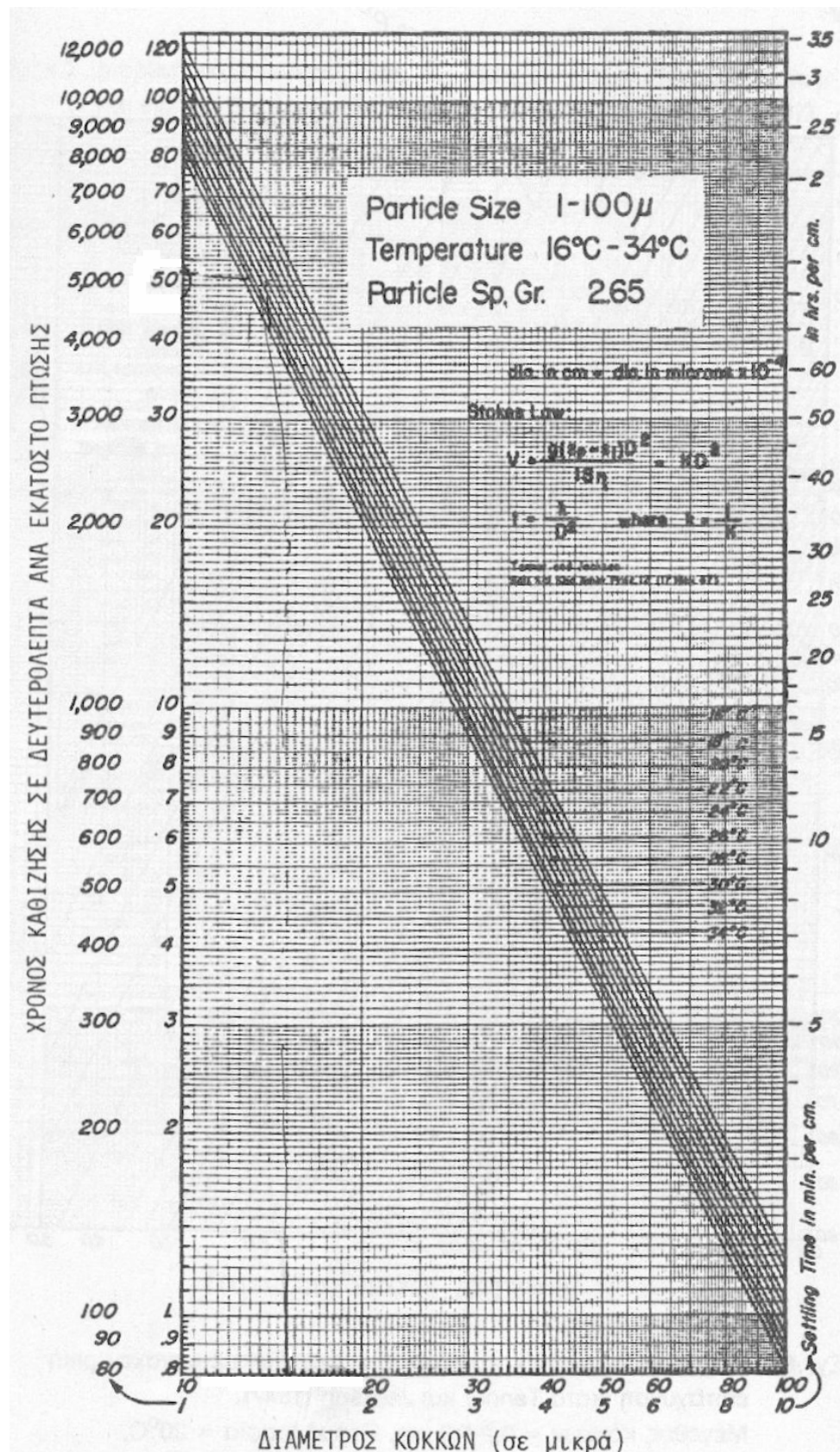
d = πυκνότητα ρευστού (g/cm^3)

D = μέση διάμετρος κόκκων (mm)

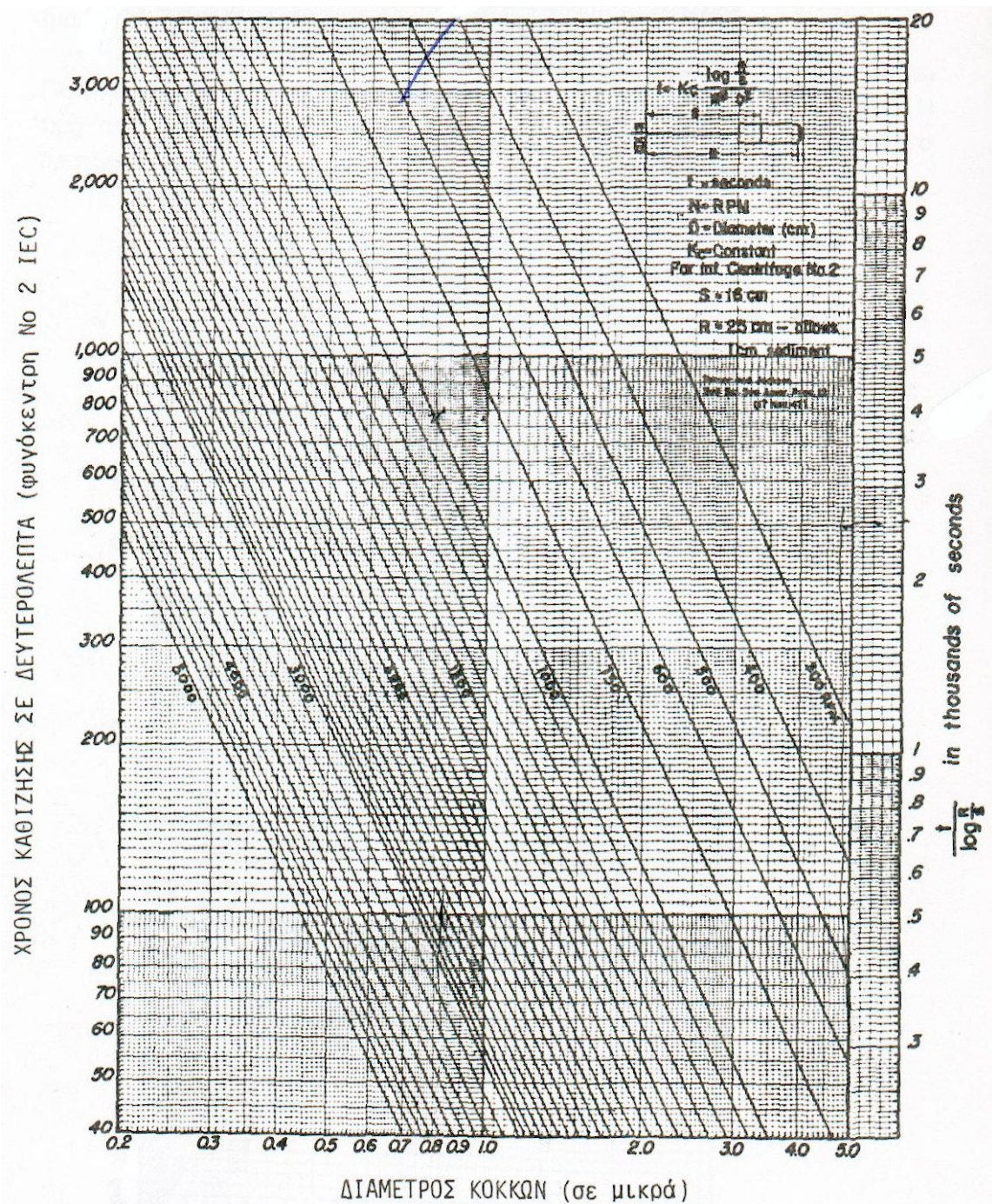
n = ιξώδες του ρευστού ($\text{poises} = \text{dynes}\cdot\text{sec}/\text{cm}^2$)

g = η επιτάχυνση της βαρύτητας (cm/sec^2)

Τα κλάσματα της αργίλου με διάμετρο κόκκων $<2\ \mu\text{m}$ διαχωρίστηκαν με φυγοκεντρική επιτάχυνση σε φυγοκεντρική συσκευή IEC, σύμφωνα με το διάγραμμα Tanner και Jackson (1947) (Σχ. 3). Επειδή οι πυκνότητες των σωματιδίων ποικίλλουν από ορυκτό σε ορυκτό, είναι διεθνώς αποδεκτό ότι το μέσο ειδικό βάρος είναι ίσο με



Σχ. 2. Νομόγραμμα χρόνου καθίζησης κόκκων με επιτάχυνση της βαρύτητας (Tanner και Jackson, 1947).



Σχ. 3. Νομόγραμμα χρόνου καθίζησης κόκκων με φυγόκεντρική επιτάχυνση (Tanner και Jackson, 1947).

Μέγεθος κόκκων = 0,2-5,0 μm .

Θερμοκρασία = 20° C.

Ειδικό βάρος κόκκων = 2,5.

2,65 για τα κλάσματα με διάμετρο κόκκων >2 μm και 2,50 για τα κλάσματα με διάμετρο κόκκων <2 μm .

Από κάθε κλάσμα ετοιμάστηκαν παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα για την ακτινογραφική εξέταση με καθίζηση του αιωρούμενου υλικού σε αντικειμενοφόρες πλάκες και στέγνωμα σε θερμοκρασία δωματίου για 12 ώρες περίπου. Στη συνέχεια τα τρία κλάσματα (>63 μm , 63-2 μm και <2 μm) τοποθετήθηκαν σε κάψες από πορσελάνη και θερμάνθηκαν σε φούρνο στους 100° C για να στεγνώσουν. Τέλος, ζυγίστηκαν και προσδιορίστηκε η εκατοστιαία αναλογία κατά βάρος κάθε κλάσματος, καθώς και το συνολικό περιεχόμενο των ανθρακικών αλάτων, της οργανικής ύλης και των οξειδίων του Fe και υδροξειδίων του Fe και Al κάθε δείγματος (Πίν. 3).

Η συμμετοχή των υλικών αυτών κυμαίνεται από 3 ως 14% στα περισσότερα δείγματα και δεν χαρακτηρίζεται υψηλή. Εξαιρέση αποτελούν τα M7, M9, M11, M14 και M16 δείγματα με μέση τιμή συμμετοχής 29%. Η υψηλή συμμετοχή των ανθρακικών αλάτων, της οργανικής ύλης και των οξειδίων Fe του και υδροξειδίων του Fe και Al, σημαίνει περιβάλλον χαμηλού δυναμικού οξείδωσης (Degens, 1967).

Πίνακας 3. Κοκκομετρική κατανομή (κ.β. %) και λιθολογική ταξινόμηση των δειγμάτων που αναλύθηκαν μετά τις χημικές κατεργασίες.

	C.O.I.	Άμμος	Ιλύς	Άργιλος
Δείγματα	(%)	>63 μm	63-2 μm	<2 μm
M1	10	40	25	25
M2	13	52	19	16
M3	4	70	18	8
M4	3	33	38	26
M5	5	12	41	42
M6	12	16	27	45
M7	33	24	22	21
M8	14	36	13	37
M9	38	25	13	24
M10	9	44	21	26
M11	23	27	17	33
M12	5	59	21	15
M13	6	15	37	42
M14	23	56	6	15
M15	8	47	20	24
M16	21	49	14	16

C.O.I.: Ανθρακικά άλατα, οργανική ύλη, οξείδια του Fe και υδροξείδια του Fe και Al.

1.2.3 Κοκκομετρική σύσταση δειγμάτων

Με τη διάλυση των ανεπιθύμητων συγκολλητικών υλικών, οι κόκκοι των ορυκτών απελευθερώνονται, επανέρχονται στο αρχικό τους μέγεθος και αποκτούν την πρωταρχική τους μορφολογία. Με την κλασματοποίηση αποκαλύπτεται η ποικιλία μεγέθους και προσδιορίζεται η αφθονία τους στα διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα.

Η ταξινόμηση και ο λιθολογικός χαρακτήρας κατά Folk et al. (1970) κάθε δείγματος παρουσιάζεται στον Πίνακα 4. Διαπιστώνεται γενικά ότι στα περισσότερα δείγματα επικρατούν τα αδρόκοκκα κλαστικά υλικά (αμμοπηλώδη). Ειδικότερα, διαπιστώνεται ότι στο σύνολο των 16 δειγμάτων που αναλύθηκαν, τα 10 εμφανίζουν ποσοστά άμμου μεγαλύτερα από 40%, ενώ στα υπόλοιπα 6 τα ποσοστά άμμου είναι 13-35%. Η άργιλος (<2 μm) αποτελεί το δεύτερο σε αφθονία συστατικό. Το ποσοστό της κυμαίνεται από 8 ως 52%. Σε 6 δείγματα ξεπερνά το 40%. Η ιλύς (63-2 μm) αποτελεί το τρίτο σε αφθονία συστατικό. Η συμμετοχή της περιορίζεται κατά κανόνα σε ποσοστά μικρότερα του 30%. Εξάιρεση αποτελούν τέσσερα δείγματα με ποσοστά 33-43%.

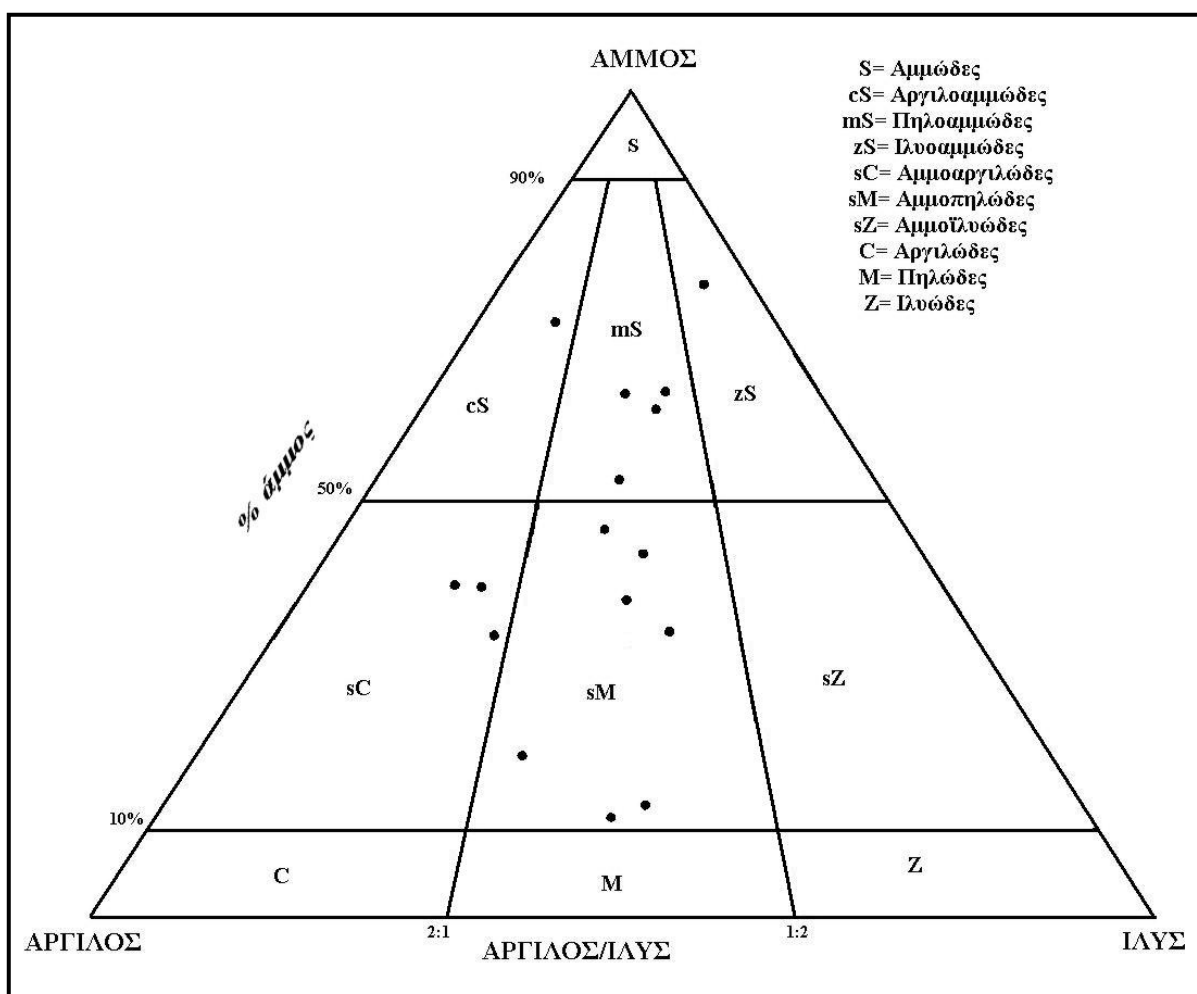
Πίνακας 4. Κοκκομετρική κατανομή (κ.β. %) των δειγμάτων που αναλύθηκαν με επιτάχυνση βαρύτητας και φυγοκεντρική επιτάχυνση.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΑΜΜΟΣ	ΙΛΥΣ	ΑΡΓΙΛΟΣ	ΣΧΕΣΗ ΙΛΥΟΣ/ΑΡΓΙΛΟΥ	ΤΑΞΗ	ΛΙΘΟΛΟΓΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΑΣ
M1	44	28	28	1	sM	Αμμοπηλώδες
M2	60	22	18	1,2	mS	Πηλοαμμώδες
M3	73	19	8	2,4	zS	Ιλοαμμώδες
M4	34	39	27	1,4	sM	Αμμοπηλώδες
M5	13	43	44	0,9	sM	Αμμοπηλώδες
M6	18	30	52	0,6	sM	Αμμοπηλώδες
M7	36	33	31	1,1	sM	Αμμοπηλώδες
M8	42	15	43	0,3	sC	Αμμοαργιλώδες
M9	40	20	40	0,5	sC	Αμμοαργιλώδες
M10	48	23	29	0,8	sM	Αμμοπηλώδες
M11	35	22	43	0,5	sC	Αμμοαργιλώδες
M12	62	22	16	1,4	mS	Πηλοαμμώδες
M13	16	39	45	0,9	sM	Αμμοπηλώδες
M14	72	8	20	0,4	cS	Αργιλοαμμώδες
M15	52	22	26	0,8	mS	Πηλοαμμώδες
M16	62	18	20	0,9	mS	Πηλοαμμώδες

1.2.4. Λιθολογική σύσταση και χαρακτηρισμός δειγμάτων

Με την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της κοκκομετρικής ανάλυσης, προσδιορίστηκε ο λιθολογικός χαρακτήρας των δειγμάτων. Το περιεχόμενο των δειγμάτων σε άμμο, ιλύ και άργιλο παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.

Η ταξινόμηση έγινε με τη χρήση του τριγωνικού διαγράμματος των Folk et al. (1970) (Σχ. 4) με βάση τη λιθολογική τους σύσταση. Διαπιστώθηκε ότι από το σύνολο των 16 δειγμάτων που αναλύθηκαν τα 7 χαρακτηρίζονται ως αμμοπηλώδη, τα 4 ως πηλοαμμώδη, τα 3 ως αμμοαργιλώδη, 1 χαρακτηρίζεται ως αργιλοαμμώδες και 1 ως ιλυοαμμώδες.



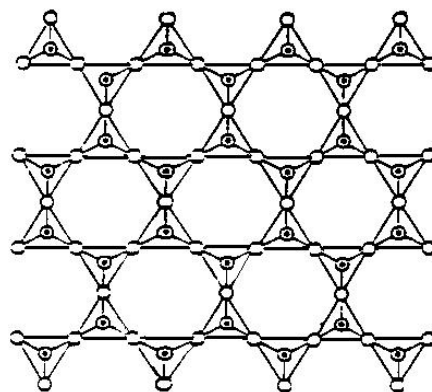
Σχ. 4. Ταξινόμηση και χαρακτηρισμός δειγμάτων κατά Folk et al. (1970).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ: ΔΟΜΙΚΑ ΚΑΙ ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΥΛΛΟΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ

2.1. Γενικά

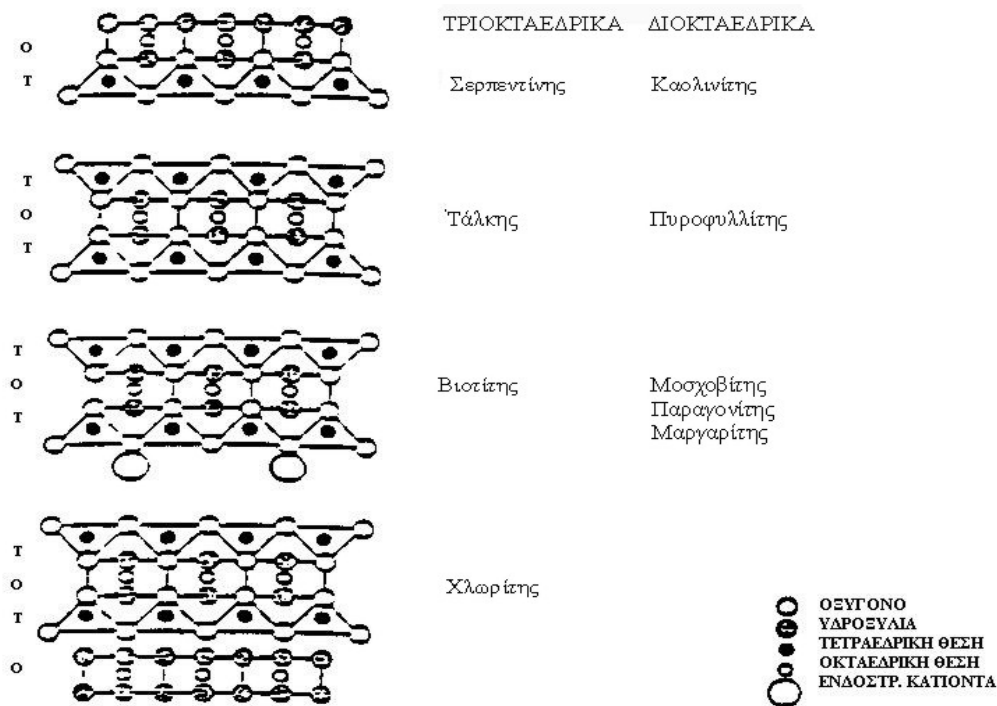
Τα φυλλοπυριτικά ορυκτά χαρακτηρίζονται από ένα συνεχές δισδιάστατο στρώματων βάσεων των πυριτικών τετραέδρων γνωστό ως T φύλλο, το οποίο αποτελείται από δύο επίπεδα ανιόντων οξυγόνου και υδροξυλίου με Si στις τετραεδρικές θέσεις που βρίσκονται μεταξύ των ανιοντικών αυτών επιπέδων (από Χριστοφίδη, 1991).

Τα υδροξύλια βρίσκονται στο άνω επίπεδο, στο κέντρο των δακτυλίων που σχηματίζονται από τις κορυφές των τετραέδρων. Κάθε τετράεδρο μοιράζεται τρία οξυγόνα με γειτονικά τετράεδρα κατά μήκος της βάσεως του φύλλου, ενώ το τέταρτο οξυγόνο συνδέεται με άλλα κατιόντα σε οκταεδρικές θέσεις. Έτσι, δημιουργείται ένα στρώμα τετραέδρου-οκταέδρου γνωστό ως T-O. Η παρεμβολή οκταεδρικού στρώματος μεταξύ δύο τετραεδρικών δημιουργεί το στρώμα T-O-T (Σχ. 5).



Σχ. 5. Ιδεατό στρώμα τετραέδρων-οκταέδρων φυλλοπυριτικών ορυκτών (από Χριστοφίδη, 1991).

Τα φυλλοπυριτικά ορυκτά διακρίνονται σε διοκταεδρικά και τριοκταεδρικά. Διοκταεδρικά είναι εκείνα στα οποία δύο από τις τρεις διαθέσιμες οκταεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται από τρισθενή κατιόντα, συνήθως από Al. Στα τριοκταεδρικά ορυκτά και οι τρεις οκταεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται από δισθενή κατιόντα, συνήθως από Mg ή Fe (από Χριστοφίδη, 1991) (Σχ. 6).



Σχ. 6. Δομή διοκταεδρικών και τριοκταεδρικών φυλλοπυριτικών ορυκτών (από Χριστοφίδη, 1991).

Τα στρώματα T-O και T-O-T συνδέονται μεταξύ τους είτε με ασθενείς δεσμούς ηλεκτροστατικής φύσης είτε με ενδοστρωματικά κατιόντα Na, K και Ca. Οι ασθενείς δεσμοί μεταξύ των στρωμάτων έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία του τέλειου σχισμού που χαρακτηρίζει τα ορυκτά αυτά (από Χριστοφίδη, 1991). Μεταξύ των ορυκτών που υπάγονται στα φυλλοπυριτικά συγκαταλέγονται τα ορυκτά της αργίλου, ο τάλκης, οι χλωρίτες, οι μαρμαρυγίες κ.λπ.

I. Ομάδα μαρμαρυγιών

Πρόκειται για φυλλοπυριτικές ενώσεις του Al, Fe και Mg. Είναι φυλλώδους δομής στην οποία κάθε πυριτικό τετράεδρο μοιράζεται τα οξυγόνα μιας από τις τρεις τριγωνικές του βάσεις με άλλα τετράεδρα σχηματίζοντας έτσι ένα δισδιάστατο στρώμα. Η ζώνη που μεσολαβεί μεταξύ των διαδοχικών στιβάδων χαρακτηρίζεται ως ενδοστιβαδική και καταλαμβάνεται κυρίως από μονοσθενή κατιόντα (από Τρώντσιο, 1991).

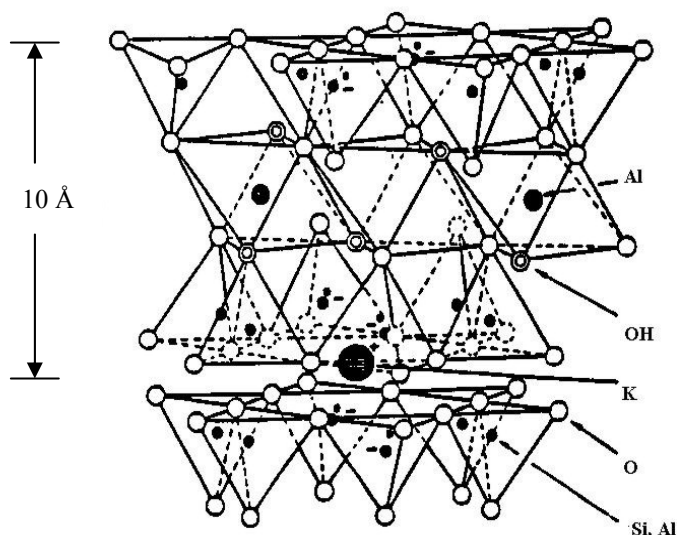
Στους περισσότερους μαρμαρυγίες η αναλογία Al:Si είναι 2:6, γεγονός που απαιτεί ένα μονοσθενές ενδοστρωματικό κατιόν το οποίο μπορεί να είναι K ή Na.

Δηλαδή ανάλογα έχουμε ένα κανονικό μαρμαρυγία ή ένα μαρμαρυγία τύπου παραγονίτη. Αναλογίες 4:4 απαιτούν δισθενές κατιόν π.χ. Ca, για την εξισορρόπηση της δομής (Αλεξιάδης, 1970).

α. Μοσχοβίτης

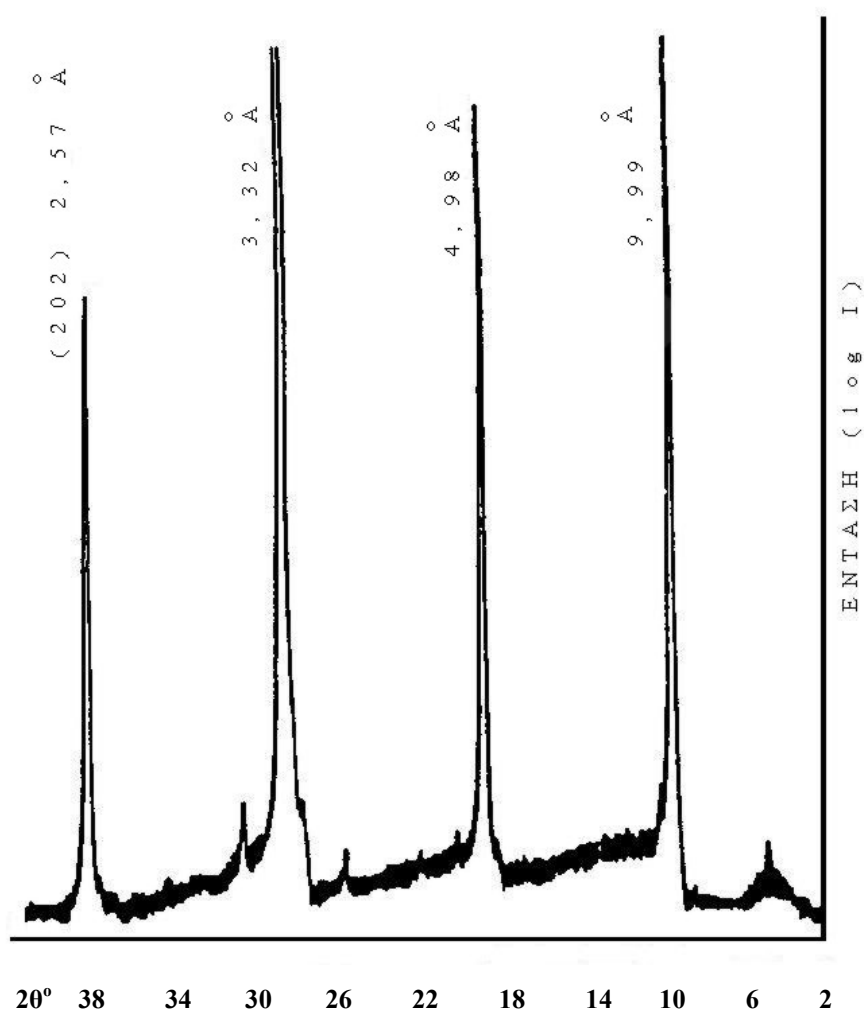
Ο μοσχοβίτης, ως πρωτογενές ορυκτό των μαρμαρυγιών απαντά στα περισσότερα εδάφη. Συναντιέται στα κλάσματα με μέγεθος κόκκων μεγαλύτερο από 2 μm .

Είναι διοκταεδρικός μαρμαρυγίας που αποτελείται από T-O-T στρώματα συνδεδεμένα μεταξύ τους με ιόντα K (Σχ. 7). Τα κατιόντα του καλίου συνδέονται με αρκετά ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Η σύνδεση αυτή οδηγεί σε δομή κρυσταλλικού πλέγματος που δεν διογκώνεται υπό τη επίδραση οργανικών πολικών ενώσεων όπως αιθυλενογλυκόλης, γλυκερίνης κ.λπ. (Αλεξιάδης, 1970).



Σχ. 7. Κρυσταλλική δομή μοσχοβίτη (από Αλεξιάδη, 1970).

Τα ακτινογραφικά διαγράμματα του μοσχοβίτη χαρακτηρίζονται από την παρουσία ισχυρών ανακλάσεων στα 10 Å και 3,3 Å και μίας σχετικά ασθενούς στα 5 Å περίπου (Τρώντσιος, 1991) (Σχ. 8). Πάντως, σε σχέση με τα τριοκταεδρικά μέλη (π.χ. βιοτίτης), τα διοκταεδρικά μέλη έχουν ισχυρότερες τις άρτιες ανακλάσεις τους.



Σχ. 8. Διάγραμμα περιθλασιμετρίας μοσχοβίτη (Αλεξιάδης, 1970).

β. Ιλλίτης

Ο όρος ιλλίτης χρησιμοποιείται για την περιγραφή των μαρμαρυγιών που συναντιούνται στα λεπτομερή κλάσματα και έχουν μέγεθος κόκκων μικρότερο από 2 μm . Είναι δευτερογενές ορυκτό που σχηματίζεται με διαδικασίες αλλοίωσης κοντά στην επιφάνεια της γης (Weaver, 1989).

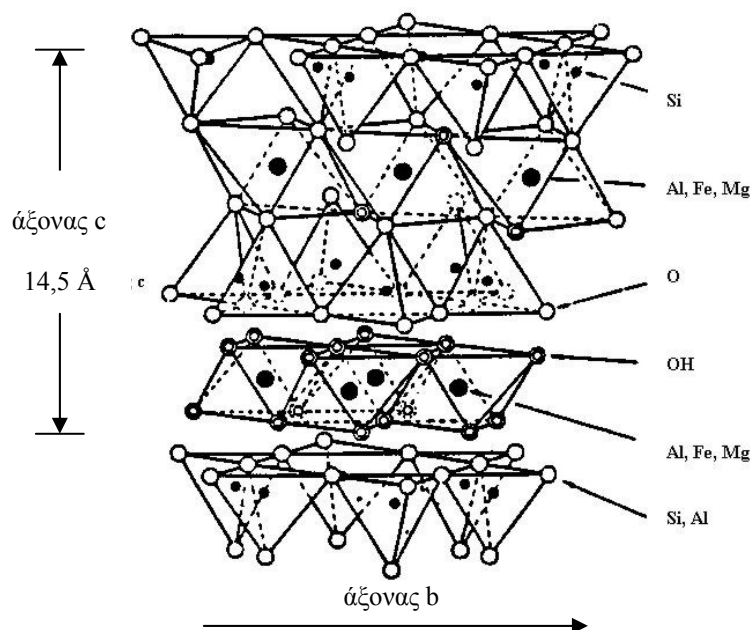
Έχει δομή όμοια με το μοσχοβίτη με κύρια ενδοστρωματικά κατιόντα K, Na ή H_2O . Στα περιθλασιογράμματα χαρακτηρίζεται από μία σειρά βασικών ανακλάσεων στα 10, 5 και 3,3 $\text{\AA}$. Οι ανακλάσεις αυτές του ιλλίτη παραμένουν αμετάβλητες μετά τη κατεργασία με γλυκόλη, τη θερμική κατεργασία, καθώς και την κατεργασία με διμεθυλοσουλφοξείδιο. Οι εντάσεις των ανακλάσεων, ιδιαίτερα εκείνης στα 10 $\text{\AA}$, επηρεάζεται από τον τύπο του κατιόντος των οκταεδρικών θέσεων.

Η σχέση των εντάσεων των ανακλάσεων (001)/(002) χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό του ιλλίτη. Όταν η σχέση αυτή είναι αυξημένη τότε ο ιλλίτης είναι πλούσιος σε σίδηρο (τριοκταεδρικός). Οι διοκταεδρικοί έχουν σχέση (001)/(002) <4 και είναι πλούσιοι σε Al. Όταν ο λόγος κυμαίνεται μεταξύ 4-8 έχουμε μικτές καταστάσεις δι- και τριοκταεδρικών ιλλιτών (Brown, 1961, Roaldset, 1972).

II. Ομάδα χλωριτών

Οι χλωρίτες συνιστούν μία μεγάλη ομάδα φυλλοπυριτικών ενώσεων του Al, Fe και Mg. Είναι ευρύτατα διαδομένοι στη φύση και απαντούν στα περισσότερα πετρώματα και εδάφη. Στα εδάφη, εκτός των "πρωτογενών" χλωριτών υπάρχουν και οι δευτερογενείς που χαρακτηρίζονται ως πεδογενείς χλωρίτες. Οι χλωρίτες αυτοί βρίσκονται κυρίως σε όξινα εδάφη πλούσια σε ελεύθερα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου και του αργιλίου (Αλεξιάδης, 1970).

Η δομή τους αποτελείται από διαδοχή στιβάδων τύπου 2:1:1 που μπορεί να θεωρηθεί ως συνδυασμός δομής τάλκη με βρουσίτη ή γκιψίτη (Σχ. 9). Το μαρμαρυγιακό τμήμα της δομής τους (2:1) χαρακτηρίζεται ως τριοκταεδρικό, όταν στις οκταεδρικές θέσεις επικρατεί το Mg και ο δισθενής Fe και διοκταεδρικό, όταν στις οκταεδρικές θέσεις επικρατεί το Al. Τα στρώματα συγκρατούνται μεταξύ τους με ασθενείς ηλεκτροστατικές δυνάμεις (από Χριστοφίδη, 1991).

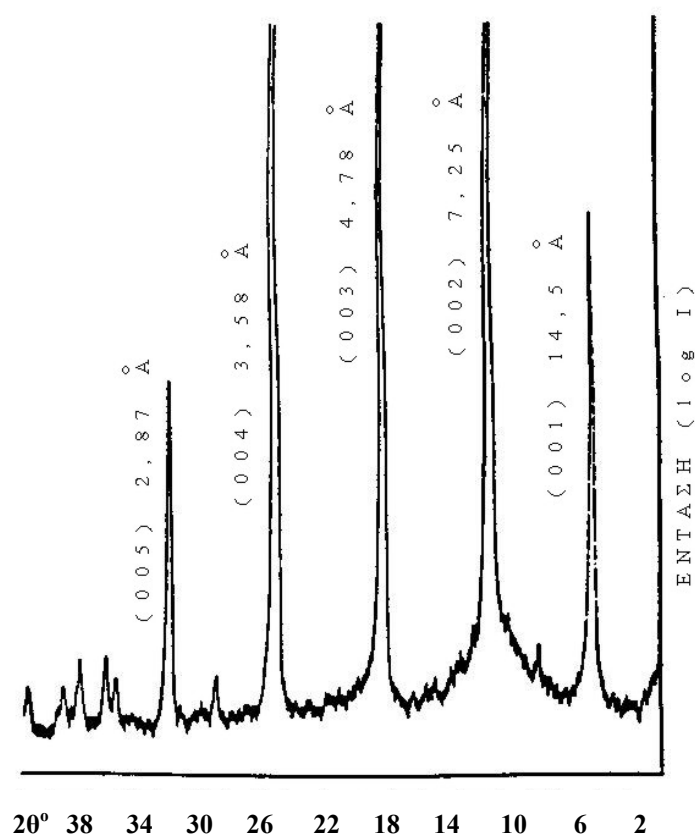


Σχ. 9. Κρυσταλλική δομή χλωρίτη (από Αλεξιάδη, 1970).

Τα διαγράμματα περιθλασιμετρίας του χλωρίτη χαρακτηρίζονται από μία σειρά ανακλάσεων στα 14,2, 7,1, 4,76, και 3,56 Å περίπου (Αλεξιάδης, 1970) (Σχ. 10).

Σε συνύπαρξη με άλλα ορυκτά η αναγνώρισή του δυσχεραίνεται, κυρίως όταν υπάρχει καολινίτης. Έτσι, δυσκολία παρουσιάζεται στη διάκριση του χλωρίτη από τον καολινίτη, επειδή οι περιττής τάξης ανακλάσεις (001) και (003) του χλωρίτη είναι ασθενείς, σε αντίθεση με τις άρτιας τάξης ανακλάσεις του στα 7,1 και 3,56 Å που είναι ισχυρές και συμπίπτουν με του καολινίτη (από Τρώντσιο, 1991).

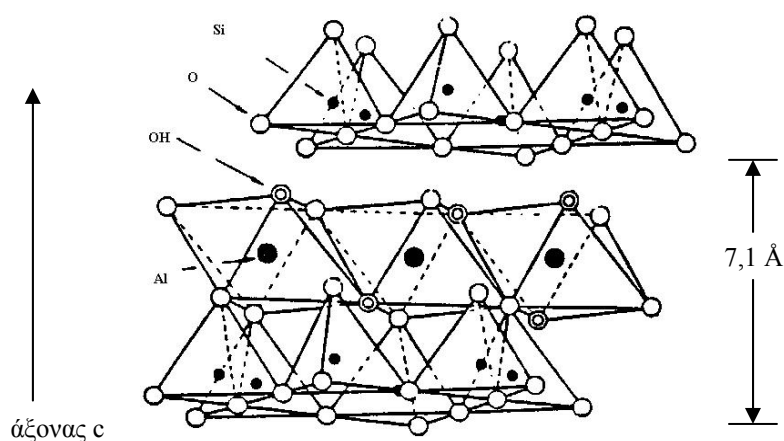
Με πύρωση στους 550° C για δύο ώρες περίπου προξενείται αλλαγή στη δομή του χλωρίτη με αποτέλεσμα την έντονη ενίσχυση της πρώτης βασικής του ανάκλασης, που παράλληλα και μετατοπίζεται στα 13,9 Å. Αντίθετα, οι ανακλάσεις (002), (003) και (004) μειώνονται σε ένταση ή εξαφανίζονται. Στην περίπτωση αυτή είναι δυνατή η διάκριση του από τον καολινίτη που αποσυνθέτεται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 500° C. Χλωρίτες όχι καλά κρυσταλλωμένοι αρχίζουν να καταστρέφονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (450° C) (Brindley, 1961).



Σχ. 10. Διάγραμμα περιθλασιμετρίας χλωρίτη (Αλεξιάδης, 1970).

III. Καολινίτης

Ο καολινίτης βρίσκεται σχεδόν σε όλες τις γεωλογικές αποθέσεις και στα εδάφη και αποτελεί προϊόν μετατροπής των αστρίων και των αστριοειδών. Πρόκειται για διοκταεδρικό αργιλικό ορυκτό που αποτελείται από στρώματα T-O συνδεδεμένα μεταξύ τους με ασθενείς ηλεκτροστατικούς δεσμούς υδρογόνου (Σχ. 11). Η παρουσία των δεσμών αυτών εμποδίζει τη διόγκωση του κρυσταλλικού πλέγματος του καολινίτη υπό την επίδραση νερού ή άλλων πολικών ενώσεων (από Χριστοφίδη, 1991).

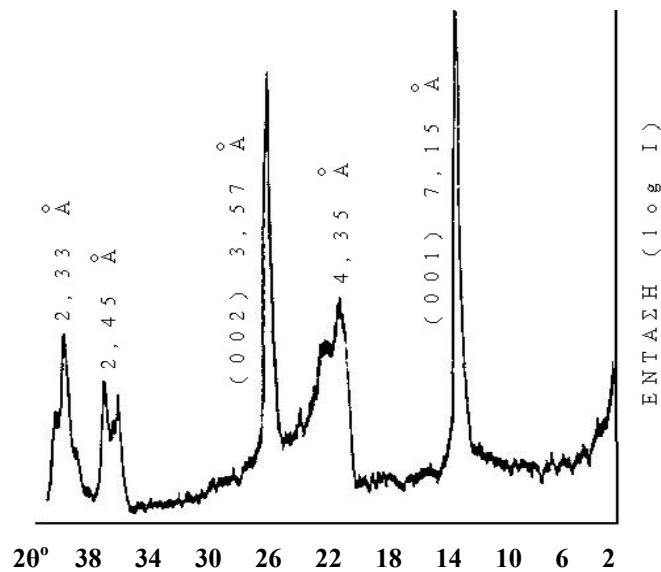


Σχ. 11. Κρυσταλλική δομή καολινίτη. Ανάπτυξη κατά τους άξονες a, b και c (από Αλεξιάδη, 1970).

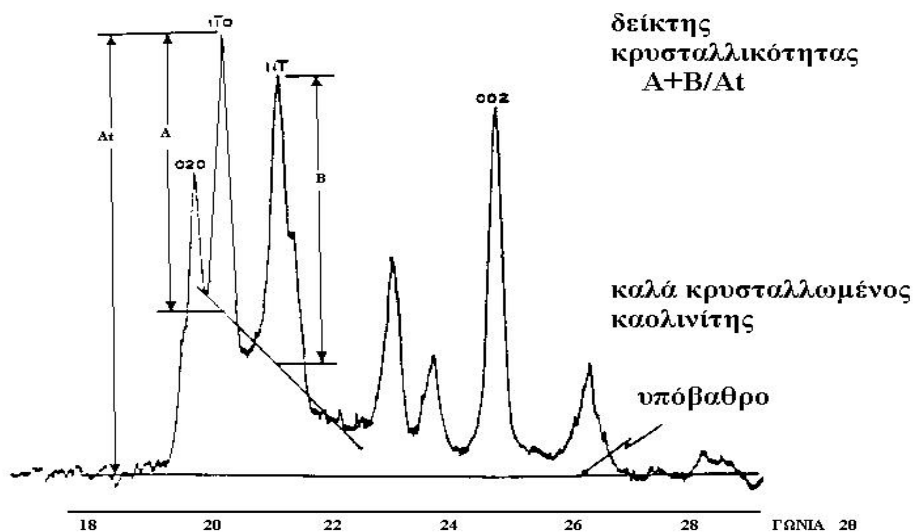
Στα περιθλασιογράμματα χαρακτηρίζεται από μία σειρά βασικών ανακλάσεων περίπου στα 7,1, 3,6 και 2,4 Å (Τσιραμπίδης, 1993) (Σχ. 12). Ο βαθμός κρυσταλλικότητας του καολινίτη εκφράζεται από τη σχέση εμβαδό/ύψος ανάκλασης στα 7,1 Å. Όσο μικρότερος είναι ο λόγος, τόσο καλύτερα κρυσταλλωμένος είναι ο καολινίτης. Ο Hinchley (1963), πρότεινε ένα δείκτη κρυσταλλικότητας που βασίζεται στις (110) και (111) ανακλάσεις του καολινίτη (Σχ. 13).

IV. Ομάδα σμεκτιτών

Οι σμεκτίτες είναι υδροξυλιωμένα ένυδρα φυλλοπηριτικά ορυκτά του Al, Fe και Mg. Αποτελούνται από στρώματα T-O-T. Οι οκταεδρικές θέσεις μπορεί να περιέχουν Al, Mg ή Fe. Μέρος του τετραεδρικού Si αντικαθίσταται από Al. Η διαφορά των φορτίων που προκύπτει εξισορροπείται από ενδοστρωματικά κατιόντα, συνήθως Ca ή Na (από Χριστοφίδη, 1991).



Σχ. 12. Διάγραμμα περιθλασιμετρίας καολινίτη (Αλεξιάδης, 1970).



Σχ. 13. Δείκτης κρυσταλλικότητας καολινίτη (Hinckley, 1963).

Τα ορυκτά της ομάδας αυτής αποτελούν τις "διογκούμενες" αργίλους, αφού το πλέγμα τους επεκτείνεται με απορρόφηση διπολικών υγρών. Σμεκτίτες με Na ως εναλλακτέο ιόν έχουν πλεγματική σταθερά $d = 12,5 \text{ \AA}$ και περιέχουν ένα στρώμα μοριακού νερού. Όταν όμως εναλλακτέα ιόντα είναι Ca ή Mg τότε έχουν πλεγματική σταθερά $d = 15,5 \text{ \AA}$ και περιέχουν δύο στρώματα μοριακού νερού (Weaver, 1989).

Οι σμεκτίτες μπορούν εύκολα να αναγνωριστούν στα περιθλασιογράμματα, εξαιτίας της διόγκωσης του πλέγματος τους. Με διαπότιση αιθυλενογλυκόλης ο

σμεκτίτης παρουσιάζει μία σειρά βασικών ανακλάσεων περίπου στα 17-18, 8,5, 5,7 Å κ.λπ. Όταν πυρωθεί στους 550° C το κρυσταλλικό τους πλέγμα συστέλλεται με αποτέλεσμα τη μείωση της πλεγματικής διάστασης (d) από τα 17 Å στα 10 Å περίπου (από Τρώντσιο, 1991).

V. Ομάδα βερμικουλίτη

Ο βερμικουλίτης είναι ένα ιδιαίτερο ορυκτό που προέρχεται από την εξαλλοίωση των μαρμαρυγιών και κυρίως του βιοτίτη και του φλογοπίτη. Ο βερμικουλίτης είναι τριοκταεδρικό αργίλικό ορυκτό που αποτελείται από T-O-T στρώματα. Είναι δευτερογενές ένυδρο φυλλοπηριτικό ορυκτό του Al, Fe και Mg (Αλεξιάδης, 1970).

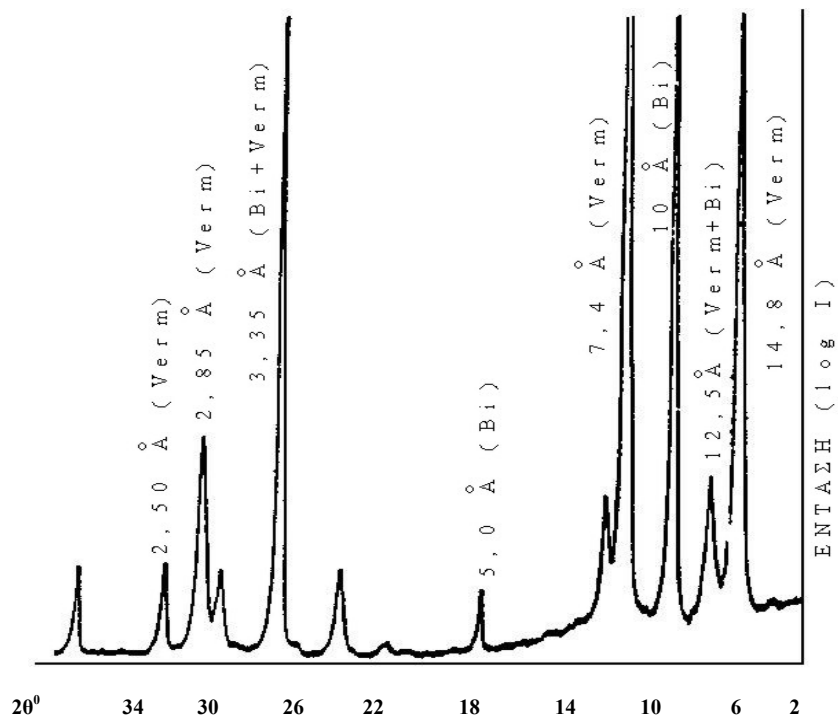
Η κρυσταλλική δομή του βερμικουλίτη περιλαμβάνει διαδοχή στιβάδων του τύπου 2:1, όπου δύο φύλλα τετραέδρων περικλείουν ένα φύλλο οκταέδρων. Τα ενδοστρωματικά κατιόντα, συνήθως Mg ή Ca, βρίσκονται μεταξύ δύο μορίων νερού (Weaver, 1989).

Η αναγνώριση του βερμικουλίτη πετυχαίνεται από τη χαρακτηριστική σειρά ανακλάσεων που αντιστοιχούν στα 14,3, 7,15, 4,76 και 3,56 Å σε κορεσμένο με Mg δείγμα (Σχ. 14). Οι Mg – βερμικουλίτες έχουν σταθερά πλέγματος 14,33 Å, οι Ca – βερμικουλίτες στα 15,1 Å, ενώ μειώνεται στους νατριούχους στα 12,6 Å και στους καλιούχους στα 10,4 Å. Η διάκριση του Mg – βερμικουλίτη από το Mg – σμεκτίτη είναι δυνατή, επειδή στο βερμικουλίτη η σταθερά πλέγματος παραμένει αμετάβλητη, ενώ στο σμεκτίτη αυξάνει σε 17-18 Å με διαπότιση σε γλυκόλη (Αλεξιάδης, 1970).

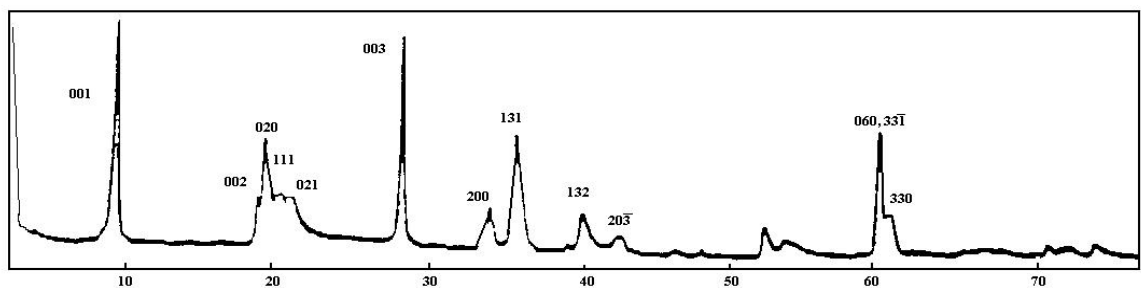
VI. Τάλκης

Ο τάλκης είναι ένα τριοκταεδρικό φυλλοπηριτικό ορυκτό, που αποτελείται από T-O-T στρώματα που συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς ηλεκτροστατικούς δεσμούς. Ενδοστρωματικά κατιόντα δεν υπάρχουν. Η σύσταση του τάλκη πλησιάζει την ιδεατή των φυλλοπηριτικών με μερική μόνο αντικατάσταση του Mg από Fe, Mn και Ni, στις οκταεδρικές θέσεις και του Si από Al στις τετραεδρικές (από Χριστοφίδη, 1991).

Χαρακτηρίζεται από ασθενή και όχι ξεκάθαρη βασική ανάκλαση περίπου στα 9,3-9,4 Å (Bailey, 1980) (Σχ. 15). Συνήθως εμφανίζεται σε ίχνη σε ορισμένα εδάφη και συνδέεται με έντονες συνθήκες αποσάθρωσης και έντονες βροχοπτώσεις.



Σχ. 14. Διάγραμμα περιθλασιμετρίας βερμικουλίτη. Διακρίνονται και οι ανακλάσεις του βιοτίτη από τον οποίο προέκυψε ο βερμικουλίτης (Αλεξιάδης, 1970).



Σχ. 15. Διάγραμμα περιθλασιμετρίας τάλκη (Brindley et al., 1977).

VII. Ενδοστρωματωμένα ορυκτά

Με τον όρο ενδοστρωματωμένα ορυκτά εννοούμε φυσικές εμφανίσεις ορυκτών που περιέχουν στιβάδες από δύο ή περισσότερους διαφορετικούς τύπους φυλλοπιριτικών ορυκτών. Οι τύποι ενδοστρωμάτωσης είναι οι παρακάτω (από Τρώντσιο, 1991):

A. Κανονική ενδοστρωμάτωση

Οι δομές με κανονική ενδοστρωμάτωση χαρακτηρίζονται από κανονικές εναλλασσόμενες ακολουθίες στιβάδων, όπου τα επιμέρους συστατικά

συμπεριφέρονται ως μία ενιαία δομική μονάδα. Η σταθερά πλέγματος της βασικής κυψελίδας είναι μεγαλύτερη και το πάχος της ισούται με το άθροισμα των σταθερών των στοιβάδων που περιέχονται ή και πολλαπλάσιο (από Τρώντσιο, 1991).

Χαρακτηριστικές μικτές δομές με κανονική ενδοστρωμάτωση είναι η δομή ιλλίτη/σμεκτίτη που χαρακτηρίστηκε ως ρεκτορίτης (Bradley 1950, Brindley 1956, Henderson 1970), η μικτή δομή μαρμαρυγία/βερμικουλίτη που χαρακτηρίστηκε ως υδροβιοτίτης, ενώ οι μικτές δομές χλωρίτη/βερμικουλίτη και χλωρίτη/σμεκτίτη ως κορενσίτης (Sudo, 1954, Brindley και Weaver, 1956, Johnson, 1964).

B. Τυχαία ενδοστρωμάτωση

Οι μικτές δομές με τυχαία ενδοστρωμάτωση είναι ευρύτατα διαδομένες και αφθονούν στις αργίλους των εδαφών και ιζημάτων. Αυτές είναι περισσότερο πολύπλοκες από τις κανονικά ενδοστρωματωμένες, επειδή οι στιβάδες συσσωρεύονται κατά τρόπο τυχαίο και χωρίς περιοδικότητα (από Τρώντσιο, 1991).

Η ακτινογραφική ταυτοποίηση μικτών δομών με τυχαία ενδοστρωμάτωση είναι περισσότερο πολύπλοκη, αφού οι δομές αυτές δε παρουσιάζουν ενιαία βασική κυψελίδα. Οι βασικές ανακλάσεις της μικτής φάσης αντιπροσωπεύουν συνδυασμούς των ανακλάσεων της ίδιας τάξης ή γειτονικών ανακλάσεων διαφορετικής τάξης. Οι σχετικές θέσεις των ανακλάσεων εμφανίζονται μετατοπισμένες προς τη θέση του συστατικού που η αφθονία του αυξάνει στη δομή, διατηρώντας όμως πάντα μία ενδιάμεση θέση (από Τρώντσιο, 1991).

α. Μικτή φάση ιλλίτη/σμεκτίτη

Η μικτή φάση ιλλίτη/σμεκτίτη είναι η πιο συχνή ενδοστρωμάτωση μεταξύ των φυλλοπηριτικών ορυκτών. Οι δομές αυτές είναι συνηθισμένα συστατικά των λεπτομερών ιζημάτων, αλλά και ευαίσθητοι δείκτες του βαθμού διαγένεσης και του χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης. Σύμφωνα με τους Reynolds και Hower (1970) υπάρχουν τρεις τύποι ενδοστρωμάτωσης μεταξύ ιλλίτη και σμεκτίτη:

α. Τυχαία ενδοστρωμάτωση.

β. Ταξινομημένη ενδοστρωμάτωση τύπου IS ή αλλεβαρδιτική. Αποτελείται από ένα φύλλο ιλλίτη και ένα φύλλο σμεκτίτη.

γ. Ταξινομημένη ενδοστρωμάτωση τύπου ISII ή υπερπλεγματική. Αποτελείται από τρία φύλλα ιλλίτη και ένα σμεκτίτη.

Όλα τα ενδοστρωματωμένα ορυκτά ιλλίτη/σμεκτίτη με ποσοστό φύλλων σμεκτίτη περισσότερο από 40% είναι τυχαία ενδοστρωματωμένα. Όταν το ποσοστό των φύλλων σμεκτίτη κυμαίνεται από 10 μέχρι 40% η ενδοστρωμάτωση είναι ταξινομημένη. Τέλος, η ενδοστρωμάτωση είναι υπερπλεγματική, όταν το ποσοστό των φύλλων σμεκτίτη είναι 5-10%.

Η βασική ανάκλαση της μικτής δομής ιλλίτη/σμεκτίτη εμφανίζεται ασύμμετρη και μεταξύ 8 και 17 Å στα κατεργασμένα με γλυκόλη παρασκευάσματα. Όταν η ανάκλαση πλησιάζει στο 8 το ποσοστό των φύλλων ιλλίτη αυξάνει. Με πύρωση στους 550° C η βασική αυτή ανάκλαση μετατοπίζεται περίπου στα 10 Å (Τσιραμπίδης, 1993).

β. Μικτή φάση χλωρίτη/βερμικουλίτη

Η μικτή αυτή φάση είναι γνωστή με το όνομα κορενσίτης. Ο μικτός χλωρίτης/βερμικουλίτης είναι δείκτης ήπιων κλιματικών συνθηκών. Σχηματίζεται κατά την διάρκεια της πρώιμης ή μέσης διαγένεσης, συνήθως με αφαίρεση των ενδοστρωματικών φύλλων υδροξειδίων από αμιγείς χλωρίτες. Ο κορενσίτης διατηρείται σε ιζήματα που βρίσκονται σε θερμοκρασίες μέχρι 300° C. Η θερμοκρασία, η σχέση στο σύνολο του πετρώματος ή στη σύσταση διαλυμάτων, καθώς και κινητικοί παράγοντες διαπιστώθηκε ότι επηρεάζουν σημαντικά τον κορενσίτη (Shau et al., 1990).

Η διάκριση του χλωρίτη/βερμικουλίτη πετυχαίνεται σε κορεσμένο με Mg δείγμα που εκτέθηκε σε ατμούς γλυκόλης. Στην περίπτωση αυτή η βασική ανάκλαση της μικτής φάσης καταγράφεται μεταξύ 14 και 14,5 Å. Με θερμική κατεργασία η σταθερά μειώνεται μεταξύ 10 και 14 Å (Τρώντσιος, 1991).

γ. Μικτή φάση βερμικουλίτη/σμεκτίτη

Οι μικτές φάσεις βερμικουλίτη/σμεκτίτη εμφανίζονται στα εδάφη ως προϊόντα της αποσάθρωσης. Όταν βερμικουλίτες εκτεθούν σε έντονες συνθήκες αποσάθρωσης για μεγάλο χρονικό διάστημα εξαλλοιώνονται σε σμεκτίτες. Ο μετασχηματισμός του χλωρίτη σε βερμικουλίτη/σμεκτίτη προϋποθέτει έντονες συνθήκες έκπλυσης για την απομάκρυνση των υδροξειδίων από τις ενδοστιβάδες του χλωρίτη (Τρώντσιος, 1991).

Τα διαγράμματα περιθλασιμετρίας της μικτής αυτής φάσης χαρακτηρίζονται από βασική ανάκλαση στα 14,5 Å περίπου. Η διάκρισή της πετυχαίνεται με κορεσμένο με Mg σε δείγμα που εκτέθηκε προηγουμένους σε ατμούς γλυκόλης. Στην περίπτωση αυτή η βασική ανάκλαση της μικτής φάσης βερμικουλίτη/σμεκτίτη με τυχαία ενδοστρωμάτωση καταγράφεται μεταξύ 14,5 και 17,7 Å (Walker, 1975).

2.2. Προέλευση ορυκτών της αργίλου

Η αποσάθρωση των μαρμαρυγιών συντελεί στην ελάττωση του μεγέθους τους και στην απλή μετατροπή τους σε ιλλίτη, βερμικουλίτη ή και σμεκτίτη, που περιέχουν στη θέση του K ενυδατωμένα κατίοντα. Οι διοκταεδρικοί μαρμαρυγίες διαπιστώθηκε ότι συγκρατούν ισχυρότερα το K από τους τριοκταεδρικούς τύπους. Έτσι, οι διοκταεδρικοί (μοσχοβίτης) είναι περισσότερο ανθεκτικοί στην εξαλλοίωση, χάνουν το K σε πολύ αργό ρυθμό και επικρατούν στα ιζήματα σε αντίθεση με τους τριοκταεδρικούς (βιοτίτης) που εξαλλοιώνονται εύκολα (Leonard and Weed, 1970).

Ο σχηματισμός του βερμικουλίτη διαπιστώνεται σε πολύ υψηλές τιμές pH και πολύ χαμηλές τιμές δραστηριότητας Ca^+ (pCa^+). Οι Henderson et al. (1976), παρατήρησαν ότι οι βερμικουλίτες σχηματίζονται εύκολα ως ενδιάμεσα προϊόντα εξαλλοίωσης μαρμαρυγιών, αλλά είναι ασταθείς και εύκολα εξαλλοιώνονται.

Ο σμεκτίτης κληρονομείται στα εδάφη από τα μητρικά υλικά ή προέρχεται από το μετασχηματισμό των μαρμαρυγιών και του χλωρίτη σύμφωνα με την ακολουθία εξαλλοίωσης:



Η ακολουθία αυτή είναι συνηθισμένη στη φύση. Χαμηλές συγκεντρώσεις K^+ και Al^{3+} και υψηλές συγκεντρώσεις $\text{Si}(\text{OH})_4$, Ca^{2+} και Mg^{2+} σε υψηλές τιμές pH (>6) ευνοούν το σχηματισμό σμεκτίτη από μαρμαρυγίες (από Τρώντσιο, 1991).

Οι χλωρίτες στα ιζήματα και στα εδάφη κληρονομούνται κυρίως από πυριγενή ή μεταμορφωμένα πετρώματα ως προϊόντα εξαλλοίωσης της κεροστίλβης, του βιοτίτη και άλλων σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών (Αλεξιάδης, 1970). Ο χλωρίτης στα δείγματά μας εμφανίζεται συχνά σε μικτές στιβάδες με βερμικουλίτη. Αυτό συμβαίνει, όταν επικρατούν έντονες συνθήκες έκπλυσης και στις κενές ενδοστιβαδικές θέσεις του χλωρίτη προσροφώνται ανταλλάξιμα ενυδατωμένα κατίοντα κυρίως Mg, Al και Fe.

Ο σχηματισμός του καολινίτη γίνεται σε όξινο περιβάλλον από την αλλοίωση των αστρίων, όπου τα ιόντα Na^+ και K^+ που απελευθερώνονται τείνουν να σταθεροποιήσουν το SiO_2 στο διάλυμα και έτσι να ευνοηθεί η σχέση $\text{Al}:\text{Si}$ στο υπόλειμμα προς όφελος του Al (Σολδάτος και Κασώλη, 1986).

Τέλος, η μικτή δομή ιλλίτη/σμεκτίτη προκύπτει από την εξαλλοίωση μαρμαρυγιακού τύπου δομών σε συνθήκες χερσαίας αποσάθρωσης. Οι συνθήκες αυτές συντελούν στην απομάκρυνση του K από τις ενδοστιβαδικές θέσεις και δημιουργούν έτσι προϋποθέσεις για την προσρόφηση ενυδατωμένων ανταλλάξιμων κατιόντων στους κενούς χώρους. Η μετατροπή αυτή εκδηλώνεται κατά ακανόνιστο τρόπο στο εσωτερικό των στιβάδων, γι' αυτό προκύπτει τυχαία ενδοστρωμάτωση (Τρώντσιος, 1991).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ: ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

3.1. Γενικά

Συνολικά συλλέχθηκαν 16 επιφανειακά δείγματα όπως περιγράφηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο. Για την εύρεση της ορυκτολογικής και της χημικής σύστασης των πηλολιθικών σχηματισμών, καθώς και τον προσδιορισμό της δυνατότητας χρήσης τους στην βιομηχανία, πραγματοποιήθηκαν οι εξής εργασίες:

3.2. Ακτινογραφική εξέταση

Στην πλειονότητα των δειγμάτων επικρατούν τα λεπτόκοκκα υλικά, γι' αυτό δεν είναι δυνατή η χρήση του πολωτικού μικροσκοπίου για τη διάγνωση τους. Για το λόγο αυτό έγινε χρήση της περιθλασιμετρίας των ακτίνων X, που επιτρέπει παράλληλα με την ανάλυση των λεπτόκοκκων υλικών και την ταυτοποίηση των ορυκτών της αργίλου. Η ακτινογραφική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο περιθλασίμετρο του τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Γεωλογικού τμήματος του Α.Π.Θ.

Για την ακτινογραφική εξέταση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία-X με μήκος κύματος $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ και φίλτρο $\text{Ni} = 0,0170 \text{ mm}$ για την απομόνωση μονοχρωματικής ακτινοβολίας-X στο περιθλασίμετρο τύπου PHILIPS PW 1710 με συνθήκες λειτουργίας 35 kV, 24 mA, ταχύτητα σάρωσης $1,2^\circ/\text{sec}$, ταχύτητα καταγραφικού 1cm/min και περιοχή σάρωσης $3-43^\circ 2\theta$.

Στην αρχή κάθε διαγράμματος σημειώθηκε η ονομασία, το μέγεθος κόκκων κάθε δείγματος και η μορφή του παρασκευάσματος. Τα βοηθητικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν στην μελέτη των περιθλασιογραμμάτων ήταν οι καρτέλες ASTM (American Society for Testing Materials). Κάθε κάρτα ASTM αντιπροσωπεύει μία ένωση ή ένα ορυκτό και δίνει ότι στοιχεία υπάρχουν πάνω στη δομή αυτού του υλικού (Σχ. 5).

Τα δείγματα που εξετάστηκαν ακτινογραφικά υποβλήθηκαν προηγούμενα σε αποσυσσωμάτωση και ομογενοποίηση, ώστε να προκύψουν αξιόπιστα και ακριβή αποτελέσματα.

d	10.	3.35	2.56	10.						
I/I ₁	100	100	90	>100						
					Muscovite (SYNTHETIC 2M TYPE)					
Rad. CuKα λ 1.5418 Filter Dia. Cut off I/I ₁ GEIGER COUNTER Ref. YODER AND EUGSTER, GEOCH. COSMOCH. A. 8 225 (1955) Sya. MONOCLINIC S.G. a _s 5.189 b _s 8.995 c _s 20.097 A C a β 95°11' γ Z Dx 2.831 Ref. IBID. h a n a β f γ Sign 2V D mp Color Ref. SYNTHESIZED FROM KAlSiO ₄ + KAOLINITE + WATER AT 690 C AND 30,000 P.S.I. FOR 498 HR. THE DIAGRAM IS CLOSELY SIMILAR TO THAT OF THE NATURAL 2M MUSCOVITE (C.F. 6-0263).					d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
					10.01	>100	002	2.458	19	133
					5.02	55	004	2.446	12	202
					4.48	55	110	2.396	10	204
					4.46	65	111	2.380	24	133
					4.39	14	021	2.247	12	221, 040
					4.30	21	111	2.236	5	041
					4.11	14	022	2.201	5	221
					3.973	12	112	2.184	7	223
					3.889	37	113	2.149	10	222
					3.735	32	023	2.132	23	043, 135
					3.500	44	114	2.051	6	044
					3.351	>100	006, 024	2.010	75	00, 10
					3.208	47	114	1.975	14	137
					2.999	47	025	1.736	6	139
					2.871	35	115	1.699	6	150, 241
					2.803	22	116	1.670	12	20, 10
					2.589	50	131	1.653	17	314
					2.560	45	116	1.602	7	313
2.562	90	202	1.499	40	331, 060					
2.514	20	008								

Σχ. 16. Καρτέλα ASTM του ορυκτού μοσχοβίτη.

Τα ορυκτά συστατικά του ιζήματος αναγνωρίζονται και εκτιμούνται καλύτερα, αν είναι συγκεντρωμένα σε κλάσματα. Έτσι, οι άστριοι και ο χαλαζίας προσδιορίζονται καλύτερα στο κλάσμα της ιλύος (63-2 μm), ενώ το σύνολο των αργιλικών στο κλάσμα της αργίλου (<2 μm). Για το λόγο αυτό τα ορυκτά συστατικά των ιζημάτων μελέτης διαχωρίστηκαν σε απλούστερες ομάδες, για να έχουμε ευκρινέστερες ανακλάσεις σε κάθε περιθλασιόγραμμα. Χρησιμοποιήθηκαν διαγράμματα από παράλληλα προσανατολισμένα και τυχαία προσανατολισμένα παρασκευάσματα.

Η αποτίμηση των περιθλασιογραμμάτων δυσχεραίνεται, όταν συνυπάρχουν ορυκτά με παραπλήσιες σταθερές πλέγματος. Στην περίπτωση αυτή εμφανίζεται σύμπτωση και αλληλοεπικάλυψη των χαρακτηριστικών τους ανακλάσεων. Για τη διάκριση των ορυκτών αυτών εφαρμόστηκαν πρόσθετες τεχνικές που περιλαμβάνουν:

- Κατεργασία του δείγματος με αιθυλενογλυκόλη.
- Πύρωση στους 550° C.
- Κατεργασία με DMSO (διμεθυλοσουλφοξείδιο).

3.2.1. Μορφές παρασκευασμάτων για ακτινογραφική εξέταση

Με τις χημικές κατεργασίες που εφαρμόστηκαν στο αρχικό στάδιο της προετοιμασίας των δειγμάτων, εκπληρώθηκαν οι προϋποθέσεις για την ορθή κοκκομετρική ανάλυση. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε κλασματοποίηση των 16

δειγμάτων, ετοιμάστηκαν παρασκευάσματα από τα κλάσματα των 63-2 μm και <2 μm με καθίζηση του αιωρούμενου υλικού σε αντικειμενοφόρα πλάκα και στέγνωμα αυτών σε θερμοκρασία δωματίου.

Οι μορφές των παρασκευασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για ακτινογραφική εξέταση ήταν οι εξής:

A. Τυχαία προσανατολισμένα (Randomly oriented)

Τα παρασκευάσματα αυτά είναι απλά με τα ορυκτά (φυλλόμορφα και μη) προσανατολισμένα τυχαία. Για το σκοπό αυτό ετοιμάστηκαν 16 παρασκευάσματα ένα από κάθε δείγμα. Στην θήκη ειδικής αντικειμενοφόρου πλάκας ρίχνουμε ορισμένη ποσότητα καλά κονιοποιημένου και ομογενοποιημένου υλικού μετά τις χημικές κατεργασίες. Στη συνέχεια το υλικό πιέζεται ελαφρά με απλή αντικειμενοφόρο πλάκα και έτσι, ετοιμάστηκαν τα 16 τυχαία προσανατολισμένα παρασκευάσματα συνολικού δείγματος έτοιμα για σάρωση στο περιθλασίμετρο.

B. Παράλληλα προσανατολισμένα (Parallely oriented)

Τα παρασκευάσματα αυτά ετοιμάστηκαν από αιωρήματα κλασμάτων της αργίλου, που τοποθετήθηκαν με τη βοήθεια σταγονόμετρου σε αντικειμενοφόρο και αφέθηκαν να στεγνώσουν σε θερμοκρασία δωματίου. Με τη διαδικασία αυτή πετυχαίνεται παράλληλος προσανατολισμός των φυλλόμορφων ορυκτών και ενισχύονται στα ακτινογραφήματα οι εντάσεις των ανακλάσεων τους.

Επειδή ο ρυθμός καθίζησης στο αιώρημα δεν διαφέρει σημαντικά στα διάφορα είδη των φυλλοπυριτικών ορυκτών (Gibbs, 1965) οι σχετικές αναλογίες των ορυκτών στο μίγμα επηρεάζονται σε μικρό βαθμό. Με αυτό τον τρόπο ετοιμάστηκαν συνολικά 32 παρασκευάσματα, για τα κλάσματα 63-2 μm και <2 μm .

Γ. Διαποτισμένα με αιθυλενογλυκόλη (Glycolated)

Τα παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα των κλασμάτων 63-2 μm και <2 μm τοποθετήθηκαν για 12 ώρες σε ειδικό δοχείο με αιθυλενογλυκόλη. Με την κατεργασία αυτή πολικά μόρια γλυκόλης υπεισέρχονται στις ενδοστιβαδικές θέσεις του πλέγματος ορισμένων ορυκτών της αργίλου και σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις.

Με τον τρόπο αυτό αυξάνονται οι ενδοστιβαδικές διαστάσεις του πλέγματος και οι θέσεις των βασικών ανακλάσεων στα διαγράμματα περίθλασης μετατοπίζονται σε μικρότερες τιμές γωνίας 2 θ . Έτσι, ο σμεκτίτης αναγνωρίζεται και εκτιμάται καλύτερα

κάτω από αυτές τις συνθήκες, δίνοντας ανακλάσεις στα 17-18 Å (Τσιραμπίδης, 1993).

Δ. Πυρωμένα στους 550° C (Heated)

Η διάκριση του χλωρίτη από σμεκτίτη, βερμικουλίτη και ενδοστρωματωμένα ορυκτά ιλλίτη/σμεκτίτη γίνεται από περιθλασιογράμματα που προκύπτουν από πυρωμένα παρασκευάσματα στους 550° C. Με την κατεργασία αυτή μεταβάλλονται οι σταθερές του πλέγματος ορισμένων ορυκτών, ως αποτέλεσμα αφυδροξυλιωτικών διασπάσεων και στα διαγράμματα περίθλασής τους εμφανίζονται μεταβολές που συνίστανται σε εξασθένιση, μετατόπιση ή και εξαφάνιση χαρακτηριστικών ανακλάσεων (Brown, 1961). Για την εξέταση αυτή χρησιμοποιήθηκαν παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα του κλάσματος <2 μm.

Ε. Κατεργασία με διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO)

Με την κατεργασία αυτή πετυχαίνεται η ακτινογραφική διάκριση του καολινίτη από χλωρίτη, επειδή η κοινή ανάκλαση καολινίτη και χλωρίτη στα 7,1 Å εμφανίζει αισθητή μετατόπιση (11 Å) στον καολινίτη που διαχωρίζεται έτσι από την ανάκλαση του χλωρίτη. Με την επίδραση DMSO διαλύονται τα ενδοστιβαδικά υλικά των κρυστάλλων των ορυκτών καολινίτη, δικίτη και αλλουσίτη (Τσιραμπίδης, 1993).

Για την εξέταση αυτή, 50 g του κλάσματος 63-2 μm από κάθε δείγμα ανακατώθηκαν με 5 ml DMSO σε γυάλινη φιάλη φυγοκέντρισης των 50 ml και στη συνέχεια θερμάνθηκαν για 8 ώρες στο υδρόλουτρο στους 90° C, με ταυτόχρονο έντονο ανακάτωμα για να πετύχουμε τέλεια διασκόρπιση του υλικού. Στη συνέχεια τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν για 4 λεπτά στις 3.000 στροφές, το υλικό απλώθηκε πάνω σε γυάλινα πλακίδια και στέγνωσε σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά ακτινογραφήθηκε και πάρθηκε το διάγραμμα περίθλασής του.

3.3. Χημική εξέταση

Με την ορυκτολογική ανάλυση προσδιορίστηκαν οι ορυκτές φάσεις που συμμετέχουν στη σύσταση των κλασμάτων άμμου, ιλύος και αργίλου. Με την χημική ανάλυση προσδιορίζεται η χημική σύσταση του κλαστικού υλικού προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα, όσον αφορά την καταλληλότητα των πηολίθων για την παρασκευή κεραμικών προϊόντων.

Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης εφαρμόστηκε η ανάλυση φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης (AAS) στον τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. με φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer 5000.

Η αρχή λειτουργίας ενός φασματογράφου ατομικής απορρόφησης βασίζεται στη μερική απορρόφηση της ενέργειας της δέσμης που εκπέμπει μία καθοδική λυχνία μέσα στη φλόγα από τα άτομα του στοιχείου που θα αναλυθεί. Η μείωση της ενέργειας είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του συγκεκριμένου αυτού στοιχείου. Η τελική ένταση συγκρίνεται με την αρχική και μετριέται η απορρόφηση και στη συνέχεια η συγκέντρωση του στοιχείου (Σκλαβούνος, 1990).

3.3.1. Προετοιμασία δειγμάτων

Για τον προσδιορισμό τη χημικής σύστασης επιλέχθηκαν 8 δείγματα (αυτά με την υψηλότερη αναλογία σε αργίλικα ορυκτά) καλά κονιοποιημένα και ομογενοποιημένα.

Τα δείγματα θερμάνθηκαν προκαταρκτικά στους 105° C για τρεις ώρες, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Στη συνέχεια προσδιορίστηκε η απώλεια πύρωσής τους και τελικά υποβλήθηκαν σε χημική ανάλυση.

3.3.2. Προσδιορισμός απώλειας πύρωσης

Πριν τη χημική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε η διαδικασία προσδιορισμού της απώλειας πύρωσης, ώστε να διαπιστωθεί το ακριβές βάρος των πτητικών που περιείχε το καθένα από αυτά.

Τα πτητικά συστατικά αντιπροσωπεύουν (Τρώντσιος, 1991):

α) Το νερό, που περιέχεται με μορφή υδροξυλίων στο πλέγμα των ορυκτών ή είναι προσροφημένο στις ενδοστιβάδες των αργίλικών ορυκτών με τη μορφή υδροξειδίων και β) το CO₂, που προέρχεται από τη θερμική διάσπαση του ασβεστίτη.

Κατά τη διαδικασία της απώλειας πύρωσης, μισό ως ένα g αφυδατωμένης αναφούς σκόνης από κάθε δείγμα τοποθετείται μέσα σε πορσελάνινο χωνευτήρι και όλα τοποθετούνται μέσα στο πυραντήριο για δύο ώρες στους 1050° C. Αφού ολοκληρωθεί η πύρωση, τα χωνευτήρια τοποθετούνται σε ξηραντήρα, ώστε να επανέλθουν στη θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια ζυγίζονται. Η απώλεια

βάρους που προέκυψε με την 2ωρη πύρωση των δειγμάτων αντιπροσωπεύει το βάρος των πτητικών που περιείχε το πέτρωμα.

3.3.3. Προσδιορισμός SiO_2 και Al_2O_3

Η προετοιμασία των διαλυμάτων, ώστε να μετρηθούν από το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης οι ποσότητες των SiO_2 και Al_2O_3 στα δείγματα, έγινε ως εξής:

Σε ζυγό ακριβείας ζυγίζονται 0,2 g αναφούς σκόνης από το δείγμα, τοποθετούνται μέσα σε φιάλη τεφλόν και προσθέτονται 10 ml HF, 2,5 ml πυκνού διαλύματος H_2SO_4 και 1,5 ml HClO_4 . Το διάλυμα τοποθετείται μέσα σε αυτόκλειστο δοχείο (βόμβρα) και θερμαίνεται σε προθερμασμένο φούρνο στους 110°C για 1 ώρα. Στη συνέχεια, ανακατώνεται με 5 g H_3BO_3 και 25 ml θερμού ύδατος, αναδεύεται ώστε να διευκολυνθεί η διάλυση της ουσίας και αραιώνεται μέχρι τα 250 ml (Κόταλη, 2001).

3.3.4. Προσδιορισμός των οξειδίων του Ca, Mg, Fe, K, Na, Ti και P

Για να υπολογιστούν οι ποσότητες των οξειδίων του Ca, Mg, Fe, K και Na, ζυγίζονται 10 ml από το προηγούμενο διάλυμα και τοποθετούνται σε τεφλόν πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα ώστε να συμπυκνωθεί μέχρι ξηρού. Αυτό αραιώνεται με 4 ml αραιού HCl και επανατοποθετείται στη θερμαινόμενη πλάκα μέχρι να εξατμιστεί. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται με άλλα 4 ml αραιού HCl.

Στο τελικό υπολειμματικό στερεό προσθέτονται 10 ml αραιού HCl, θερμαίνεται για λίγο μέχρι να ομογενοποιηθεί και τοποθετείται σε δοχείο ζέσης των 100 ml μαζί με 10 ml διαλύματος λανθανίου. Στο τεφλόν προσθέτονται 1 ml πυκνού HCl και αφού θερμανθεί για 2 λεπτά, αποχύνεται στο δοχείο ζέσης και αραιώνονται όλα μαζί μέχρι τα 100 ml (Κόταλη, 2001).

Για τη μέτρηση της ποσότητας των οξειδίων του Ti και P χρησιμοποιούνται 50 ml από το αρχικό διάλυμα και ακολουθείται η παραπάνω διαδικασία με τη διαφορά ότι, δεν προσθέτεται στο διάλυμα λανθάνιο και το τελικό διάλυμα δεν τοποθετείται σε δοχείο ζέσης των 100 ml, αλλά των 25 ml (Κόταλη, 2001).

Για τον προσδιορισμό χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης Perkin - Elmer. Οι λυχνίες ήταν καθοδικές της Perkin - Elmer. Για το

Si, Al και Ti χρησιμοποιήθηκε φλόγα $\text{C}_2\text{H}_2 - \text{N}_2\text{O}$, ενώ για τα υπόλοιπα στοιχεία φλόγα $\text{C}_2\text{H}_2 - \text{αέρα}$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

4.1. Αποτελέσματα ακτινογραφικής εξέτασης

Η ορυκτολογική σύσταση των υλικών προσδιορίστηκε ακτινογραφικά μετά τις χημικές κατεργασίες σε κλάσματα ιλύος και αργίλου με τη βοήθεια των χαρακτηριστικών ανακλάσεων των ορυκτών. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν τα κλάσματα 63-2 μm και πάρθηκαν διαγράμματα περίθλασης από τυχαία και παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα. Για την αναγνώριση των αργιλικών ορυκτών χρησιμοποιήθηκε το κλάσμα $<2 \mu\text{m}$ και πάρθηκαν διαγράμματα από παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα.

Για τη διάκριση των ορυκτών με παραπλήσιες σταθερές πλέγματος εφαρμόστηκαν τα παρακάτω:

- α) κατεργασία των παρασκευασμάτων των κλασμάτων 63-2 μm και $<2 \mu\text{m}$ με γλυκόλη
- β) πύρωση των παρασκευασμάτων του κλάσματος $<2 \mu\text{m}$ στους 550°C και
- γ) κατεργασία του κλάσματος 63-2 μm με διμεθυλοσουλφοξείδιο.

Οι κυριότερες σταθερές πλέγματος που χρησιμοποιήθηκαν στην ακτινογραφική αναγνώριση των ορυκτών φαίνονται στον Πίνακα 5. Τα ακτινογραφικά χαρακτηριστικά των απλών, μικτών και διογκούμενων φάσεων, καθώς και οι μεταβολές των σταθερών πλέγματος μετά από τις διάφορες επεξεργασίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 5. Σταθερές πλέγματος ορυκτών (σε Angstrom).

ΟΡΥΚΤΟ	ΠΛΕΓΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ (d Å)			
Χαλαζίας	4,26 (100)	3,34 (101)	2,46 (110)	
Ορθόκλαστο	3,25 (040)	4,02 (111)	3,80 (130)	
Πλαγιόκλαστο	3,18 (040)	4,03 (201)	3,76 (111)	
Μοσχοβίτης	10,0 (001)	5,0 (002)	3,3 (003)	
Πυρόξενοι	2,99 (001)			
Αμφίβολοι	8,42 (001)			
Ασβεστίτης	3,03-3,04 (001)			
Δολομίτης	2,88 (001)			
Πλίτης	10,0 (001)	5,0 (002)	3,3 (003)	
Χλωρίτης ή Βερμικουλίτης	14,2 (001)	7,1 (002)	4,7 (003)	3,6 (004)
Καολινίτης	7,12 (001)	3,56 (002)	2,83 (003)	
Τάλκης	9,3 (001)	3,11 (006)		

Πίνακας 6. Σταθερές πλέγματος (σε Å) αμιγών και ενδοστρωματωμένων φάσεων και μεταβολές τους μετά από επεξεργασίες.

ΟΡΥΚΤΑ	ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΑ	ΕΚΘΕΣΗ ΣΕ ΓΛΥΚΟΛΗ	ΠΥΡΩΣΗ ΣΤΟΥΣ 550° C	ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ DMSO
Mg-Σμεκτίτης	15,2 Å d(001)	15,2-17 Å	10 Å	18,0-19,0 Å
Ιλλίτης	10 Å d(001)	10 Å	10 Å	
Ιλλίτης/ Mg-Σμεκτίτης	12,5 Å d(001)	16,9 Å	10 Å	
Χλωρίτης	14,2 Å d(001)	14,2 Å	13,9 Å	14,0 Å
Βερμικουλίτης	14,5 Å d(001)	14,5 Å	10,0 Å	18,0-19,0 Å
Χλωρίτης/ Βερμικουλίτης	14,2-14,5 Å d(001)	14,2-14,5 Å	13,9-10 Å	
Βερμικουλίτης/ Σμεκτίτης	14,5-14,2 Å d(001)	14,8-17,0 Å	10 Å	
Καολινίτης	7,1 Å d(001)	7,1 Å	-	11,2 Å

4.1.2. Ποιοτική αξιολόγηση περιθλασιογραμμάτων κλάσματος 63-2 μm

Η ορυκτολογική σύσταση προσδιορίστηκε ακτινογραφικά από τα τυχαία προσανατολισμένα παρασκευάσματα και τα παράλληλα προσανατολισμένα του κλάσματος 63-2 μm. Οι ορυκτές φάσεις που αναγνωρίστηκαν είναι ο χαλαζίας, οι άστριοι, οι πυρόξενοι, οι αμφίβολοι και τα αργιλικά ορυκτά ως σύνολο.

Οι Κ- άστριοι συμμετέχουν περιστασιακά και σε μικρότερες ποσότητες σε σχέση με τα πλαγιόκλαστα. Περιστασιακά συμμετέχουν σε πολύ μικρές ποσότητες οι αμφίβολοι και οι πυρόξενοι που απουσιάζουν όμως από τα περισσότερα δείγματα.

Από τα ακτινογραφικά διαγράμματα διαπιστώθηκαν ειδικότερα τα παρακάτω:

α) Οι ανακλάσεις του χαλαζία και των πλαγιόκλαστων στα 4,26 Å και 3,20 Å αντίστοιχα, εμφανίζονται ισχυρές και εξασθενούν μέχρι εξαφάνισης στο κλάσμα <2 μm.

β) Οι K- άστριοι εμφανίζονται περιστασιακά στα αδρομερή μόνο κλάσματα με μία ασθενή ανάκλαση στα 3,25 Å περίπου (Σχ. 17-20).

γ) Αντίθετα, οι ανακλάσεις του συνόλου των φυλλοπυριτικών ορυκτών εμφανίζονται σχετικά ασθενείς και ασαφείς στο κλάσμα 63-2 μm και στα τυχαία προσανατολισμένα δείγματα (Σχ. 20), ενισχύονται όμως σημαντικά στο κλάσμα <2 μm.

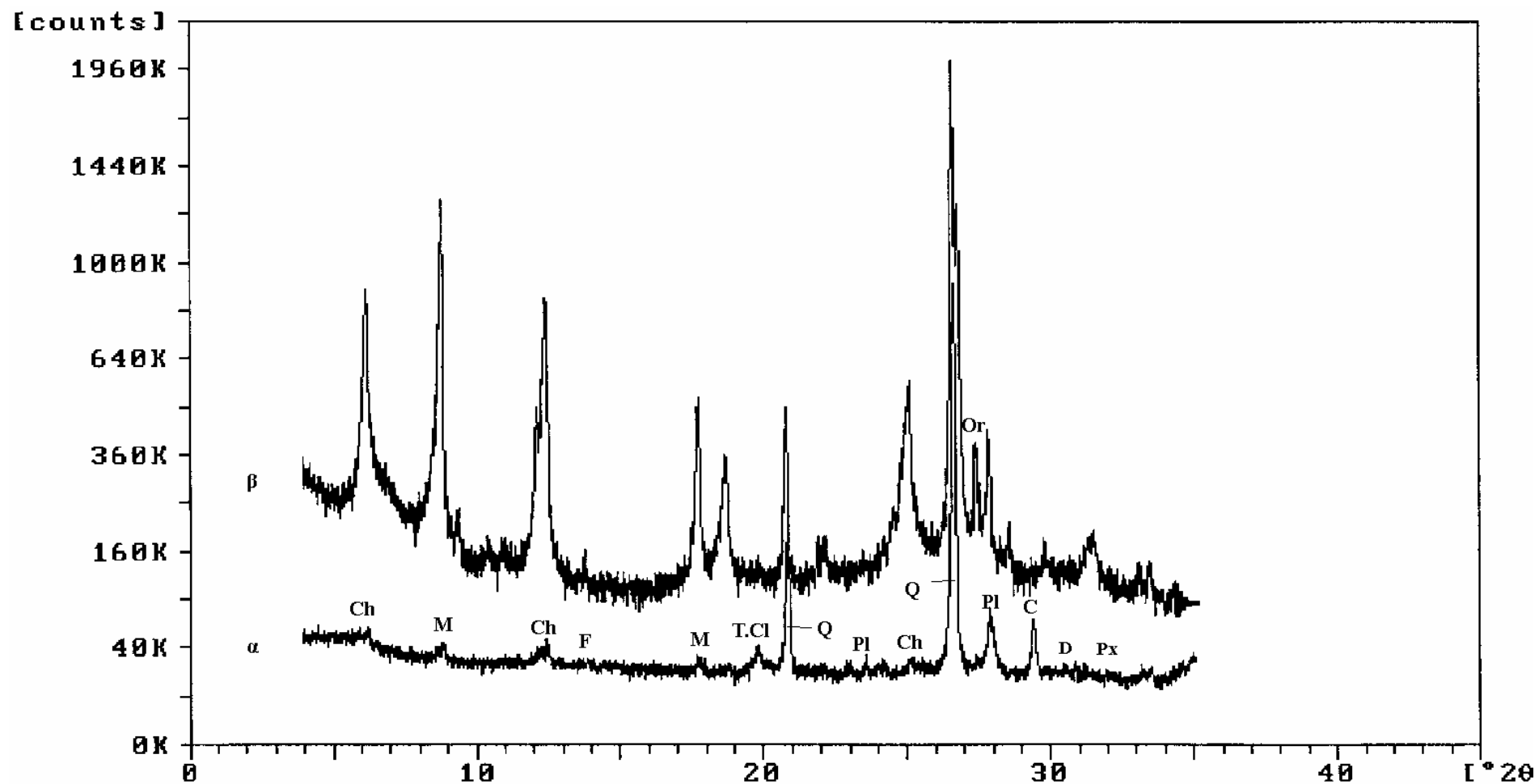
δ) Οι ανακλάσεις του μοσχοβίτη στα τυχαία προσανατολισμένα παρασκευάσματα εμφανίζονται αρκετά ασθενείς ενισχύονται όμως στα παράλληλα προσανατολισμένα (Σχ. 17). Στο κλάσμα <2 μm έχουμε επικράτηση του λεπτομερή μοσχοβίτη γνωστού ως ιλλίτη. Τα ορυκτά αυτά δίνουν ανακλάσεις στα 10 Å και 5 Å περίπου.

ε) Οι αμφίβολοι και οι πυρόξενοι εμφανίζονται περιστασιακά στο κλάσμα των 63-2 μm και στα διαγράμματα περίθλασης των τυχαία προσανατολισμένων με ασθενείς και ασαφείς ανακλάσεις στα 8,4 Å και 2,99 Å αντίστοιχα (Σχ. 18). Στο κλάσμα <2 μm δεν απαντούν.

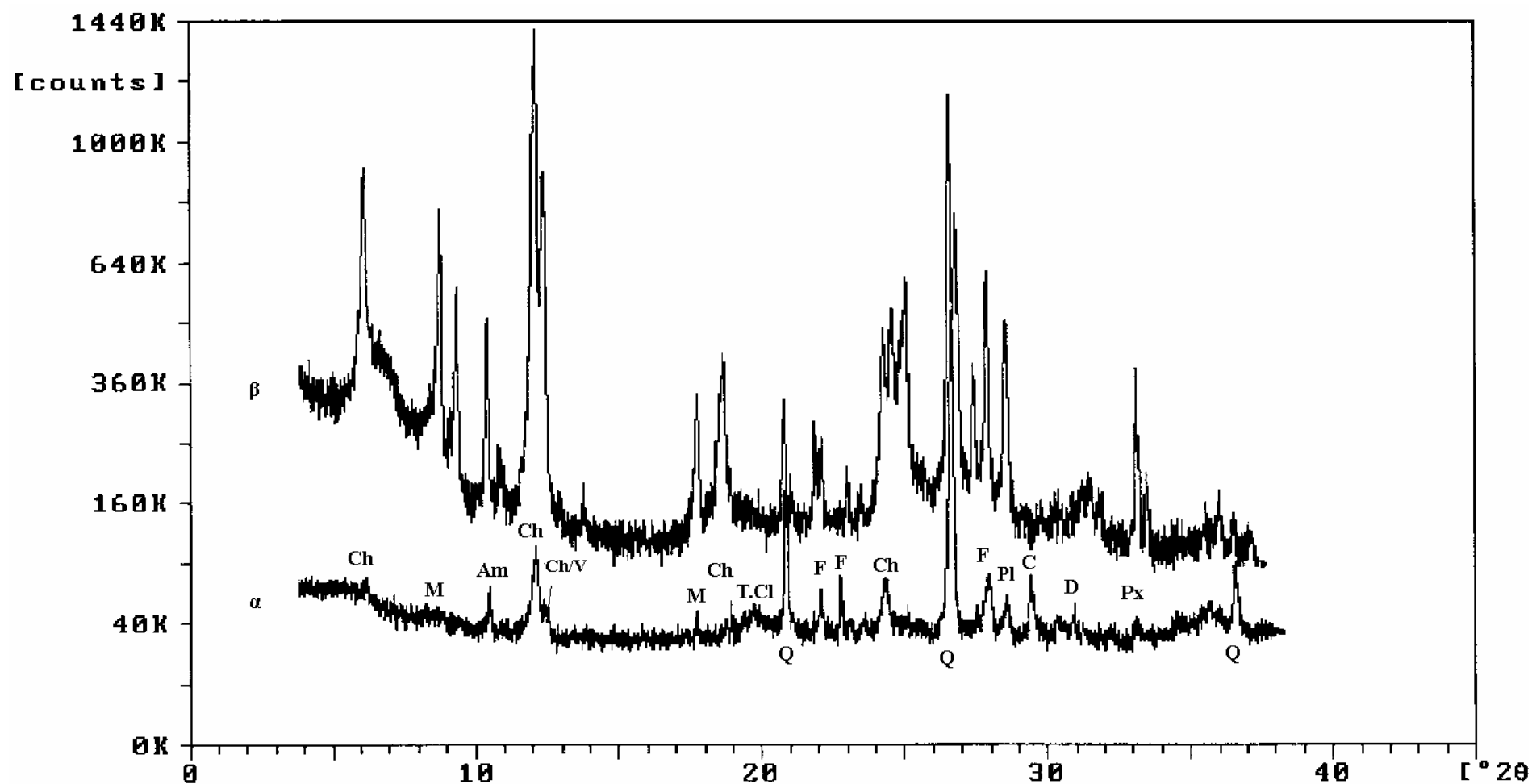
Από τη σύγκριση των περιθλασιογραμμάτων των κλασμάτων 63-2 μm και <2 μm των τυχαία προσανατολισμένων και των παράλληλα προσανατολισμένων παρασκευασμάτων διαπιστώθηκε ότι:

Οι εντάσεις των ανακλάσεων των φυλλοπυριτικών στα 14,1 Å (και στα 7 Å περίπου) ενισχύονται στα παρασκευάσματα με παράλληλο προσανατολισμό των ορυκτών τους. Αντίθετα, οι ανακλάσεις των μη φυλλοπυριτικών ορυκτών εμφανίζουν σχετική εξασθένηση.

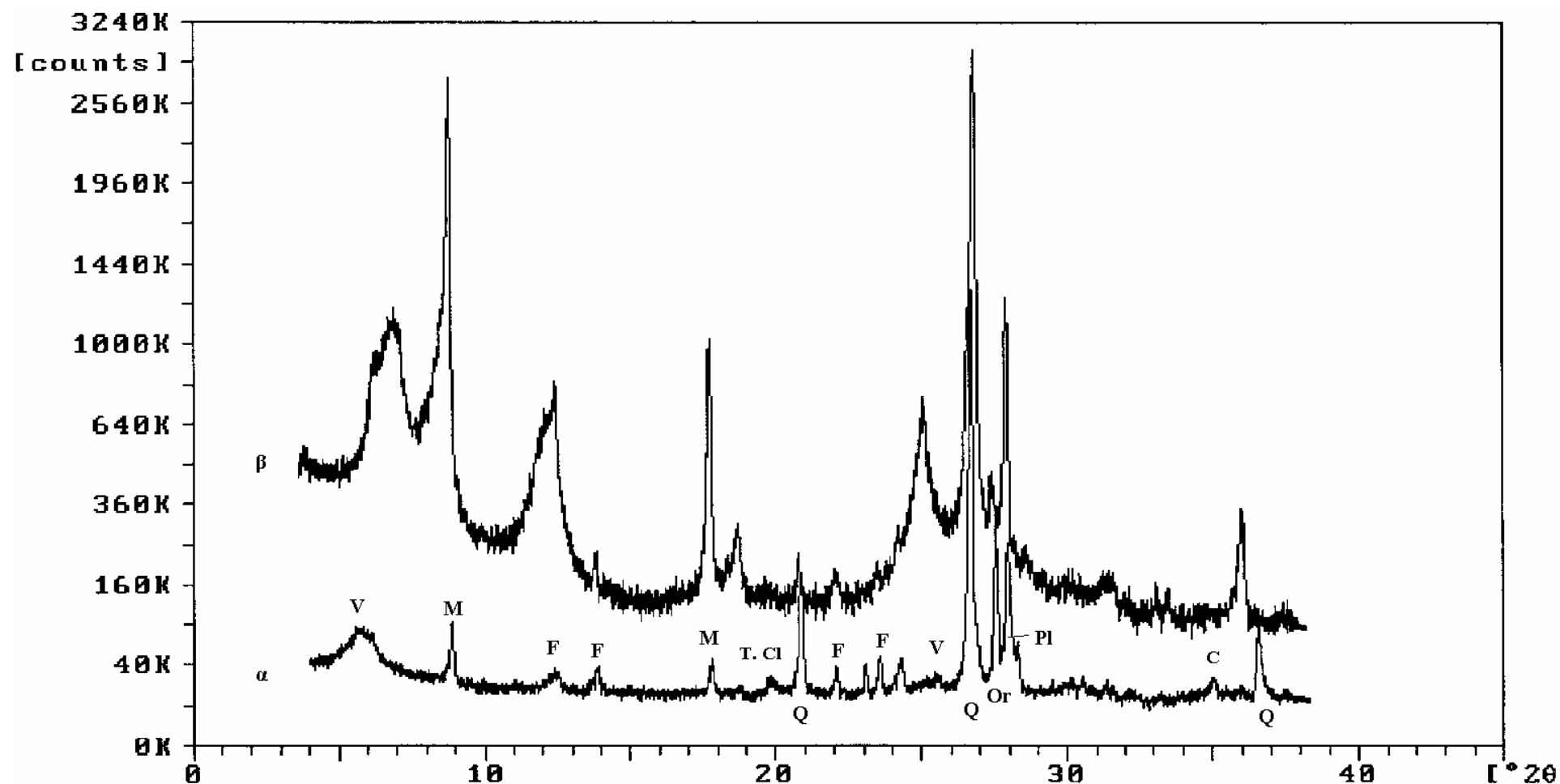
Ενδιαφέρον παρουσιάζει η ανάκλαση του χαλαζία που αντιστοιχεί στα 3,3 Å περίπου στο κλάσμα των 63-2 μm. Εμφανίζεται οξεία, αλλά λίγο ασύμμετρη με μία σαφή τάση να διαχωριστεί από την κορυφή των μαρμαρυγιών (μοσχοβίτη) που δίνουν ανάκλαση στην ίδια θέση.



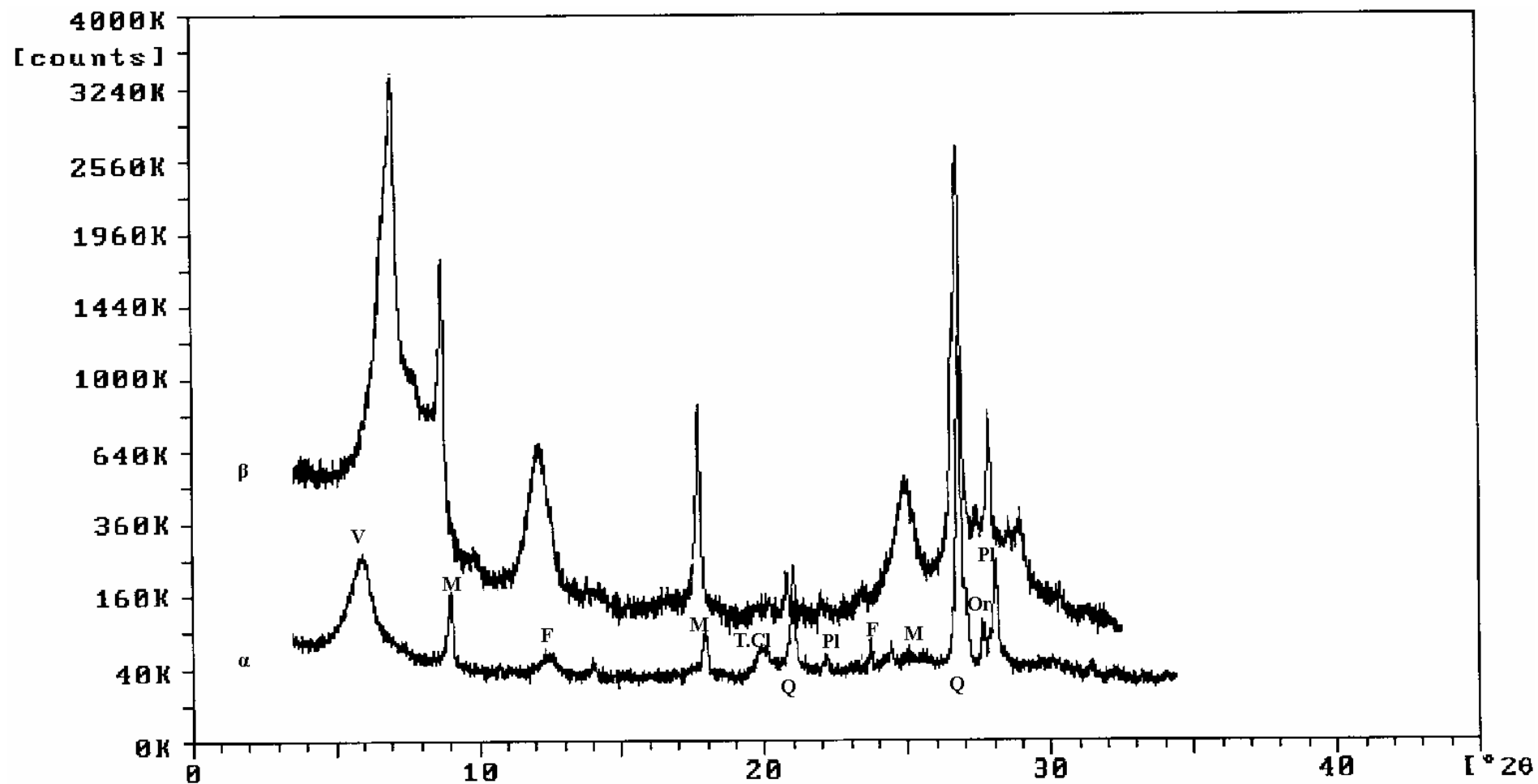
Σχ. 17. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από τυχαία (α) και παράλληλα προσανατολισμένο παρασκεύασμα (β) δείγματος M1. Ch = χλωρίτης, M = μοσχοβίτης, T.Cl = σύνολο αργιλικών, Q = χαλαζίας, F = άστριοι, Pl = πλαγιόκλαστο, Or = ορθόκλαστο, Px = πυρόξενοι, C = ασβεστίτης, D = δολομίτης.



Σχ. 18. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από τυχαία (α) και παράλληλα προσανατολισμένο παρασκεύασμα (β) δείγματος M2. Ch = χλωρίτης, Ch/V = χλωρίτης/βερμικουλίτης, M = μοσχοβίτης, T.Cl = σύνολο αργιλικών, Q = χαλαζίας, F = άστριοι, Pl = πλαγιόκλαστο, Or = ορθόκλαστο, Am = αμφίβολοι, Px = πυρόξενοι, C = ασβεστίτης, D = δολομίτης.



Σχ. 19. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από τυχαία (α) και παράλληλα προσανατολισμένο παρασκεύασμα (β) δείγματος M3. V = βερμικουλίτης, M = μοσχοβίτης, T.Cl = σύνολο αργιλικών, Q = χαλαζιάς, F = άστριοι, Pl = πλαγιόκλαστο, Or = ορθόκλαστο, C = ασβεστίτης.



Σχ. 20. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από τυχαία (α) και παράλληλα προσανατολισμένο παρασκεύασμα (β) δείγματος M4. V = βερμικουλίτης, M = μοσχοβίτης, T.Cl = σύνολο αργλικών, Q = χαλαζίας, F = άστριοι, Pl = πλαγιόκλαστο, Or = ορθόκλαστο.

4.1.3. Ορυκτολογική σύσταση κλάσματος 63-2 μm

Η ορυκτολογική σύσταση του κλάσματος 63-2 μm προσδιορίστηκε με την βοήθεια διαγραμμάτων περίθλασης από τυχαία προσανατολισμένα και παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα. Ο προσδιορισμός αυτός έχει ημιποσοτικό χαρακτήρα με σχετικό σφάλμα που κυμαίνεται κατά μέσο όρο σε ποσοστό $\pm 10\%$. Η ακρίβεια των αποτελεσμάτων εξαρτάται από την αναλογία ενός ορυκτού στο δείγμα, όσο μεγαλύτερη είναι τόσο μικρότερο σφάλμα προκύπτει στον προσδιορισμό του και αντίθετα, από την σωστή προετοιμασία των παρασκευασμάτων, από την ευαισθησία του περιθλασίμετρου και από υποκειμενικά κριτήρια (Τσιραμπίδης, 1993).

Το εξαγόμενο σύνολο των ορυκτών που περιέχονται είναι πάντα μικρότερο από 100%, γιατί ο συντελεστής απορρόφησης της μάζας των ακτίνων X από κάθε δείγμα είναι σημαντικά μεγαλύτερος από το συντελεστή απορρόφησης της μάζας των πρότυπων ορυκτών, που χρησιμοποιούνται. Έτσι, παίρνουμε τις συγκεντρώσεις (%) των ορυκτών με αναγωγή στα 100%.

Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός της αφθονίας των μη αργιλικών ορυκτών γίνεται με χρήση των περιθλασιογραμμάτων από τυχαία προσανατολισμένα παρασκευάσματα. Αντίστοιχα, τα αργιλικά ορυκτά προσδιορίζονται από περιθλασιογράμματα παρασκευασμάτων διαποτισμένων με αιθυλενογλυκόλη.

Στα τυχαία προσανατολισμένα παρασκευάσματα του κλάσματος 63-2 μm αναφέρεται ο όρος total clay (σύνολο αργιλικών) που περιλαμβάνει όλα τα αργιλικά ορυκτά ως μία κατηγορία, αφού ο μεταξύ τους διαχωρισμός δεν είναι ακριβής, εξαιτίας των φυλλωδών κρυστάλλων τους.

Για τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των περιεχόμενων ορυκτών σε ένα ίζημα χρησιμοποιούνται οι κορυφές των ανακλάσεων τους που αναγράφονται στον Πίνακα 8 (Hower et al., 1976, Moore και Reynolds, 1997). Τα ορυκτά χλωρίτης, βερμικουλίτης, καολινίτης και οι μικτές φάσεις χλωρίτης/βερμικουλίτης και βερμικουλίτης/σμεκτίτης αντιπροσωπεύονται ως σύνολο από το σύμβολο V.

Πίνακας 7. Κορυφές ανάκλασης ορυκτών που χρησιμοποιούνται στον ημιποσοτικό προσδιορισμό τους (κατά Hower et al., 1976, Moore και Reynolds, 1997).

Ορυκτό	Γωνία 2θ	Διάσταση d (Å)	Απαριθμήσεις ανά δευτερόλεπτο (cps)
Χαλαζίας	20,8	4,26	765
Ορθόκλαστο	27,5	3,24	1350
Πλαγιόκλαστο	28,0	3,18	1350
Αμφίβολοι	10,5	8,45	1250
Πυρόξενοι	29,9	2,99	1250
Ασβεστίτης	29,5	3,04	1370
Δολομίτης	31,0	2,88	1150
Σύνολο αργιλικών	19,7	4,50	260
Σμεκτίτης (003)	16,1	5,50	0,81MIF
Ιλλίτης ή μαρμαρυγίας (002)	17,7	5,0	0,51MIF
Καολινίτης (002)	24,9	3,58	2,19MIF
Χλωρίτης ή βερμικουλίτης (004)	25,2	3,53	2,19MIF

MIF = Mineral Intensity Factor (Παράγοντας Έντασης Ορυκτού).

Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης των 16 δειγμάτων. Συμπεραίνονται τα παρακάτω:

Στα τυχαία προσανατολισμένα παρασκευάσματα των ακατέργαστων δειγμάτων (ολικό) ο χαλαζίας συνιστά το επικρατέστερο ορυκτό, όπου η συμμετοχή του κυμαίνεται από 28 ως 64% (μέση τιμή 41%). Ακολουθούν ως σύνολο τα αργιλικά ορυκτά σε ποσοστά που κυμαίνονται από 7 ως 43% (μέση τιμή 20%).

Η συμμετοχή των αστρίων (κυρίως των πλαγιόκλαστων) περιορίζεται σε ποσοστά 4-35% για τα πλαγιόκλαστα (μέση τιμή 18%) και 0-20% για τα ορθόκλαστα (μέση τιμή 7%). Πολύ μικρή ως αμελητέα είναι η συμμετοχή των αμφίβολων και πυρόξενων με μέσες τιμές 2% και 1,5%, αντίστοιχα.

Από την εξέταση των αποτελεσμάτων για το κλάσμα 63-2 μm, των κατεργασμένων δειγμάτων γίνονται φανερά τα παρακάτω:

Αισθητή μείωση παρουσιάζει ο χαλαζίας σε σχέση με τα ποσοστά του στα τυχαία προσανατολισμένα παρασκευάσματα. Η συμμετοχή του κυμαίνεται μεταξύ 9-49% (μέση τιμή 25%). Οι άστριοι (κυρίως τα πλαγιόκλαστα) συνιστούν το επικρατέστερο ορυκτό σ' αυτό το κλάσμα, όπου η συμμετοχή των πλαγιόκλαστων κυμαίνεται μεταξύ 17-68% (μέση τιμή 40%), ενώ τα ορθόκλαστα παρουσιάζουν μέση τιμή συμμετοχής 1%. Ακολουθούν ως σύνολο τα φυλλοπυριτικά ορυκτά με ποσοστό που

κυμαίνεται μεταξύ 2-25% (μέση τιμή 11%). Τέλος, οι αμφίβολοι και οι πυρόξενοι συμμετέχουν με πολύ μικρό ποσοστό της τάξης του 1,5%.

Πίνακας 8. Ορυκτολογική σύσταση (κ.β. %) των δειγμάτων που αναλύθηκαν.

[illegible]

Δείγμα	Κλάσμα (μm)	Q	Pl	Or	Am	Px	C	D	T.Cl	M	S	V
M14	Ολικό	28	25	20			20	ιχ.	7			
	63-2	16	67	15		ιχ.			2			
	<2									60	27	13
M15	Ολικό	35	35	11		3	5	ιχ.	11			
	63-2	36	49	11		ιχ.			6			
	<2									84	4	12
M16	Ολικό	34	9	11	7	8	15	5	11			
	63-2	17	56	21		2			5			
	<2									68	21	11

Q = χαλαζίας, Pl = πλαγιόκλαστα, Or = ορθόκλαστο, Am = αμφίβολοι,

Px = πυρόξενοι, C = ασβεστίτης, D = δολομίτης, T.Cl = σύνολο αργιλικών,

M = μοσχοβίτης και ιλλίτης, S = σμεκτίτης και ιλλίτης/σμεκτίτης, V = χλωρίτης (+ βερμικουλίτης + χλωρίτης/βερμικουλίτης + βερμικουλίτης/σμεκτίτης + καολινίτης).

ιχ. = ίχνη (<2%)

4.1.4. Ορυκτολογική σύσταση κλάσματος αργίλου <2 μm

Η ορυκτολογική σύσταση του κλάσματος <2 μm προσδιορίστηκε από παρασκευάσματα παράλληλα προσανατολισμένα, επειδή στο κλάσμα αυτό επικρατούν τα αργιλικά ορυκτά. Χαρακτηριστικό των δειγμάτων αυτών είναι τα ποσοστά του χαλαζία και των αστρίων που μειώνονται σημαντικά ή και εξαφανίζονται. Μία πρόσθετη διαφορά μεταξύ των κλασμάτων 63-2 μm και <2 μm είναι η αφθονία των μικτών ορυκτών φάσεων στο κλάσμα <2 μm όπως διαπιστώνεται από τα εκτεθειμένα σε γλυκόλη παρασκευάσματα.

Οι ανακλάσεις των αργιλικών ορυκτών στα παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα του κλάσματος <2 μm εμφανίζονται σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό ασύμμετρες και πλατιές. Είναι φανερό ότι αυτό προέρχεται από τις τυχόν διογκούμενες και μικτές φάσεις που συμμετέχουν στο κλάσμα της αργίλου, αλλά και το χαμηλό βαθμό κρυσταλλικής τελειότητας. Για την αναγνώριση και διάκρισή τους εφαρμόστηκαν οι τεχνικές που περιγράφονται αναλυτικά στη συνέχεια.

A. Κατεργασία με γλυκόλη

Τα παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα υποβλήθηκαν σε δωδεκάωρη έκθεση σε ατμούς γλυκόλης και ακτινογραφήθηκαν για την αναγνώριση τυχόν

ορυκτών με διογκούμενο πλέγμα και μικτών φάσεων. Οι μεταβολές που εκδηλώνονται στις σταθερές πλέγματος του σμεκτίτη και του βερμικουλίτη επιτρέπουν την αναγνώριση και διάκρισή τους από το χλωρίτη, ιλλίτη και καολινίτη που δεν επηρεάζονται από την επίδραση της γλυκόλης.

Οι μικτές ορυκτές φάσεις με κανονική ενδοστρωμάτωση εμφανίζουν μετατόπιση των ανακλάσεων σε μικρότερες γωνίες, επειδή οι σταθερές του πλέγματος αντιστοιχούν στο άθροισμα των σταθερών των δύο συστατικών. Οι μικτές φάσεις με τυχαία ενδοστρωμάτωση εμφανίζουν τις ανακλάσεις σε ενδιάμεσες θέσεις με τάση προσέγγισης προς τη θέση ανάκλασης του επικρατέστερου ορυκτού. Ο βαθμός μετατόπισης των κορυφών, οι μεταβολές στη συμμετρία τους και η διαφοροποίηση των σχετικών εντάσεων μετά την κατεργασία με γλυκόλη, είναι τα βασικά κριτήρια που χρησιμοποιήθηκαν στον προσδιορισμό των ορυκτών με διογκούμενο πλέγμα και ενδοστρωμάτωση (Τρώντσιος, 1991). Από τη σύγκριση των διαγραμμάτων περίθλασης διαπιστώθηκαν κατά ομάδες τα εξής:

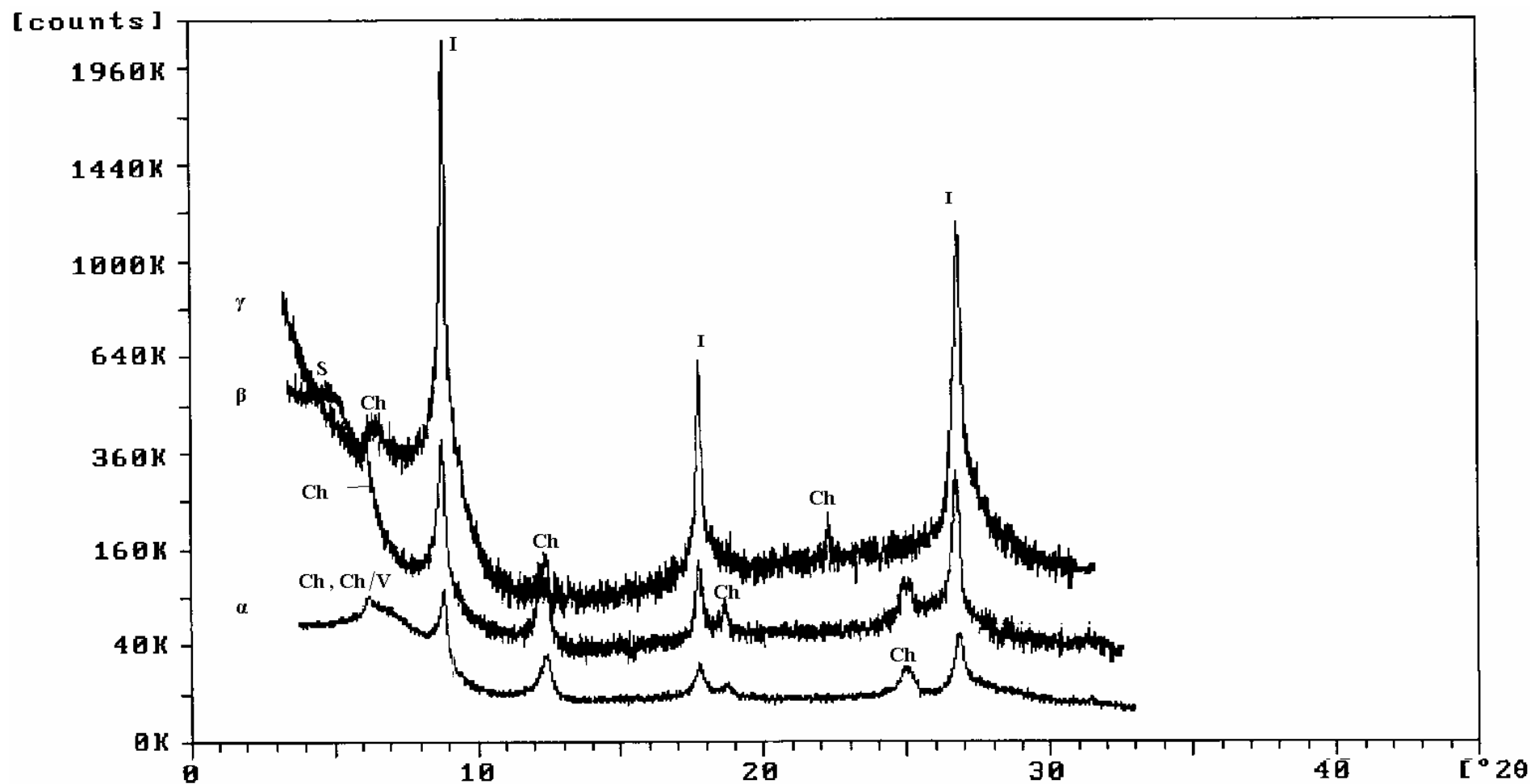
Ομάδα I

Δείγματα M1, M2, M3, M4.

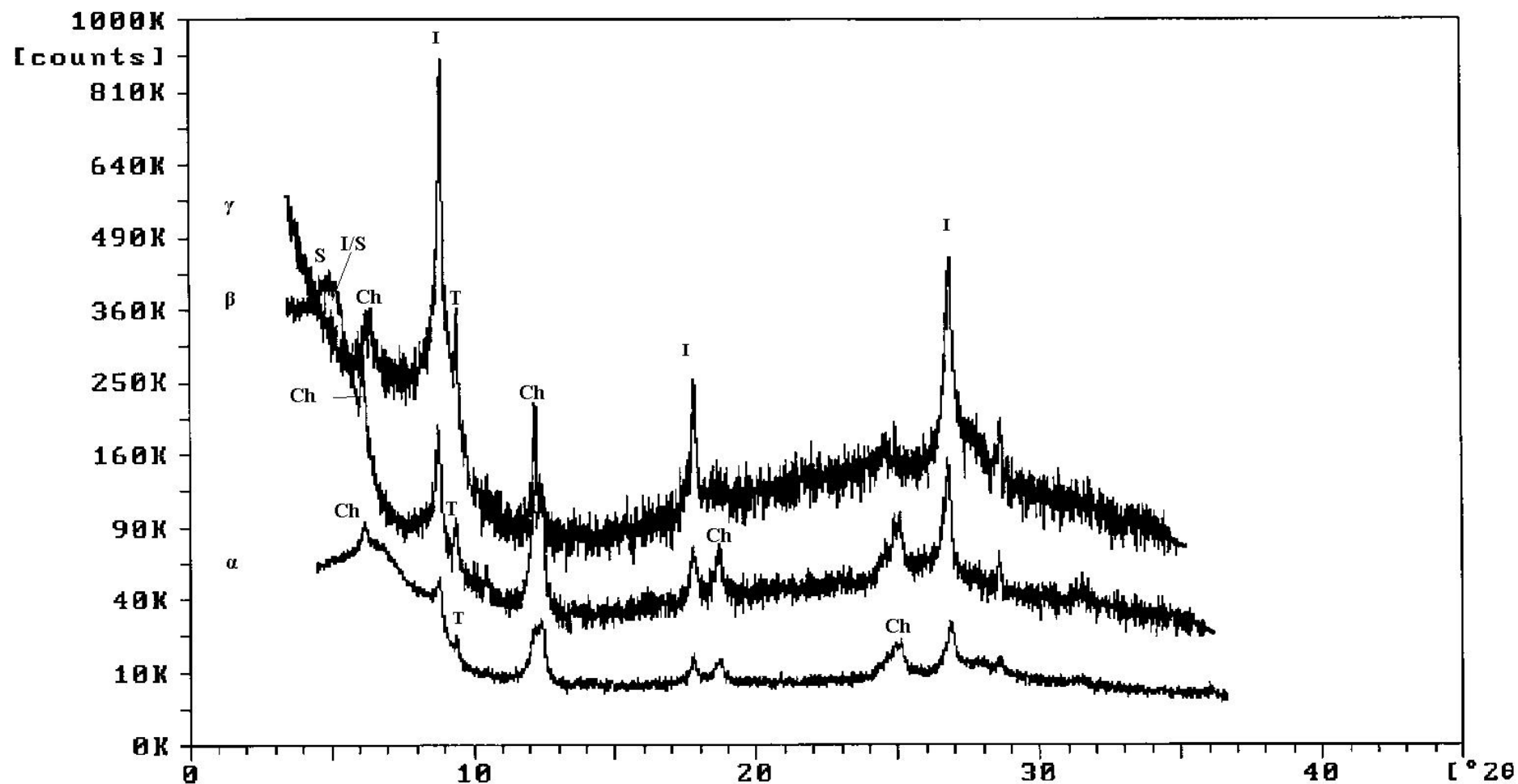
Στα δείγματα αυτά η ορυκτή φάση με διογκούμενο πλέγμα είναι ο σμεκτίτης που εμφανίζει ανάκλαση στα 17 Å περίπου μετά από έκθεση στη γλυκόλη (Σχ. 21-24). Με την κατεργασία αυτή πραγματοποιείται αύξηση της σταθεράς πλέγματος $d(001)$ του σμεκτίτη από τα 14 Å στα 17 Å περίπου. Η μεταβολή αυτή συνοδεύεται από μία μετατόπιση της ανάκλασης όπως καταγράφεται στα διαγράμματα.

Οι δομές του ιλλίτη και του χλωρίτη εμφανίζονται καλά κρυσταλλωμένες, αφού οι ανακλάσεις τους στα 10 Å και 14 Å αντίστοιχα εμφανίζονται με κορυφές οξύληκτες (Σχ. 21-24). Η ασυμμετρία των σκελών που παρουσιάζουν μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι δεν πρόκειται για δύο τυπικά ορυκτά που συμμετέχουν στην ορυκτολογική σύσταση, αλλά για μικτές φάσεις. Έτσι, στη δομή του ιλλίτη συμμετέχει ο σμεκτίτης με μικρό ποσοστό, αφού μικρός είναι ο βαθμός ασυμμετρίας που παρουσιάζουν οι κορυφές του ιλλίτη στα κορεσμένα με γλυκόλη δείγματα.

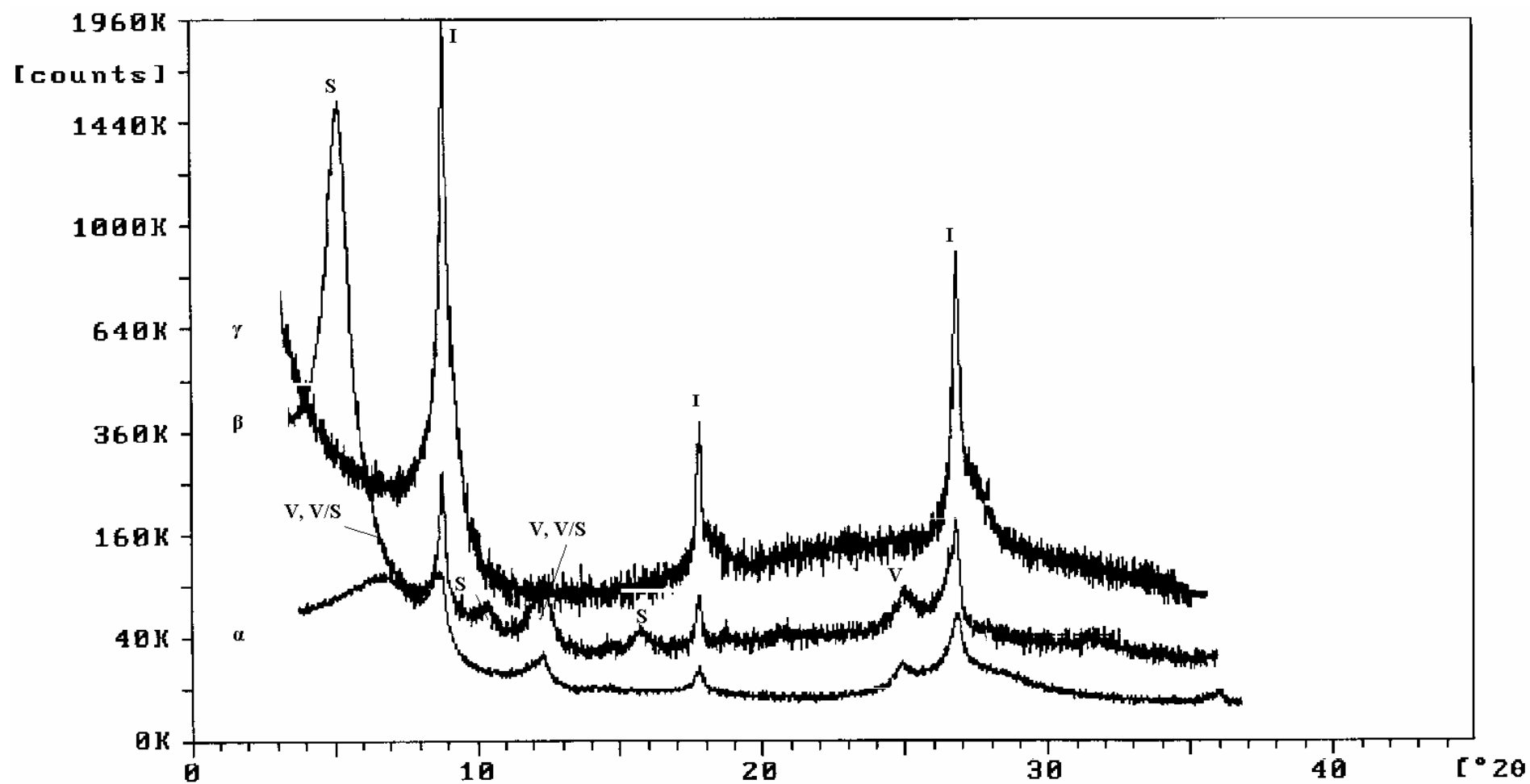
Στο βερμικουλίτη η κατεργασία με γλυκόλη προκάλεσε μικρή αύξηση της σταθεράς πλέγματος $d(001)$ από τα 14,1 Å στα 14,4 Å περίπου (Σχ. 21). Η μεταβολή αυτή συνοδεύεται από μικρή μετατόπιση των ανακλάσεων της ομόλογης σειράς και συνδυάζεται με μία σχετική εξασθένιση και ασυμμετρία των κορυφών. Η



Σχ. 21. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος $<2\mu\text{m}$ από παράλληλα προσανατολισμένο (α), διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (β) και πυρωμένο σε 550°C (γ) παρασκεύασμα δείγματος M1. Ch = χλωρίτης, Ch/V = χλωρίτης/βερμικουλίτης, S = σμεκτίτης, I = ιλλίτης.



Σχ. 22. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος $< 2\mu\text{m}$ από παράλληλα προσανατολισμένο (α), διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (β) και πυρωμένο σε 550°C (γ) παρασκεύασμα δείγματος M2. Ch = χλωρίτης, S = σμεκτίτης, I = ιλλίτης, I/S = ιλλίτης/σμεκτίτης, T = τάλκης.



Σχ. 23. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος $< 2\mu\text{m}$ από παράλληλα προσανατολισμένο (α), διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (β) και πυρωμένο σε 550°C (γ) παρασκεύασμα δείγματος M3. V = βερμικουλίτης, V/S = βερμικουλίτης/σμεκτίτης, S = σμεκτίτης, I = ιλλίτης.

συμπεριφορά αυτή πρέπει να αποδοθεί στη συμμετοχή του βερμικουλίτη, ενώ η παρουσία της μικτής φάσης χλωρίτη/βερμικουλίτη θα πρέπει να θεωρείται πιθανή, αλλά δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί. Το ποσοστό συμμετοχής του βερμικουλίτη στο χλωρίτη φαίνεται να είναι μικρό όπως προκύπτει από τη μικρή εξασθένιση και το μικρό βαθμό ασυμμετρίας των κορυφών ανάκλασης.

Τα δείγματα M3 και M4 φαίνονται να είναι απαλλαγμένα από τον χλωρίτη και από τον μικτό χλωρίτη/βερμικουλίτη όπως άλλωστε θα διαπιστωθεί από τη θερμική κατεργασία. Η ανάκλαση στα $14,6 \text{ \AA}$ που εμφανίζεται στο M4 δείγμα ίσως οφείλεται στην παρουσία της μικτής φάσης βερμικουλίτη/σμεκτίτη με τυχαία ενδοστρωμάτωση (Σχ. 24). Η βασική ανάκλαση $d(001)$ της μικτής αυτής φάσης στα κορεσμένα με γλυκόλη δείγματα, κυμαίνεται μεταξύ $14,5 \text{ \AA}$ και $17,7 \text{ \AA}$ (Walker, 1975).

Η ανάκλαση που εμφανίζεται στο δείγμα M2 στα $9,3 \text{ \AA}$ και $3,11 \text{ \AA}$, μάλλον οφείλεται στον τάλκη. Η ανάκλαση αυτή δεν επηρεάζεται από την κατεργασία με γλυκόλη.

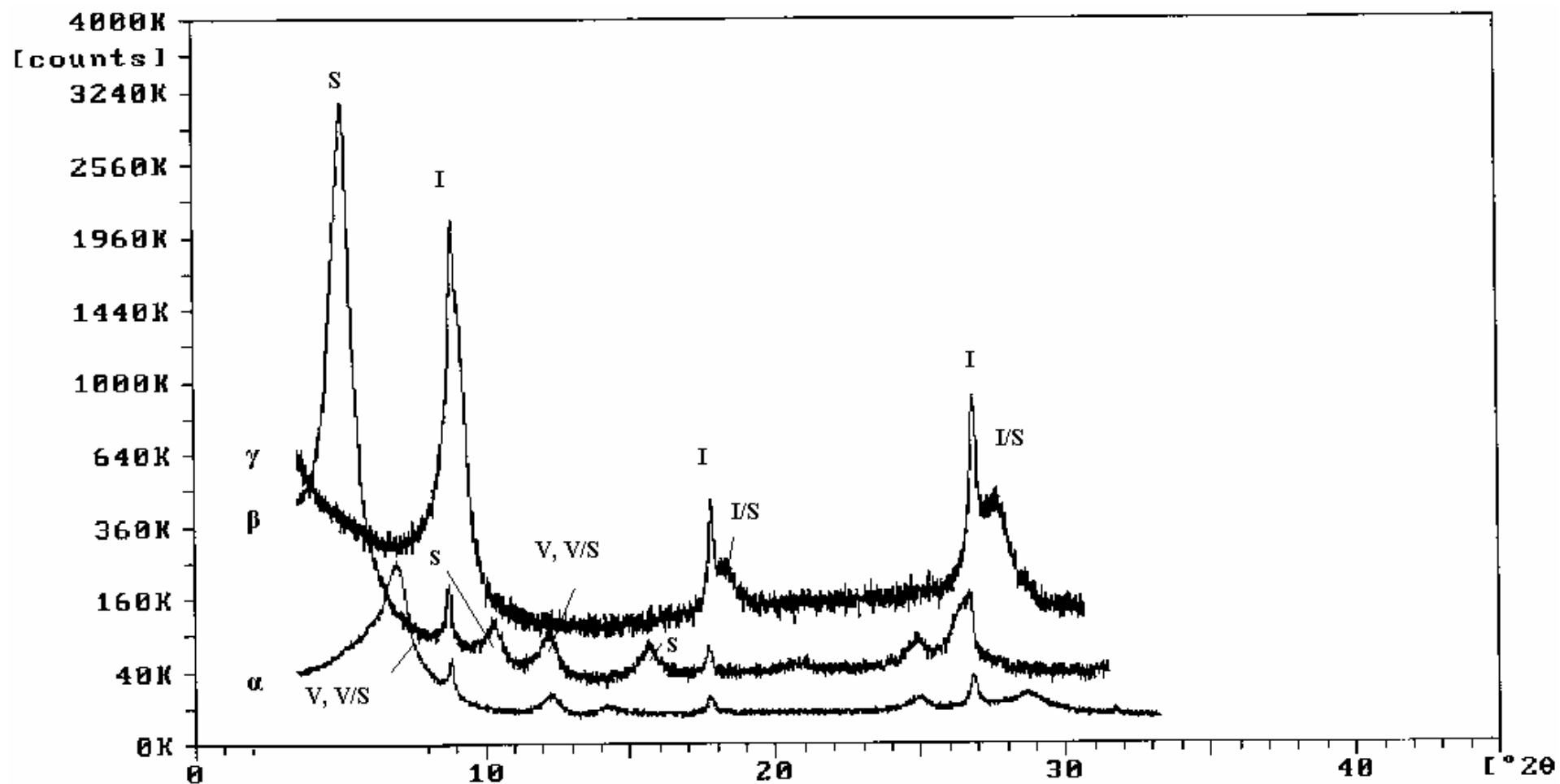
Ομάδα II

Δείγματα M5, M6, M7, M8.

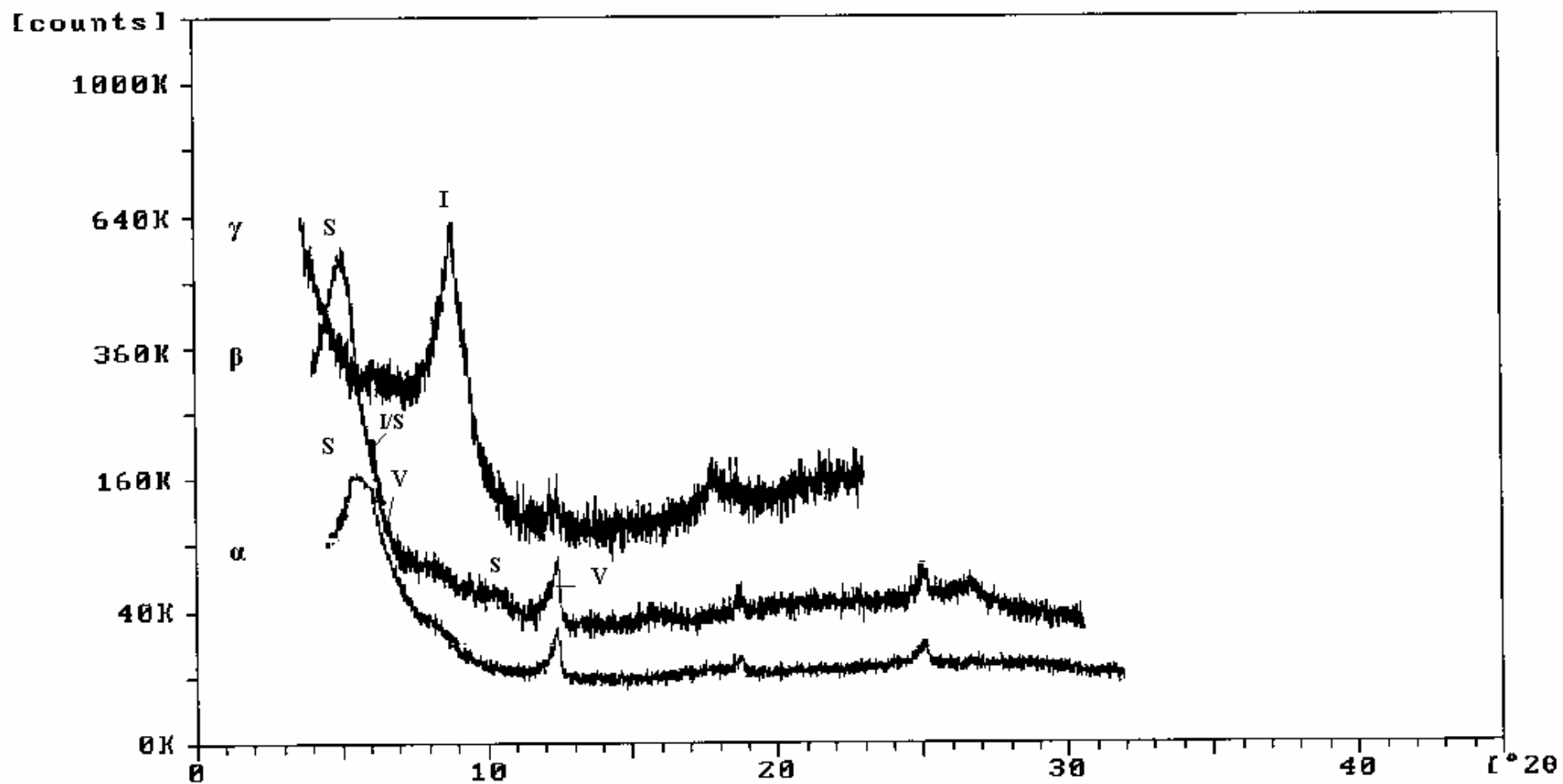
Το χαρακτηριστικό των δειγμάτων αυτών είναι η συμμετοχή του ιλλίτη με πολύ μικρό ποσοστό, δίνοντας ασαφείς ανακλάσεις στα $10 \text{ \AA}$ περίπου. Εξαίρεση αποτελεί ο ιλλίτης στο όγδοο δείγμα που δίνει ισχυρές ανακλάσεις με οξύληκτες κορυφές στα $10 \text{ \AA}$, $5 \text{ \AA}$ και $3,3 \text{ \AA}$ περίπου (Σχ. 27), ενώ απουσιάζει από το έβδομο δείγμα (Σχ. 26).

Η παρουσία της μικτής φάσης ιλλίτη/σμεκτίτη επιβεβαιώνεται από την ανάκλαση στα $16,6 \text{ \AA}$ στα κατεργασμένα με γλυκόλη δείγματα (Σχ. 25). Η κατεργασία προκαλεί αύξηση της σταθεράς πλέγματος $d(001)$ της μικτής φάσης ιλλίτη/σμεκτίτη στα $16,5 \text{ \AA}$ περίπου.

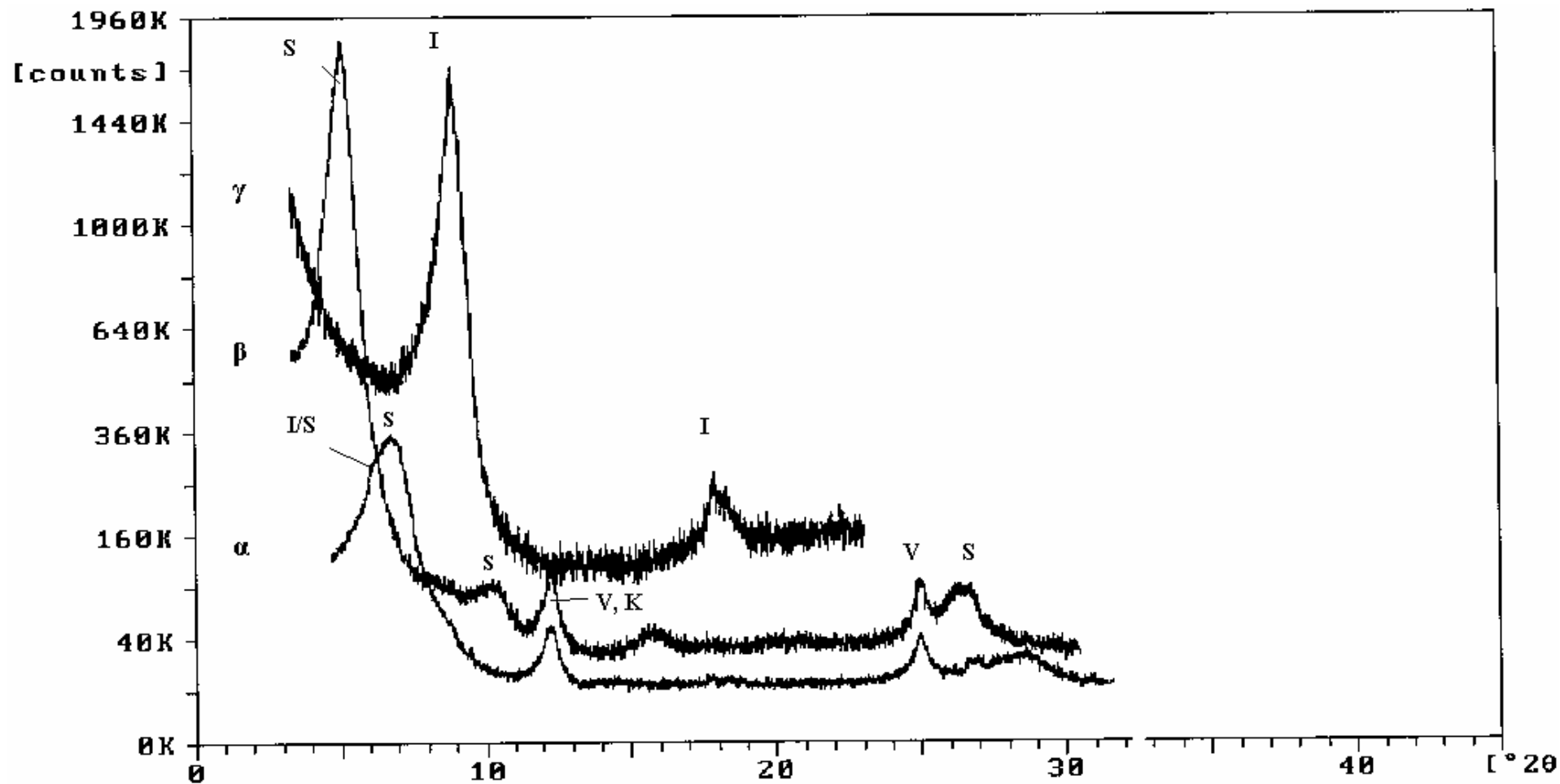
Η παρουσία χλωρίτη, βερμικουλίτη ή και μικτής φάσης χλωρίτη/βερμικουλίτη θεωρείται πιθανή, αλλά δεν μπορεί να αναγνωριστεί με γλυκόλη, γιατί επικαλύπτεται από τη μεγαλύτερη μετατόπιση της μικτής φάσης ιλλίτη/σμεκτίτη.



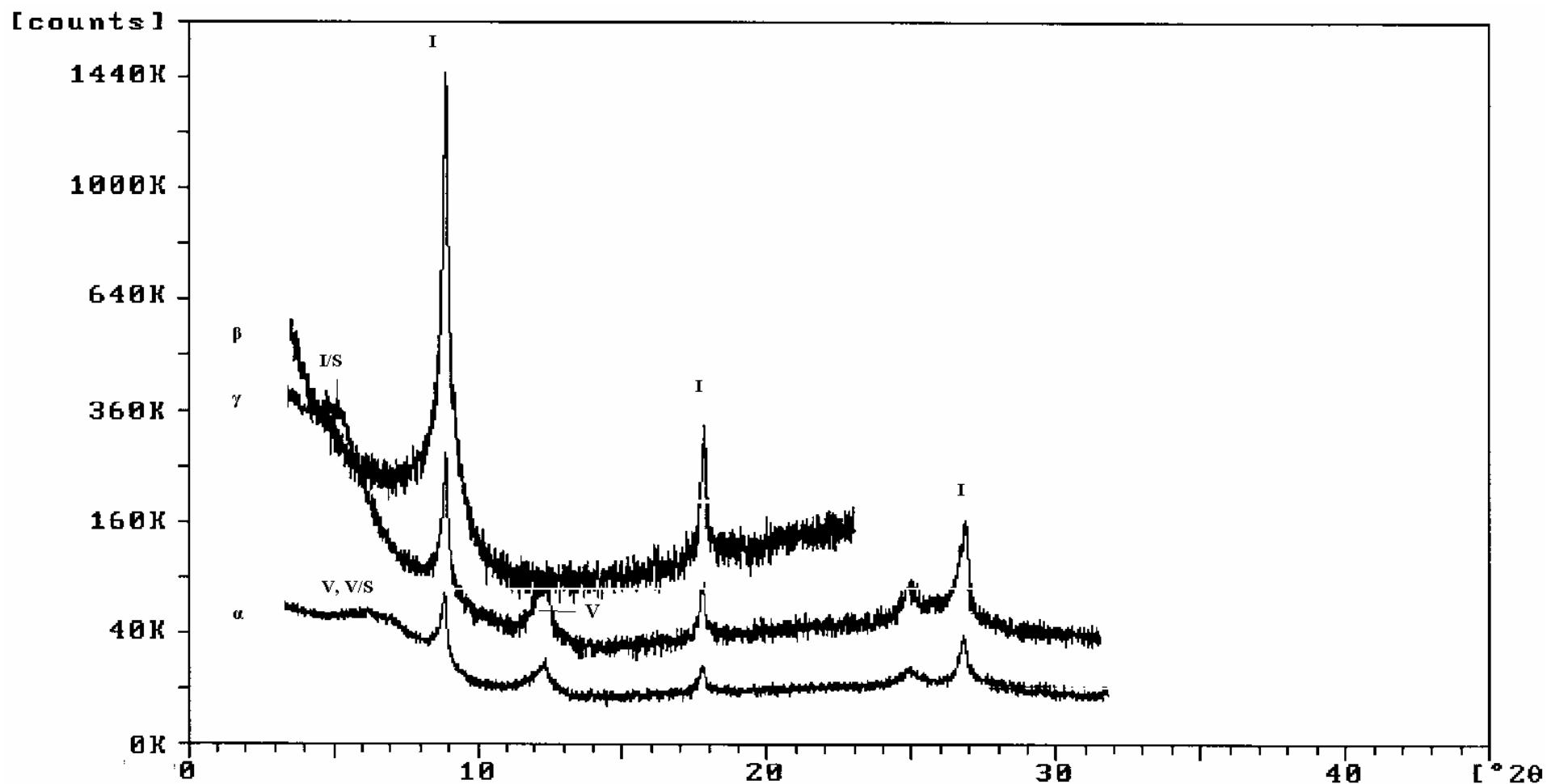
Σχ. 24. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος $<2\mu\text{m}$ από παράλληλα προσανατολισμένο (α), διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (β) και πυρωμένο σε 550°C (γ) παρασκεύασμα δείγματος M4. V = βερμικουλίτης, V/S = βερμικουλίτης/σμεκτίτης, S = σμεκτίτης, I = ιλλίτης, I/S = ιλλίτης/σμεκτίτης.



Σχ. 25. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος $<2\mu\text{m}$ παράλληλα προσανατολισμένο (α), διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (β) και πυρωμένο σε 550°C (γ) παρασκεύασμα δείγματος M5. V = βερμικουλίτης, S = σμεκτίτης, I = ιλλίτης, I/S = ιλλίτης/σμεκτίτης.



Σχ. 26. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος $<2\mu\text{m}$ από παράλληλα προσανατολισμένο (α), διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (β) και πυρωμένο σε 550°C (γ) παρασκεύασμα δείγματος M7. V = βερμικουλίτης, K = καολινίτης, S = σμεκτίτης, I = ιλλίτης, I/S = ιλλίτης/σμεκτίτης.



Σχ. 27. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος $<2\mu\text{m}$ από παράλληλα προσανατολισμένο (α), διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (β) και πυρωμένο σε 550°C (γ) παρασκεύασμα δείγματος M8. V = βερμικουλίτης, V/S = βερμικουλίτης/σμεκτίτης, I = ιλλίτης, I/S = ιλλίτης/σμεκτίτης.

Ομάδα III

Δείγματα M9, M10, M11, M12.

Η κατεργασία με γλυκόλη δεν προκάλεσε σημαντικές διαφορές στις ανακλάσεις των ορυκτών φάσεων πέραν της διόγκωσης του σμεκτίτη δίνοντας ανακλάσεις στα 17,5 Å και 8,5 Å (Σχ. 28).

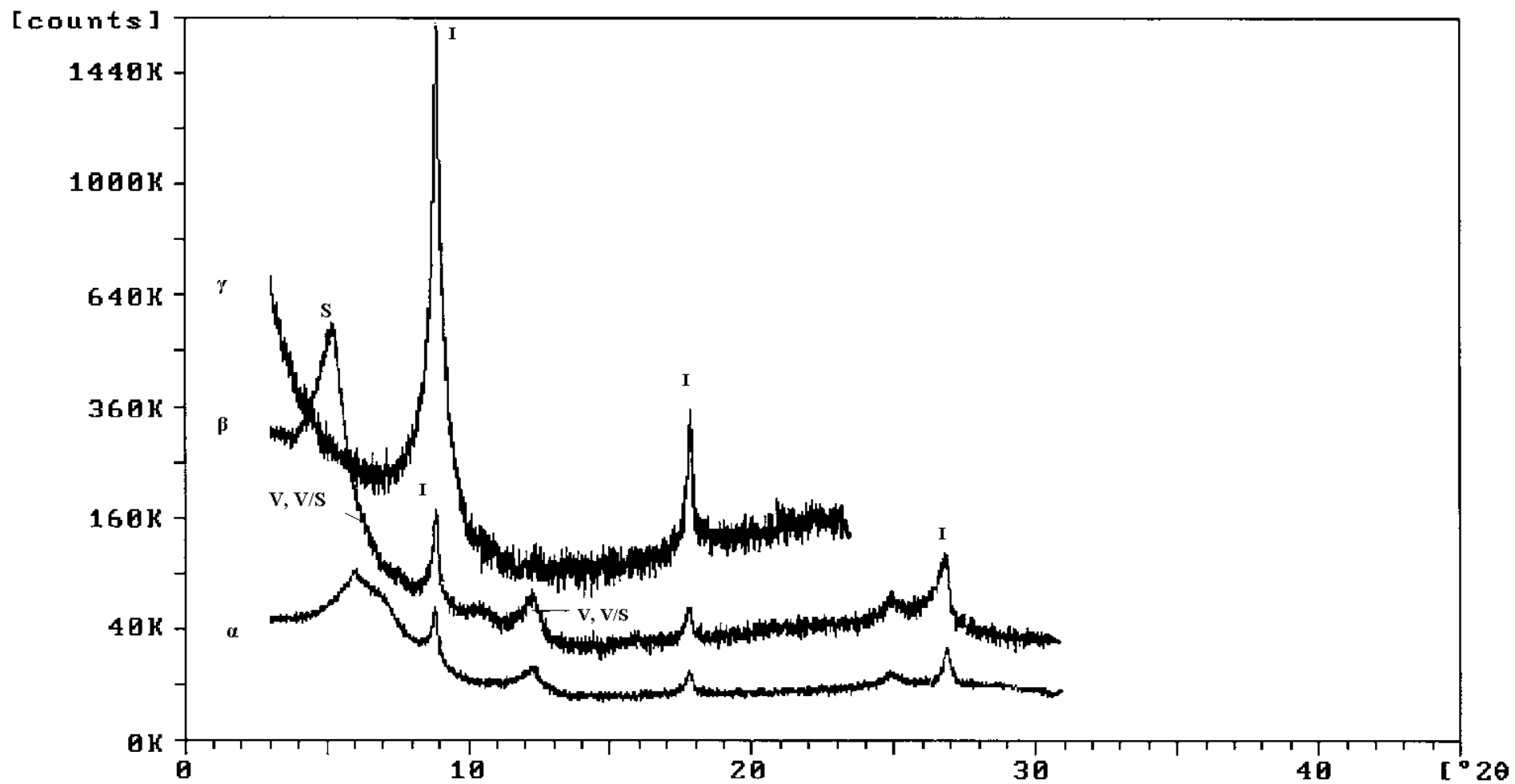
Ο χλωρίτης φαίνεται να μην συμμετέχει σε αντίθεση με τον βερμικουλίτη. Η κατεργασία με γλυκόλη προκάλεσε πολύ μικρή αύξηση της σταθεράς πλέγματος $d(001)$ του βερμικουλίτη. Η μεταβολή αυτή συνοδεύεται επίσης με σχετική εξασθένιση και ασυμμετρία των κορυφών.

Ομάδα IV

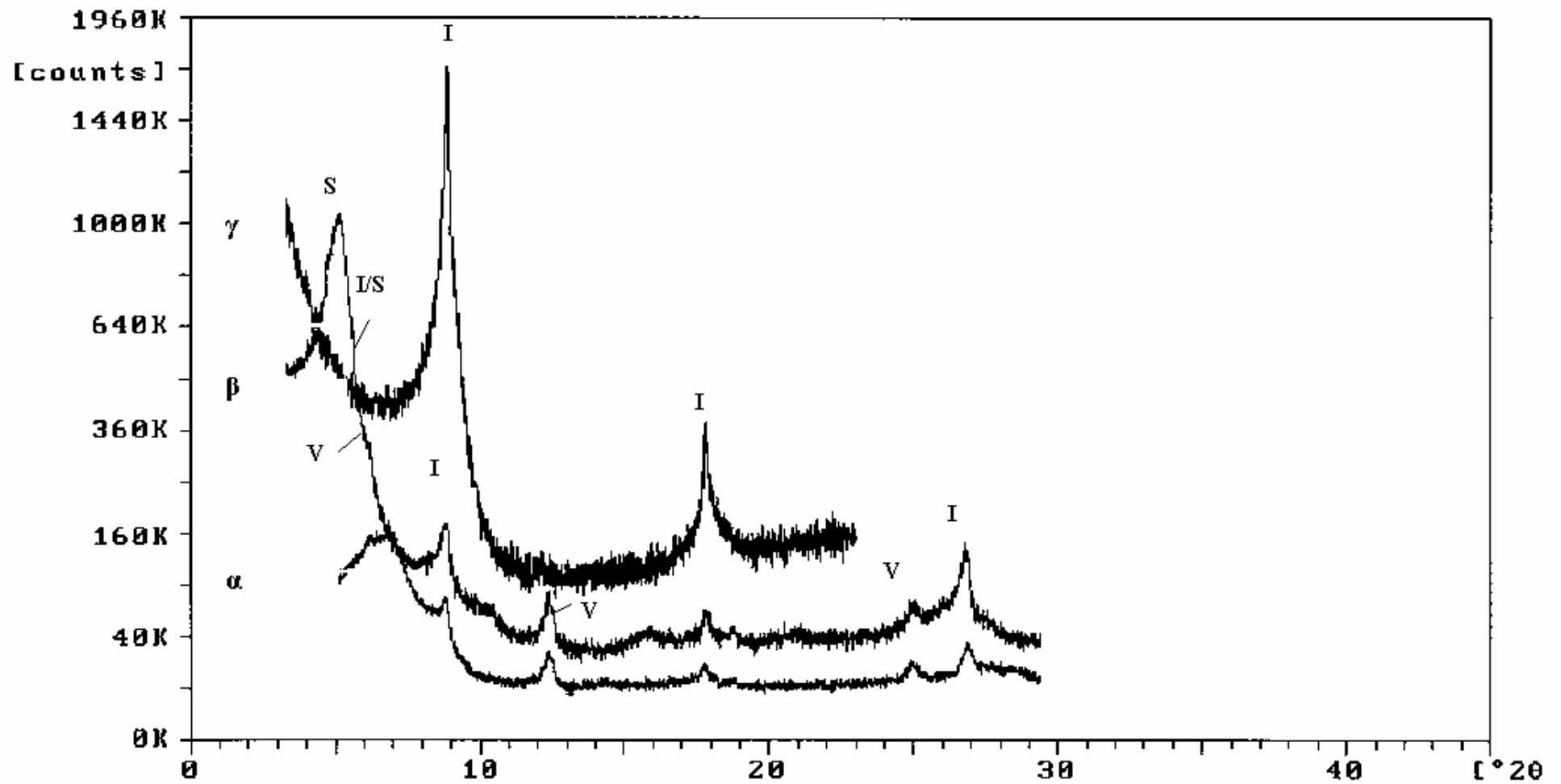
Δείγματα M13, M14, M15, M16.

Οι ανακλάσεις του ιλλίτη και του σμεκτίτη αποκαλύπτονται με την επίδραση της γλυκόλης στα δείγματα δίνοντας ανακλάσεις στα 10 Å και 17 Å αντίστοιχα. Η κορυφή στα 16,5 Å περίπου αποδίδεται στην παρουσία της φάσης ιλλίτη/σμεκτίτη (Σχ. 29).

Οι ανακλάσεις στα 14 Å και 7 Å περίπου, δεν φαίνεται να ανήκουν στο χλωρίτη αλλά στον βερμικουλίτη όπως διαπιστώνεται και από τη θερμική κατεργασία. Η πιθανή παρουσία του καολινίτη (στα 7 Å και 3,53 Å) καλύπτεται από τις ανακλάσεις του χλωρίτη και βερμικουλίτη και δεν μπορεί να αναγνωριστεί με την έκθεση σε ατμούς γλυκόλης.



Σχ. 28. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος $<2\mu\text{m}$ από παράλληλα προσανατολισμένο (α), διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (β) και πυρωμένο σε 550°C (γ) παρασκεύασμα δείγματος M12. V = βερμικουλίτης, V/S = βερμικουλίτης/σμεκτίτης, S = σμεκτίτης, I = ιλλίτης.



Σχ. 29. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος $< 2\mu\text{m}$ από παράλληλα προσανατολισμένο (α), διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (β) και πυρωμένο σε 550°C (γ) παρασκεύασμα δείγματος M16. V = βερμικουλίτης, I/S = ιλλίτης/σμεκτίτης, S = σμεκτίτης, I = ιλλίτης.

B. Θερμική κατεργασία

Τα εκτεθειμένα στη γλυκόλη δείγματα (κλάσμα $<2 \mu\text{m}$) ακτινογραφήθηκαν αφού υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία στους 550°C . Η τεχνική αυτή έχει αντίθετη δράση από την κατεργασία με τη γλυκόλη και εφαρμόστηκε για την διάκριση του χλωρίτη και του βερμικουλίτη. Ο βερμικουλίτης περιέχει σε μικρό ποσοστό ενδοστρώσεις με υδροξείδια και εμφανίζει συστολή της σταθεράς πλέγματος $d(001)$ στα $10 \text{ \AA}$ περίπου.

Η ανάκλαση πρώτης τάξης του χλωρίτη αυξάνει σε ένταση από 2 μέχρι 5 φορές και μετατοπίζεται από τα $14,2 \text{ \AA}$ περίπου στα $13,9 \text{ \AA}$, ενώ του σμεκτίτη, του βερμικουλίτη και των ενδοστρωματωμένων ορυκτών ιλλίτη/σμεκτίτη από $12,5\text{-}15,5 \text{ \AA}$ στα $10 \text{ \AA}$ περίπου. Οι υπόλοιπες βασικές ανακλάσεις μειώνονται σε ένταση σημαντικά (Brown, 1961).

Από την αντιπαραβολή των διαγραμμάτων περίθλασης που πάρθηκαν από το κλάσμα $<2 \mu\text{m}$ μετά τη θερμική κατεργασία και αυτών μετά τη κατεργασία με γλυκόλη διαπιστώθηκαν τα παρακάτω:

- α) Τα περισσότερα περιθλασιογράμματα εμφανίζουν δομή τύπου μαρμαρυγία. Δηλαδή, οι μόνες ανακλάσεις που δίνουν τα θερμικά κατεργασμένα δείγματα είναι στα $10 \text{ \AA}$ και $5 \text{ \AA}$ περίπου. Αυτό σημαίνει ότι ο σμεκτίτης, ο βερμικουλίτης και οι μικτές φάσεις ιλλίτη/σμεκτίτη, βερμικουλίτη/σμεκτίτη εμφανίζουν συστολή της σταθεράς πλέγματος $d(001)$ στα $10 \text{ \AA}$ μετά από θέρμανση στους 550°C . Η εκδήλωση συστολής γίνεται εμφανής στα περιθλασιογράμματα από την ενίσχυση της ανάκλασης στα $10 \text{ \AA}$ στα θερμικά κατεργασμένα δείγματα.
- β) Ο χλωρίτης εκδηλώνει μικρή μετατόπιση στα $13,9 \text{ \AA}$ στα δείγματα M1 και M2. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει τη συμμετοχή του σε αυτά τα δείγματα (Σχ. 17, 18).
- γ) Στο δείγμα M4 φαίνεται ξεκάθαρα η επικράτηση της μικτής φάσης του ιλλίτη/σμεκτίτη από την μορφή που παρουσιάζουν οι ανακλάσεις στα $5 \text{ \AA}$ και $3,20 \text{ \AA}$ περίπου (Σχ. 18).
- δ) Ο τάλκης παραμένει ανεπηρέαστος από την θερμική κατεργασία όπως συμβαίνει και με την κατεργασία της γλυκόλης.

Γ. Κατεργασία με διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO)

Η ακτινογραφική διάκριση του καολινίτη από το χλωρίτη και το βερμικουλίτη είναι δύσκολη, όταν οι φάσεις αυτές συνυπάρχουν, επειδή η (001) ανάκλαση του καολινίτη στα $7,1 \text{ \AA}$ συμπίπτει με την (002) ανάκλαση του χλωρίτη και του

βερμικουλίτη. Όταν δεν συμβαίνει αυτή η επικάλυψη οι συγκεκριμένες ανακλάσεις εμφανίζονται διαχωρισμένες. Στα περιθλασιογράμματά μας τέτοιος διαχωρισμός δεν προέκυψε, έτσι δοκιμάστηκε η κατεργασία με διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO). Η κατεργασία αυτή εφαρμόστηκε στο κλάσμα 63-2 μm και των 16 δειγμάτων.

Ποσότητα 50 mg από κάθε δείγμα, υποβλήθηκε σε κατεργασία με 5 ml DMSO για 8 ώρες περίπου σε υδρόλουτρο θερμοκρασίας 90°C (Garsia και Camazano, 1968). Με την κατεργασία αυτή η ανάκλαση (001) του καολινίτη από τα 7,2 Å μετατοπίζεται στα 11,2 Å, ενώ του χλωρίτη δεν επηρεάζεται. Ο βερμικουλίτης και ο σμεκτίτης συμπεριφέρονται στην κατεργασία κατά τρόπο παρόμοιο όπως με τη γλυκόλη, αλλά ο βαθμός μετατόπισης είναι μεγαλύτερος.

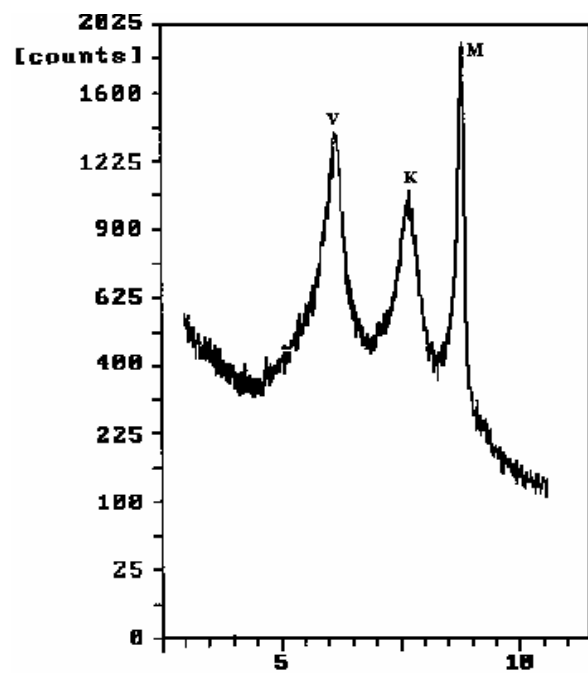
Από τη μελέτη των διαγραμμάτων περίθλασης προέκυψαν τα παρακάτω:

α) Μετατόπιση της ανάκλασης από τα 7,2 Å στα 11,2 Å περίπου εμφανίστηκε στα 14 από τα 16 δείγματα (Σχ. 30). Στα δείγματα M15 και M16 ο καολινίτης απουσιάζει εντελώς (Σχ. 31).

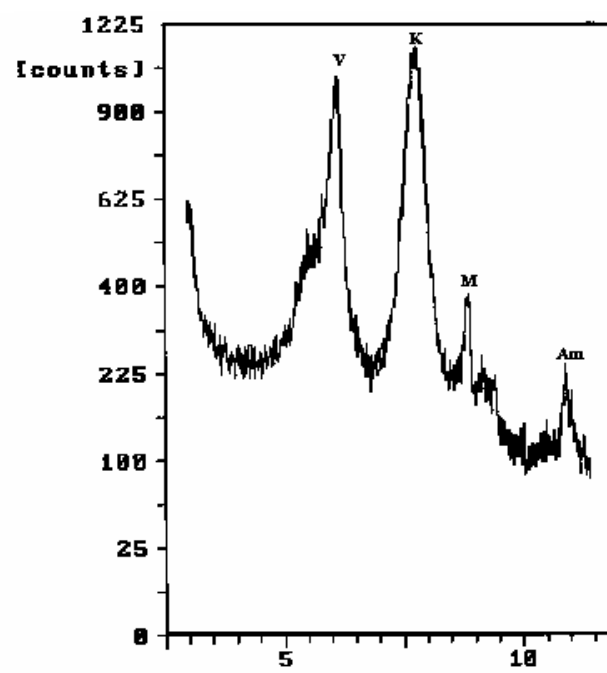
β) Η κορυφή του μαρμαρυγία (μοσχοβίτη) στα 10 Å παραμένει αμετάβλητη.

γ) Η συμμετοχή του χλωρίτη ή και βερμικουλίτη επιβεβαιώνεται από την παρουσία των κορυφών στα 14,2 Å και 7,1 Å περίπου σε όλα τα δείγματα. Στο δείγμα M15 η ανάκλαση στα 14,2 Å εμφανίζεται ασαφής και πλατειά και επιβεβαιώνει την παρουσία της μικτής φάσης βερμικουλίτη/σμεκτίτη.

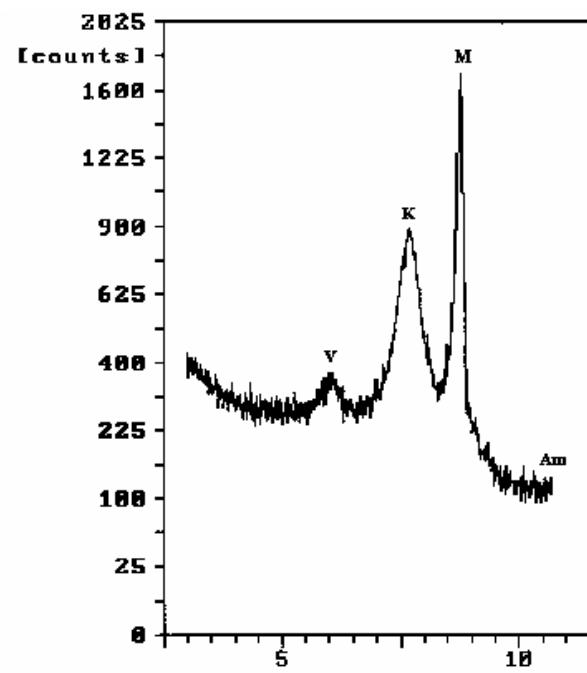
δ) Οι ανακλάσεις του τάλκη παραμένουν ανεπηρέαστες από την κατεργασία.



Δείγμα M4

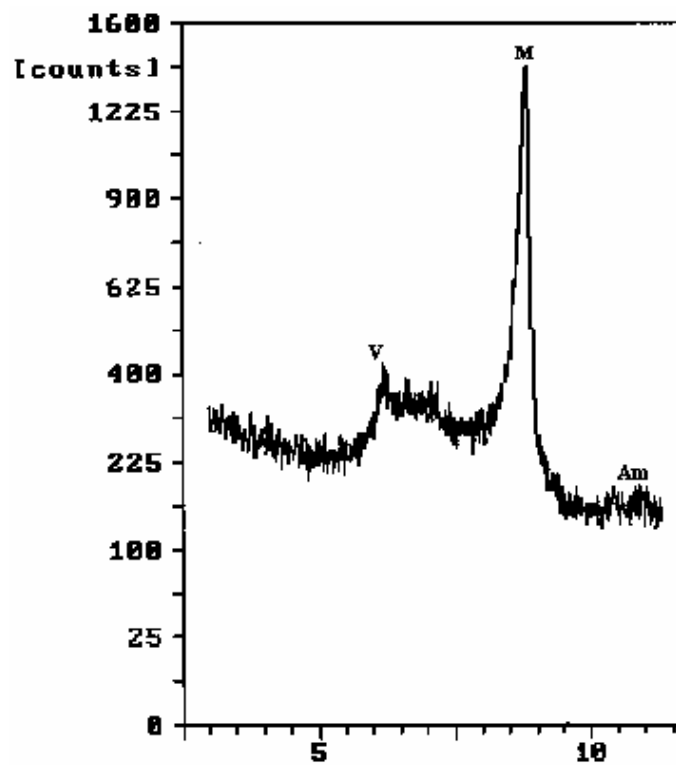


Δείγμα M6

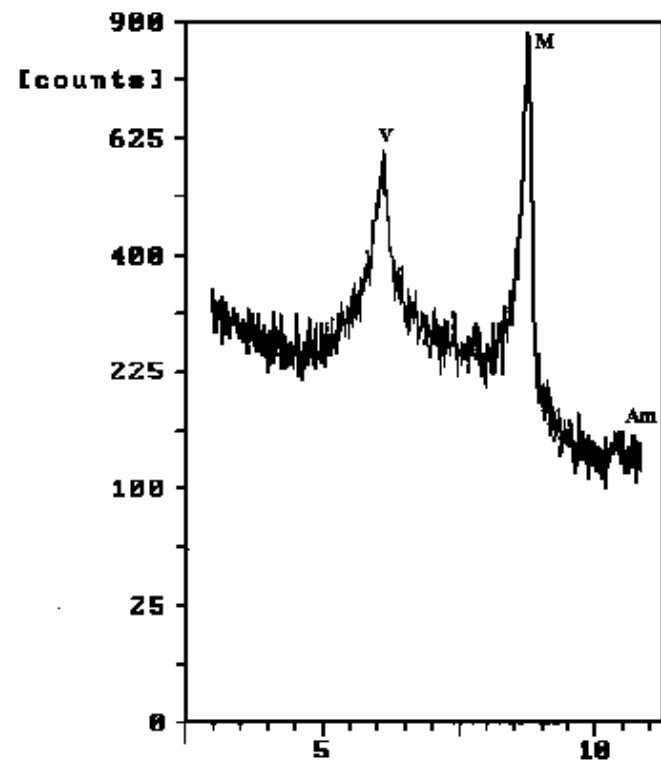


Δείγμα M8

Σχ. 30. Τμήματα διαγραμμάτων περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα, που δείχνουν την παρουσία καολινίτη (11,2 Å) μετά από την κατεργασία με DMSO. K = καολινίτης, V = βερμικουλίτης, M = μοσχοβίτης, Am = αμφίβολοι.



Δείγμα M15



Δείγμα M16

Σχ. 31. Τμήματα διαγραμμάτων περιθλασιμετρίας του κλάσματος 63-2 μm από παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα, που δείχνουν την απουσία καολινίτη (11,2 Å) μετά από την κατεργασία με DMSO. V = βερμικουλίτης, M = μοσχοβίτης, Am = αμφίβολοι.

4.1.5. Ημιποσοτική ορυκτολογική σύσταση κλασμάτων αργίλου

Από τη συγκριτική μελέτη των περιθλασιογραμμάτων που πάρθηκαν από διαφορετικές μορφές παρασκευασμάτων και από τα δεδομένα του Πίνακα 9 που αφορούν τα δείγματα μετά τη κατεργασία με γλυκόλη, διαπιστώθηκαν τα παρακάτω:

- Ο ιλίτης και ο σμεκτίτης αποτελούν τα επικρατέστερα αργίλικα ορυκτά στο κλάσμα της αργίλου. Τα ορυκτά αυτά συνυπάρχουν με άλλα φυλλοπυριτικά, καθώς και με χαλαζία που εμφανίζει σημαντική μείωση και συμμετέχει ως επουσιώδες ορυκτό.
- Η μείωση του χαλαζία στα κλάσματα της αργίλου είναι ανάλογη με την ελάττωση του μεγέθους των κόκκων.
- Η καολινίωση και η σερικιτίωση των αστρίων πιθανόν συνετέλεσαν στην εξαφάνιση τους από το λεπτομερές κλάσμα ($<2 \mu\text{m}$).
- Αξιοσημείωτο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμμετοχή των μικτών φάσεων ιλίτη/σμεκτίτη, χλωρίτη/βερμικουλίτη και βερμικουλίτη/σμεκτίτη. Η μικτή δομή ιλίτη/σμεκτίτη με τυχαία ενδοστρωμάτωση εμφανίζεται με σχετική αφθονία στα περισσότερα δείγματα.
- Η παρουσία του χλωρίτη και του μικτού χλωρίτη/βερμικουλίτη είναι περιορισμένη. Ειδικά η παρουσία της μικτής δομής με τυχαία ενδοστρωμάτωση θα πρέπει να θεωρείται πιθανή, αλλά δύσκολα μπορεί να επιβεβαιωθεί στα δείγματα. Ο χλωρίτης φαίνεται να συμμετέχει στα δείγματα M1, M2 όπως διαπιστώθηκε μετά από θερμική κατεργασία των δειγμάτων, ενώ στα υπόλοιπα απουσιάζει.
- Σημαντική είναι η συμμετοχή του καολινίτη όπως φάνηκε από την κατεργασία των δειγμάτων του κλάσματος $63-2 \mu\text{m}$ με DMSO. Καολινίτης βρέθηκε σχεδόν σε όλα τα δείγματα (εκτός των M15 και M16). Φαίνεται ότι οι φυσικοχημικές συνθήκες του περιβάλλοντος ιζηματογένεσης ευνόησαν το σχηματισμό του καολινίτη από την εξαλλοίωση των αστρίων.

Πίνακας 9. Ημιποσοτική ορυκτολογική σύσταση κλάσματος <2 μm των 16 κατεργασμένων με γλυκόλη δειγμάτων.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	Ιλλίτης	Σμεκτίτης	Ιλλίτης/Σμεκτίτης	V
M1	****	***	(π)	**
M2	****	***		***
M3	****	***	(π)	**
M4	****	****		**
M5	***	****	(π)	****
M6	****	***	(π)	***
M7	-	****	(π)	****
M8	****	***	(π)	**
M9	****	***		***
M10	****	***		**
M11	****	***		**
M12	****	***	(π)	****
M13	****	***		****
M14	****	***	(π)	****
M15	****	*	(π)	****
M16	****	***	(π)	**

V = βερμικουλίτης + χλωρίτης + χλωρίτης/βερμικουλίτης + βερμικουλίτης/
σμεκτίτης + καολινίτης.

**** = μεγάλη αφθονία (ποσοστό >30%).

*** = αφθονία (ποσοστό 10-30%).

** = παρουσία (ποσοστό 2-10%).

* = ίχνη (ποσοστό <2%).

- = απουσία.

(π) = πιθανή παρουσία.

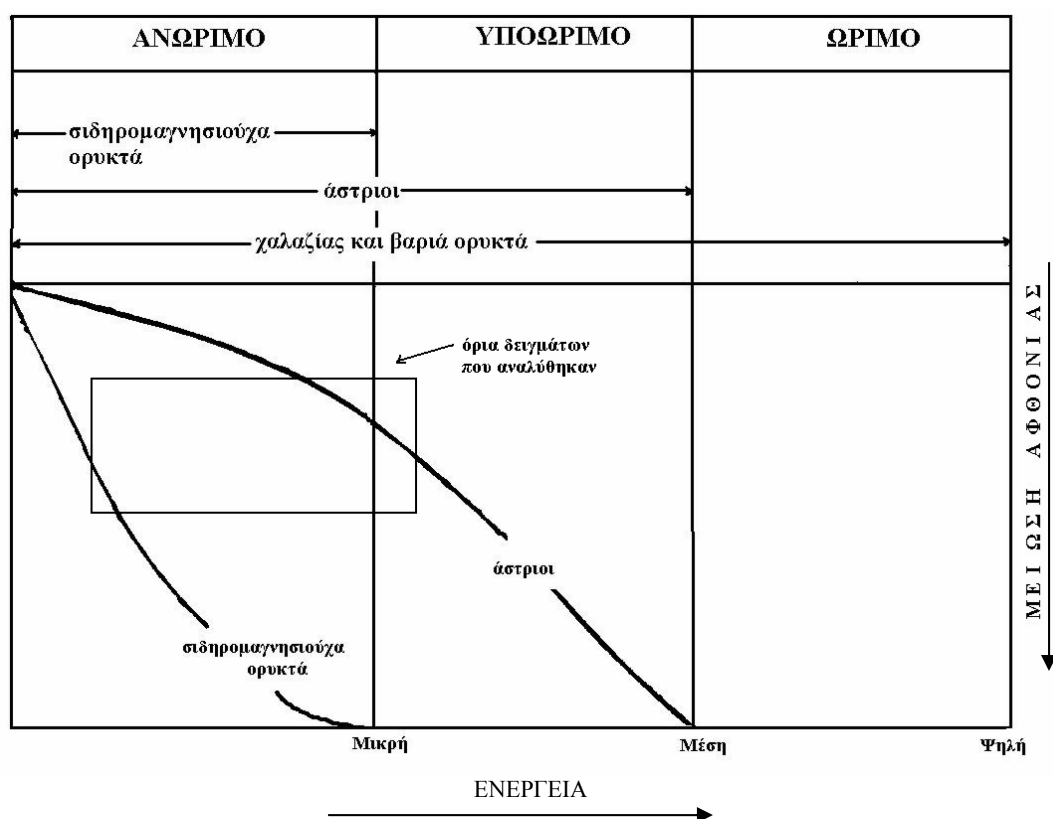
4.2. Ορυκτολογική ωριμότητα

Η ορυκτολογική ωριμότητα ενός κλαστικού ιζήματος προσδιορίζεται από το περιεχόμενό του σε χαλαζία, βαριά ορυκτά, αστρίους και σιδηρομαγνησιούχα ορυκτά (Σχ. 32). Με την ακτινογραφική εξέταση διαπιστώθηκε ότι στο σύνολο των δειγμάτων επικρατεί ο χαλαζίας και οι άστριοι. Μεταξύ των αστρίων, τα πλαγιόκλαστα συμμετέχουν σε υπερδιπλάσια αναλογία. Τα βαριά ορυκτά απουσιάζουν και από τα σιδηρομαγνησιούχα συμμετέχουν σε μικρά ποσοστά οι πυρόξενοι και οι αμφίβολοι. Σημαντική είναι η συμμετοχή του βερμικουλίτη και των

ενδοστρωματωμένων φάσεων ιλλίτη/σμεκτίτη, χλωρίτη/βερμικουλίτη και βερμικουλίτη/σμεκτίτη.

Για τους λόγους αυτούς τα δείγματά μας χαρακτηρίζονται από άποψη ορυκτολογικής ωριμότητας ως ανώριμα. Η ορυκτολογική ανωριμότητα που διαπιστώθηκε μπορεί να δικαιολογηθεί, αν λάβουμε υπόψη μας τις κλιματικές συνθήκες που επικρατούσαν στην περιοχή. Σύμφωνα με τους Nairn (1961) και Flint (1971), στην ευρύτερη περιοχή της λεκάνης της Μεσογείου επικρατούσε θερμό και ξηρό κλίμα κατά τη διάρκεια του Τεταρτογενούς που είναι η ηλικία των δειγμάτων μας. Τέτοιο κλίμα ευνόησε τις φυσικοχημικές διεργασίες αποσάθρωσης, αφού είχαμε εποχιακή και ραγδαία μεταφορά και απόθεση υλικών.

Οι διεργασίες αποσάθρωσης που επικρατούν κάτω από εύκρατες κλιματικές συνθήκες, ουσιαστικά είναι υπεύθυνες για τον σχηματισμό αργιλικών ορυκτών και ιδιαίτερα αμιγών και ενδοστρωματωμένων φάσεων βερμικουλίτη (Chamley, 1989). Σε εύκρατα εδάφη ο κλαστικός ιλλίτης είναι το επικρατέστερο αργιλικό ορυκτό ενώ το χαμηλό ανάγλυφο και η χαμηλή διαπερατότητα, ευνοούν το σχηματισμό του σμεκτίτη και των ενδοστρωματωμένων φάσεών του (Weaver, 1989).



Σχ. 32. Στάδια ορυκτολογικής ωριμότητας κλαστικών ιζημάτων (κατά Weller, 1960).

4.3. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης

Τα αποτελέσματα της χημικής σύστασης των αργιλικών δειγμάτων που προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια της ανάλυσης φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης (AAS) δίνονται στον Πίνακα 10.

Πίνακας 10. Χημική ανάλυση (κ.β. %) χαρακτηριστικών δειγμάτων από τους πηλούς που μελετήθηκαν.

ΔΕΙΓΜΑ	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O _{3t}	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
M2	52,95	9,07	0,121	6,39	13,54	5,67	0,86	0,61	0,19	0,05	9,51
M4	60,94	13,90	0,080	8,55	2,18	1,08	1,52	2,01	0,35	0,06	8,41
M5	54,27	15,50	0,158	7,08	5,99	4,36	0,76	0,72	0,29	0,06	10,04
M6	54,79	14,29	0,052	5,20	1,98	6,36	1,21	0,65	0,28	0,02	14,21
M7	54,70	15,94	0,122	6,16	1,42	5,62	0,76	1,82	0,36	0,08	12,54
M10	60,73	13,12	0,088	4,45	2,06	4,69	1,61	1,92	0,23	0,07	10,51
M11	48,18	12,19	0,100	4,17	1,95	13,74	1,17	1,72	0,30	0,06	16,26
M13	57,25	15,39	0,126	6,43	3,03	1,89	1,67	2,32	0,38	0,15	9,59

LOI= απώλεια πύρωσης

Από τον πίνακα φαίνεται ότι η χημική σύσταση των δειγμάτων κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με κάποιες εξαιρέσεις. Συγκεκριμένα, διαπιστώνονται τα ακόλουθα:

α. Το ποσοστό συμμετοχής του SiO₂ κυμαίνεται από 53 ως 61% και μόνο το M11 δείγμα εμφανίζει ποσοστό <50%, γεγονός που συνδέεται με το σχετικά χαμηλότερο ποσοστό συμμετοχής του χαλαζία στο δείγμα όπως διαπιστώθηκε και από την ορυκτολογική εξέταση.

β. Το Al₂O₃ έχει μέση τιμή 15% στα δείγματα M4, M5, M6, M7 και M13 ενώ κυμαίνεται από 9 ως 13% στα δείγματα M2, M10 και M11.

γ. Το Fe₂O_{3t} αντιπροσωπεύει το σύνολο Fe₂O₃ και FeO. Αυτό βρίσκεται μερικώς με τη μορφή ελεύθερων άμορφων ή κρυσταλλικών οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου και μερικώς είναι δεσμευμένο στα αργιλιοπυριτικά ορυκτά (χλωρίτη), στις αμφίβολους και στους πυρόξενους.

δ. Η συμμετοχή του CaO κυμαίνεται από 1,08 ως 6,36% σε όλα τα δείγματα εκτός του M11, όπου εμφανίζει πολύ υψηλό ποσοστό συμμετοχής (13,47%). Η υψηλή αυτή

ποσότητα του CaO οφείλεται στην υψηλή συμμετοχή του ασβεστίτη στο αρχικό υλικό. Μέρος του CaO οφείλεται και στη συμμετοχή των πλαγιοκλάστων στο αρχικό υλικό.

ε. Το Na_2O αντιπροσωπεύει τη σύσταση των πλαγιοκλάστων σε αλβίτη, ενώ το MgO όπως και ο Fe_2O_3 χαρακτηρίζουν κυρίως τη σύσταση του χλωρίτη, του βερμικουλίτη, των αμφιβόλων και των πυροξένων που συμμετέχουν στο εξεταζόμενο υλικό.

Συγκεκριμένα, το υψηλό ποσοστό συμμετοχής του MgO στο M2 δείγμα (13,54%) οφείλεται στην ύπαρξη του Mg-χλωρίτη και του τάλκη οι οποίοι απουσιάζουν από τα υπόλοιπα δείγματα.

στ. Το K_2O κυμαίνεται από 0,61 ως 0,72% στα δείγματα M2, M5 και M6 και από 1,72 ως 2,32% στα υπόλοιπα δείγματα. Η ύπαρξη του οφείλεται στην παρουσία των K-αστρίων (ορθόκλαστα), ενώ μέρος του K_2O πρέπει να θεωρηθεί ότι ανήκει στο μοσχοβίτη και ιλλίτη.

Η απώλεια πύρωσης συνδέεται με την αφυδροξυλίωση του πλέγματος των φυλλόμορφων ορυκτών και την απομάκρυνση του CO_2 που παράγεται από την διάσπαση των ανθρακικών ενώσεων. Οι τιμές της απώλειας πύρωσης επηρεάζεται περισσότερο από την αφθονία των αργιλικών φάσεων απλών ή μικτών. Οι περισσότερες διαδομένες φάσεις στα δείγματα σύμφωνα με την ορυκτολογική σύστασή τους, είναι ο χλωρίτης που εμφανίζεται στα δείγματα M1 και M2, ο βερμικουλίτης, ο καολινίτης που εμφανίζεται σε όλα σχεδόν τα δείγματα, οι μικτές φάσεις χλωρίτη/βερμικουλίτη, σμεκτίτη/βερμικουλίτη και η διογκούμενη φάση του σμεκτίτη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ: ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ

5.1. Γενικά

Το αργιλόχωμα είναι ένα από τα αρχαιότερα υλικά που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος στην οικοδομική και στην κατασκευή αντικειμένων, κυρίως οικιακής χρήσης.

Ο όρος "κεραμικά" έχει τις ρίζες του στην αρχαία Ελλάδα και περιλαμβάνει υλικά τα οποία έχουν υποστεί θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες ($>450^{\circ}\text{C}$) ως ένα σημαντικό στάδιο της κατεργασίας τους (Mitchell, 1983). Ως κεραμικά ορίζουμε τα πήλινα αντικείμενα που ψήθηκαν στο καμίνι, έχουν μεταβάλλει σε σημαντικό βαθμό την ορυκτολογική τους σύσταση και έχουν αποκτήσει σταθερό σχήμα. Η επίδραση της φωτιάς είναι που μεταμορφώνει ένα πήλινο πρόπλασμα σε κεραμικό αντικείμενο (Κατερινόπουλος και Σταματάκης, 1995).

Στη βιομηχανία κεραμικών προϊόντων, βασική πρώτη ύλη αποτελούν οι άργιλοι. Ο όρος αυτός χαρακτηρίζει κάθε αργιλόχωμα που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στην κεραμική βιομηχανία. Αυτό παρουσιάζει τις ακόλουθες ιδιότητες (Κατερινόπουλος και Σταματάκης, 1995):

- μεγάλη πλαστικότητα,
- μικρό μέγεθος κόκκων και,
- σκλήρυνση κατά το ψήσιμο.

Τα υλικά αυτά είναι διαδομένα στην επιφάνεια της γης και το κύριο χαρακτηριστικό τους είναι ότι περιέχουν αργιλικά ορυκτά ανακατεμένα με άλλα ορυκτά και θραύσματα πετρωμάτων. Ο χαλαζίας και οι άστριοι περιέχονται σε υψηλά ποσοστά, ενώ ακολουθούν οι μαρμαρυγίες, τα ανθρακικά (ασβεστίτης, δολομίτης) τα οξειδία Fe και υδροξειδία Fe και Al και το οργανικό υλικό. Καθένα από τα παραπάνω συστατικά παίζει σημαντικό ρόλο στην κατασκευή των κεραμικών προϊόντων (Manning, 1995).

Τα αργιλικά ορυκτά προσφέρουν πλαστικότητα, υδαταπορροφητικότητα, αντοχή μετά από ξήρανση και χρώμα στο μίγμα αργιλοχώματος - νερού.

Η πλαστικότητα εξαρτάται από το είδος του αργιλικού ορυκτού, το είδος των προσροφημένων ιόντων, το μέγεθος των τεμαχιδίων (όσο μικρότερο το μέγεθος τόσο μεγαλύτερη η πλαστικότητα), το βαθμό κρυσταλλικής τελειότητας των συστατικών

της αργίλου (όσο καλύτερα κρυσταλλωμένο το υλικό τόσο μικρότερη η πλαστικότητα), την περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό και την κατεργασία (θέρμανση σε 250° C μειώνει σημαντικά την πλαστικότητα) (Κατερινόπουλος και Σταματάκης, 1995).

Ο όρος υδαταπορροφητικότητα αναφέρεται στην ιδιότητα που έχουν τα αργιλικά ορυκτά, όταν βραχούν, να απορροφούν νερό το οποίο το αποβάλλουν με θέρμανση στους 100-200° C. Όσο μικρότερη είναι η κρυσταλλική συμμετρία του ορυκτού, τόσο μεγαλύτερη είναι η ικανότητά του να απορροφά νερό μεταξύ των κρυσταλλικών του στοιχείων (Κατερινόπουλος και Σταματάκης, 1995).

Τα διογκούμενα αργιλικά ορυκτά και οι μικτές φάσεις, αφενός θεωρούνται περισσότερο συγκολλητικά, όταν υπάρχουν μέσα στην ιλύ ή την άμμο, αφετέρου σχηματίζουν συσσωματώματα με την επίδραση του νερού και της υγρασίας, επηρεάζοντας αρνητικά τις ιδιότητες των κεραμικών. Τέτοιες φάσεις είναι ο σμεκτίτης, ο χλωρίτης και η μικτή φάση ιλλίτη/σμεκτίτη. Το ράγισμα των κεραμικών προϊόντων οφείλεται κατά ένα μεγάλο ποσοστό στις παραπάνω φάσεις (Austin, 1994).

Η παρουσία των μη αργιλικών ορυκτών είναι σημαντικό να λαμβάνεται υπόψη. Τα ανθρακικά ορυκτά επηρεάζουν το χρώμα των κεραμικών. Εάν συμμετέχουν σε υψηλό ποσοστό στο αρχικό υλικό είναι δυνατό να δημιουργήσουν πρόβλημα κατά τη διαδικασία του ψησίματος. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 750° C τα ανθρακικά ορυκτά διασπώνται σε CaO ή MgO και CO₂. Η διάσπαση αυτή προκαλεί συστολή της μάζας κατά τη διάρκεια του ψησίματος με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν να εμφανίζει ραγίσματα στην επιφάνειά του (Manning, 1995).

Όταν υπάρχει γύψος, κατά τη διάρκεια του ψησίματος αφυδατώνεται και σχηματίζεται το ορυκτό βασσανίτης, που με ενυδάτωση ξανασχηματίζει γύψο δημιουργώντας ένα λεπτό στρώμα στην επιφάνεια του κεραμικού προϊόντος (Manning, 1995).

Ο σιδηροπυρίτης εφόσον υπάρχει, οξειδώνεται κατά τη διάρκεια του ψησίματος και σχηματίζει θειικά άλατα. Αυτά αντιδρούν με το ασβέστιο και σχηματίζουν γύψο αφήνοντας μία λευκή σκόνη στην επιφάνεια του τελικού προϊόντος. Σε προχωρημένα στάδια είναι δυνατό να δημιουργηθούν διοξείδια του θείου με κίνδυνο τη διαφυγή τους στην ατμόσφαιρα. Τέλος, τα οργανικά υλικά επηρεάζουν το χρώμα του τελικού προϊόντος (Manning, 1995).

5.2. Τύποι κεραμικών προϊόντων

Τα κεραμικά προϊόντα ταξινομούνται σε (Κατερινόπουλος και Σταματάκης, 1995):

- Αδρόκοκκα και λεπτόκοκκα με βάση το μέγεθος των συστατικών τους.
- Πορώδη και μη πορώδη με βάση την υδαταπορροφητικότητά τους.

Με βάση την τεχνική της κεραμοποιίας διακρίνονται οι κατηγορίες (Κατερινόπουλος και Σταματάκης, 1995):

A) Φαγιεντιανά. Είναι προϊόντα πορώδη και έγχρωμα. Η περιεκτικότητα που απαιτείται σε SiO_2 και CaCO_3 είναι 45-50% και 20% αντίστοιχα, ενώ το πορώδες εκφραζόμενο ως βάρος του προσροφημένου νερού κυμαίνεται από 16 ως 22%.

B) Κοττοφόρτε. Είναι τυπικά προϊόντα για οικοδομικές χρήσεις. Η πρώτη ύλη έχει υψηλή περιεκτικότητα σε χαλαζία και μοντμοριλλονίτη και χαμηλή σε ανθρακικό ασβέστιο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μπισκότου με μικρό πορώδες (12-19%) και μεγαλύτερη αντοχή στην κάμψη και στην κρούση.

Γ) Τερράλιες. Χαρακτηρίζονται από λευκό, πορώδες μπισκότο που καλύπτεται πάντα με υάλωμα. Ανάλογα με την θερμοκρασία ψησίματος έχουμε τις μαλακές (950-1050° C) και τις σκληρές (1200-1280° C) τερράλιες.

Δ) Λιθοκέραμοι (γκρε). Τα προϊόντα αυτά χαρακτηρίζονται από χαμηλές τιμές πορώδους, υψηλή μηχανική αντοχή στην κάμψη και αντοχή στον παγετό. Αναγκαία είναι η μικρή περιεκτικότητα σε ασβεστίτη και δολομίτη (όχι μεγαλύτερη από 2-3%).

A. Αδρόκοκκα κεραμικά

Στα αδρόκοκκα κεραμικά και ως δομικά υλικά περιλαμβάνονται τα τούβλα και τα κεραμίδια που κατασκευάζονται χωρίς αυστηρές προδιαγραφές. Ενδιαφέρει κυρίως η αντοχή τους στη θλίψη, ενώ το πορώδες τους μπορεί να κυμαίνεται σε ευρέα όρια (8-28%). Γενικά, στα είδη πλινθοποιίας που χρησιμοποιούνται στην οικοδομική (τούβλα-κεραμίδια) ενδιαφέρει ο μεγαλύτερος δυνατός συντελεστής αντοχής στη θλίψη (Κατερινόπουλος και Σταματάκης, 1995).

Πρώτη ύλη αποτελεί η ασβεστοσιδηρούχος άργιλος των Νεογενών και αλλουβιακών αποθέσεων. Τα κοινά τούβλα κάλυψης εξωτερικών επιφανειών έχουν χαμηλό πορώδες. Στα πήλινα σκεύη (οικιακά, διακόσμηση, καλλιτεχνίας) ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται άργιλος χαμηλής θερμοκρασίας φρύξης. Τα πλακάκια παράγονται από μπισκότο όλων των κεραμικών τύπων (Κατερινόπουλος και Σταματάκης, 1995).

B. Λεπτόκοκκα κεραμικά

Στα λεπτόκοκκα κεραμικά ανήκουν τα πήλινα σκεύη, τα τούβλα στεατίτη, κορδιερίτη, τιτανίου, καθώς και οι πορσελάνες. Θεωρούνται ανώτερης ποιότητας κεραμικά προϊόντα με αξιόλογη μηχανική αντοχή στις θερμικές μεταβολές, είναι πυρίμαχα και απρόσβλητα από οξέα, αλκάλια και γενικότερα από αντιδραστήρια (Κατερινόπουλος και Σταματάκης, 1995).

5.3. Εκτίμηση καταλληλότητας πηλολιθικών σχηματισμών Νομών Θεσσαλονίκης και Χαλκιδικής για την παραγωγή κεραμικών προϊόντων

Οι πηλόλιθοι που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή κεραμικών προϊόντων περιέχουν ιλύ, λεπτόκοκκη άμμο και αργιλικά ορυκτά σε ποσοστό που δεν ξεπερνάει το 25-30%. Τα χαρακτηριστικά των υλικών αυτών δεν είναι εύκολο να προσδιοριστούν, εξαιτίας μεγάλων διακυμάνσεων της φυσικής και χημικής τους σύστασης (Veniale και Palmonari, 1974).

Τα δεκάξι πηλολιθικά δείγματα εξετάστηκαν ορυκτολογικά προκειμένου να εκτιμηθεί η καταλληλότητά τους για την παραγωγή κεραμικών προϊόντων. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης δίνονται στους Πίνακες 8, 9 από τους οποίους προκύπτουν τα παρακάτω:

α. Τα δείγματα είναι πλούσια σε χαλαζία (μέση τιμή 41%), ενώ σημαντική είναι η συμμετοχή των αστρίων (μέση τιμή 23%).

Η παρουσία χαλαζία σε τέτοια ποσοστά στους πηλούς, είναι θετική, δεδομένου ότι περιορίζει τη συρρίκνωση κατά το ψήσιμο και εξασφαλίζει τη σταθερότητα και μονιμότητα του σχήματος των κεραμικών. Οι άστριοι βοηθούν στη δημιουργία υαλώδους φάσης, η οποία δρα ως συγκολλητικό υλικό για τις υπόλοιπες ορυκτολογικές φάσεις (Περράκη και Ορφανουδάκη, 1996).

β. Το ολικό κλάσμα των δειγμάτων M8, M12 και M14 έχει μικρή περιεκτικότητα σε αργιλικά ορυκτά (<10%), σε αντίθεση με τα υπόλοιπα που περιέχουν άφθονα αργιλικά.

γ. Το κλάσμα <2μm σχεδόν όλων των δειγμάτων είναι πλούσιο σε ιλλίτη (>30%) και σμεκτίτη, σε αντίθεση με το δείγμα M7 που δεν περιέχει καθόλου ιλλίτη και το δείγμα M15 που περιέχει σμεκτίτη σε ίχνη (<5%).

δ. Τα δείγματα M1 ως M14 περιέχουν καολινίτη, σε αντίθεση με τα M15 και M16 που δεν περιέχουν καθόλου.

ε. Χλωρίτης βρέθηκε στα δείγματα M1 και M2, ενώ η μικτή φάση ιλλίτης/σμεκτίτης εμφανίζεται στα μισά.

στ. Τα δείγματα M1, M2 και M6 ως M16 περιέχουν ασβεστίτη (μέση τιμή 12,5%) και λίγο δολομίτη σε αντίθεση με τα υπόλοιπα που δεν περιέχουν καθόλου. Η μικρή περιεκτικότητα (<20%) εξασφαλίζει μικρή συστολή κατά το ψήσιμο σε θερμοκρασίες > 750° C, η οποία οφείλεται στη διάσπαση των ανθρακικών ορυκτών σε CaO ή MgO και CO₂. Επίσης, η ύπαρξη CaCO₃ σε πλούσια σε σίδηρο υλικά συμβάλλει στο βαθύ ερυθρό χρώμα των τελικών κεραμικών προϊόντων (Περράκη και Ορφανουδάκη, 1996).

Πρώτες ύλες πλούσιες σε ανθρακικά ορυκτά πρέπει πρώτα να αλεστούν, έτσι ώστε οι ανθρακικοί κόκκοι να αποκτήσουν μέγεθος <300 μm. Μεγάλοι ανθρακικοί κόκκοι κατά τη διάρκεια του ψησίματος, δημιουργούν λέπια ασβεστίου με αποτέλεσμα τη θραύση και το ράγισμα των κεραμικών προϊόντων (Hollerl και Sikalidis, 1993).

Κατά τον Krömer (1981), αργιλοχώματα με τέτοια ορυκτολογική σύσταση θα μπορούσαν να θεωρηθούν κατάλληλα για την κατασκευή των κοινών αδρόκοκκων κεραμικών (τρυπητά τούβλα, κεραμίδια, σωλήνες κ.ά.), ενώ αποκλείονται για την κατασκευή προϊόντων υψηλότερων τεχνολογικών απαιτήσεων.

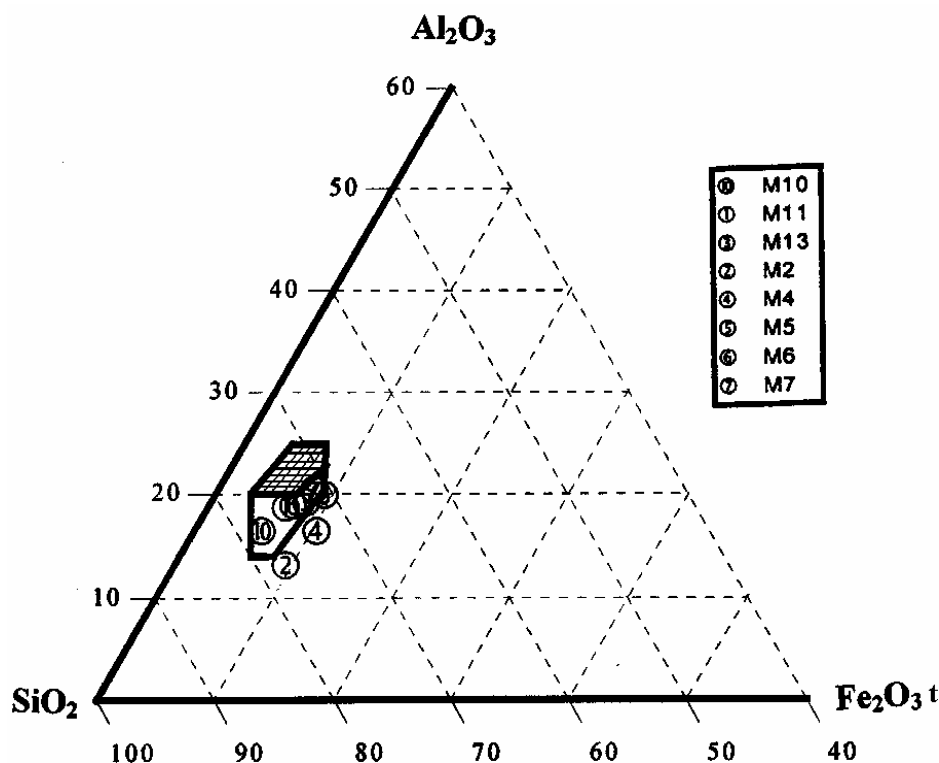
Για την καταλληλότητα της αργλικής πρώτης ύλης για την παρασκευή συγκεκριμένου τύπου κεραμικών, εκτός από την ορυκτολογική της σύσταση σημαντικό ρόλο παίζει και η χημική σύστασή του. Διάφορα τριγωνικά διαγράμματα έχουν προταθεί, με τα οποία είναι δυνατό με βάση τη χημική σύσταση του πηλού να εκτιμηθεί η καταλληλότητά του, προκειμένου να παρασκευαστούν κεραμικά προϊόντα.

Για την αξιολόγηση των οκτώ αντιπροσωπευτικών αργλικών δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκαν το διάγραμμα Sandrolini και Palmonari (1974) (Σχ. 33) και τα διαγράμματα Vincenzini και Fiori (1977) (Σχ. 34, 35).

Στο διάγραμμα SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃t (Σχ. 33), με την εξωτερική γραμμή οριοθετείται η περιοχή στην οποία εμπίπτουν τα δείγματα που θεωρούνται κατάλληλα για είδη πλινθοποιίας. Τα δείγματα που θεωρούνται κατάλληλα για είδη έγχρωμων πλακιδίων, είναι εκείνα που εμπίπτουν στο γραμμοσκιασμένο τμήμα της παραπάνω περιοχής (Meriani και Luccini, 1983).

Από το διάγραμμα αυτό φαίνεται ότι, στα περισσότερα δείγματα υπάρχει μια σχεδόν κανονική αναλογία SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃t η οποία απαιτείται για την κατασκευή προϊόντων πλινθοποιίας. Τα δείγματα M2 και M4 βρίσκονται εκτός της σχετικής

περιοχής και μάλιστα σε θέσεις που δηλώνουν μικρότερη περιεκτικότητα σε Al_2O_3 από αυτή που απαιτείται για την παραγωγή προϊόντων των παραπάνω κατηγοριών. Με κατάλληλη βελτιστοποίηση ίσως θεωρηθούν κατάλληλα για την κατασκευή ειδών πλινθοποιίας.

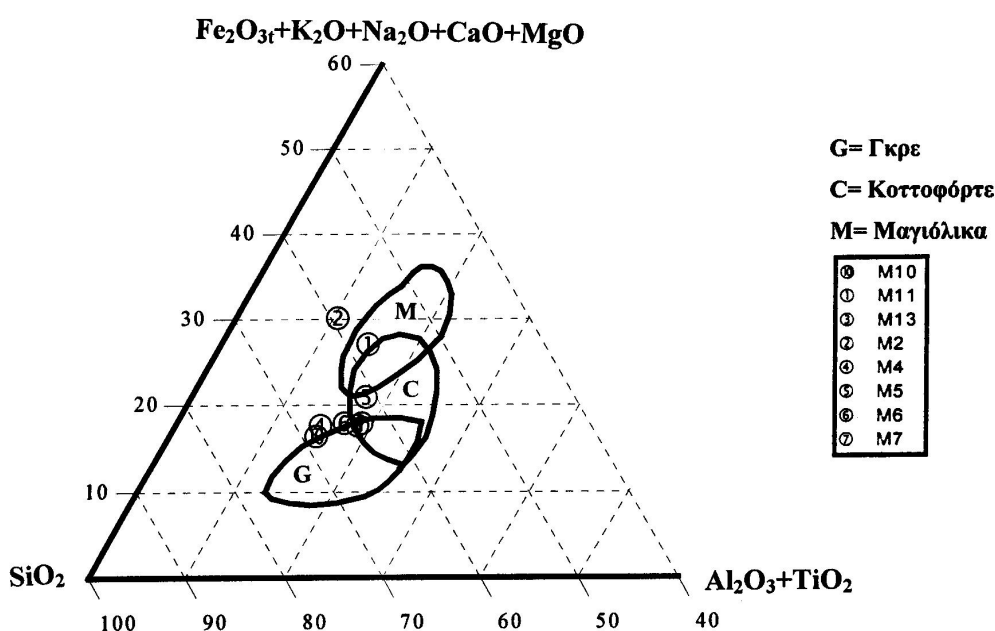


Σχ. 33. Προβολή της χημικής σύστασης των οκτώ αργιλικών δειγμάτων στο τριγωνικό διάγραμμα $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{t}$.

Το διάγραμμα $\text{SiO}_2\text{-(Fe}_2\text{O}_3\text{t+K}_2\text{O+Na}_2\text{O+CaO+MgO)-(Al}_2\text{O}_3\text{+TiO}_2\text{)}$ (Σχ. 34) μας επιτρέπει να κάνουμε την πιο αντιπροσωπευτική αξιολόγηση της χημικής σύστασης των δειγμάτων, δεδομένου ότι λαμβάνονται υπόψη τα περισσότερα χημικά συστατικά τους. Από το διάγραμμα αυτό γίνεται φανερό ότι, προκειμένου να κατασκευαστούν κεραμικά προϊόντα τύπου "γκρε" η περιεκτικότητα της αργιλικής πρώτης ύλης σε SiO_2 πρέπει να είναι υψηλότερη απ' ό,τι για να κατασκευαστούν οι δύο άλλοι τύποι κεραμικών προϊόντων, ενώ η περιεκτικότητα σε υαλοποιητές πρέπει να είναι αντίστοιχα μικρότερη.

Από την προβολή των δειγμάτων στο διάγραμμα αυτό διαπιστώνεται ότι, τα δείγματα M11 και M5 είναι κατάλληλα για την παρασκευή κεραμικών προϊόντων τύπων "μαγιόλικά" και "κοττοφόρτε". Το δείγμα M10 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για

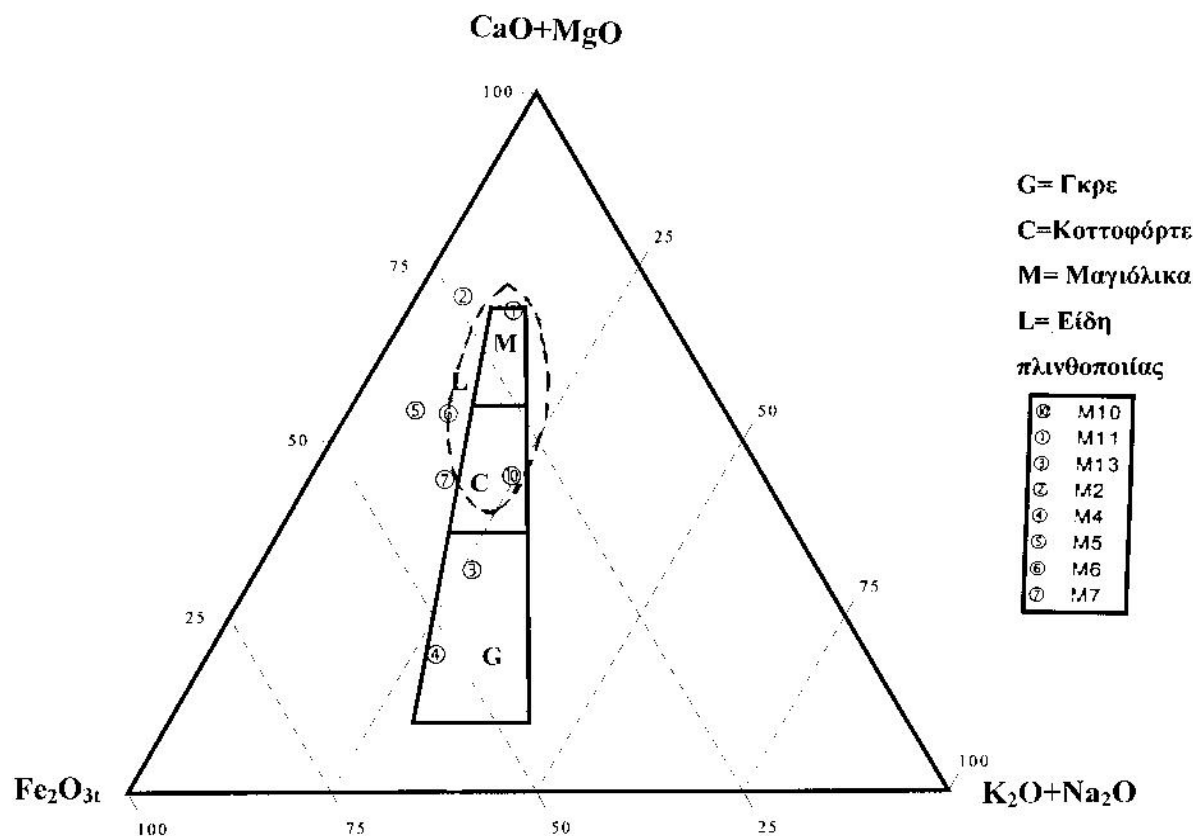
προϊόντα τύπου "γκρε", ενώ τα δείγματα M6, M7 και M13 αντιπροσωπεύουν πρώτες ύλες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για προϊόντα τύπων "γκρε" και "κοττοφόρτε". Το δείγμα M4 με κατάλληλη βελτιστοποίηση θεωρείται κατάλληλο για την κατασκευή προϊόντων τύπου "γκρε". Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα M2 το οποίο φαίνεται ακατάλληλο για την κατασκευή οποιουδήποτε τύπου κεραμικού προϊόντος.



Σχ. 34. Προβολή της χημικής σύστασης των οκτώ αργιλικών δειγμάτων στο τριγωνικό διάγραμμα SiO₂-(Fe₂O_{3t}+K₂O+Na₂O+CaO+MgO)-(Al₂O₃+TiO₂).

Από το διάγραμμα Fe₂O_{3t}-(CaO+MgO)-(K₂O+Na₂O) (Σχ. 35) γίνεται φανερό ότι, το είδος του κεραμικού προϊόντος εξαρτάται από το λόγο αλκαλικές γαίες / αλκάλια και λιγότερο από την περιεκτικότητα του πηλού σε Fe₂O_{3t}.

Η προβολή των δειγμάτων στο διάγραμμα αυτό έδειξε ότι, οι πηλοί M13 και M4 κρίνονται κατάλληλοι για την παρασκευή κεραμικών προϊόντων τύπου "γκρε". Ο πηλός M10 θεωρείται κατάλληλος για την κατασκευή προϊόντων τύπου "κοττοφόρτε" και πλινθοποιίας, ενώ ο πηλός M11 είναι κατάλληλος για την παρασκευή τύπου "μαγιόλικά" (φαγεντιανά) και για προϊόντα πλινθοποιίας. Τα αργιλοχώματα M2, M5 και M7 αντιπροσωπεύουν πρώτες ύλες που δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν όπως είναι για την κατασκευή ορισμένου τύπου κεραμικού προϊόντος, ενώ με κατάλληλη ανάμειξη αυτά μπορεί να χρησιμοποιηθούν για προϊόντα πλινθοποιίας.



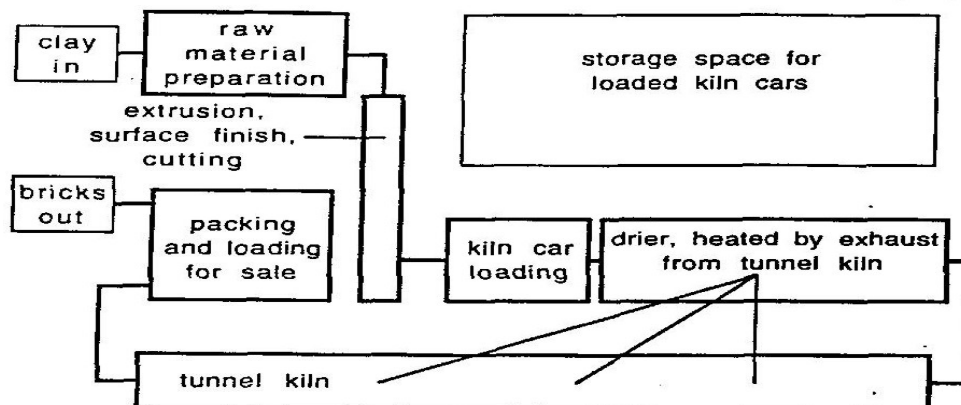
Σχ. 35. Προβολή της χημικής σύστασης των οκτώ αργιλικών δειγμάτων στο τριγωνικό διάγραμμα Fe₂O_{3t}-(CaO+MgO)-(K₂O+Na₂O).

5.4. Διαδικασία παραγωγής κεραμικών προϊόντων

Στο Σχήμα 36 φαίνονται τα στάδια της διαδικασίας παραγωγής των κεραμικών προϊόντων. Αρχικά, η αργιλική πρώτη ύλη μεταφέρεται και αποθηκεύεται στις βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Εκεί, μετά από τη διαδικασία του κοσκινίσματος και της ξήρανσης προσθέτονται διάφορα προσθετικά για τη βελτίωση των ιδιοτήτων της και ανακατώνεται με την απαιτούμενη ποσότητα νερού. Η μορφοποίηση του πηλού γίνεται με τη βοήθεια ειδικών καλουπιών (Manning, 1995).

Μετά τη μορφοποίηση, το κεραμικό ξηραίνεται, δηλαδή απομακρύνεται το νερό επεξεργασίας σε ανοικτά υπόστεγα ή σε ειδικούς θαλάμους με τη βοήθεια θερμού αέρα. Η ξήρανση πρέπει να είναι ομοιόμορφη για την αποφυγή δημιουργίας ρωγμών ή παραμορφώσεων κατά το ψήσιμο. Στη συνέχεια το κεραμικό ψήνεται σε καμίνι (φρύξη). Συχνά πριν τη φρύξη επικαλύπτεται με υάλωμα που είναι ένα γυάλινο στρώμα διαφανές ή αδιαφανές. Το υάλωμα λιώνει πάνω στο προϊόν μέσα στο καμίνι

και το καλύπτει ακολουθώντας το σχήμα του. Τέλος, ακολουθεί αργή ψύξη για να αποφευχθούν τυχόν ρωγμές ή θρυμματισμός. Η μεταφορά των κεραμικών προϊόντων στα ξηραντήρια και τελικά στο καμίνι γίνεται από ειδικά βαγόνια (Manning, 1995).



Σχ. 36. Στάδια διαδικασίας παραγωγής τούβλων και παρόμοιων κεραμικών προϊόντων (Manning, 1995).

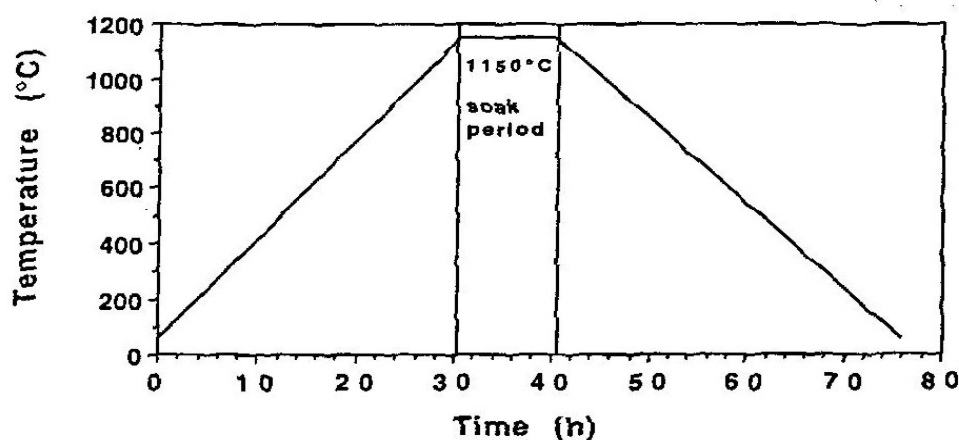
Το ψήσιμο γίνεται σε καμίνια τύπου "Hoffman" και "Tunnel" (Φιλίππου, 1992). Στα καμίνια του πρώτου τύπου η διάρκεια ψησίματος των κεραμικών προϊόντων είναι μεγάλη. Έτσι, για τα τούβλα η διάρκεια φρύξης και ψύξης σε φούρνο Hoffman είναι μερικές βδομάδες, ενώ σε φούρνο τύπου Tunnel μόνο 2-3 μέρες (Manning, 1995).

Οι συνθήκες του ψησίματος επιλέγονται ανάλογα με το προϊόν. Η μέγιστη θερμοκρασία που αναπτύσσεται στο καμίνι είναι 1150° C περίπου. Τα προϊόντα παραμένουν για 10 ώρες περίπου σ' αυτή τη θερμοκρασία και ακολουθεί η σταδιακή ψύξη τους (Σχ. 37).

Στην πραγματικότητα, η διαδικασία του ψησίματος περιλαμβάνει περισσότερο από ένα στάδια τα οποία είναι (Manning, 1995):

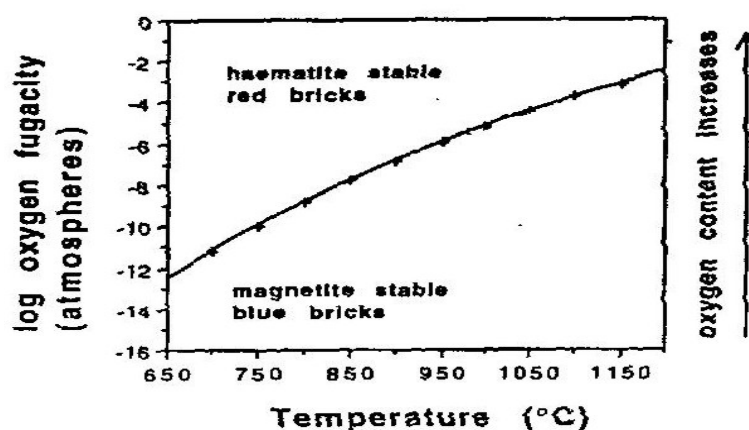
- Ξήρανση στους 200° C.
- Αποσύνθεση της γύψου μεταξύ 150 και 650° C.
- Καταστροφή ανθρακικού υλικού με αέρα μεταξύ 200 και 900° C.
- Αποσύνθεση βασσανίτη, σουλφιδίων και ανθρακικών ορυκτών μεταξύ 200 και 900° C.
- Υαλοποίηση των κεραμικών προϊόντων σε θερμοκρασία 900-1150° C.

Ο ρυθμός της ψύξης ελέγχεται, ώστε να αποφευχθούν τα προβλήματα που προέρχονται από την μετατροπή του α-χαλαζία σε β-χαλαζία στους 573° C.



Σχ. 37. Ιδανικές συνθήκες ψησίματος που επικρατούν σε καμίνι τύπου Tunnel (Manning, 1995).

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμπεριφορά του σιδήρου κατά τη διάρκεια του ψησίματος. Τα ελεύθερα ιόντα του σιδήρου σχηματίζουν αιματίτη ο οποίος δίνει το ερυθρό χρώμα στα κεραμικά. Κάτω από διαφορετικές συνθήκες, σχηματίζεται ιλμενίτης ή μαγνητίτης με αποτέλεσμα τα κεραμικά προϊόντα να αποκτούν κυανό χρώμα (Σχ. 38). Λευκού χρώματος προϊόντα παράγονται από πρώτες ύλες φτωχές σε σίδηρο ή από υλικά πλούσια σε ασβέστιο (Eugster και Wones, 1962).



Σχ. 38. Πεδία σταθερότητας αιματίτη και μαγνητίτη σε σχέση με τη θερμοκρασία και συγκέντρωση οξυγόνου (Eugster και Wones, 1962).

5.5. Ορυκτολογικές αλλαγές αργιλικών ορυκτών και μη κατά τη διαδικασία του ψησίματος

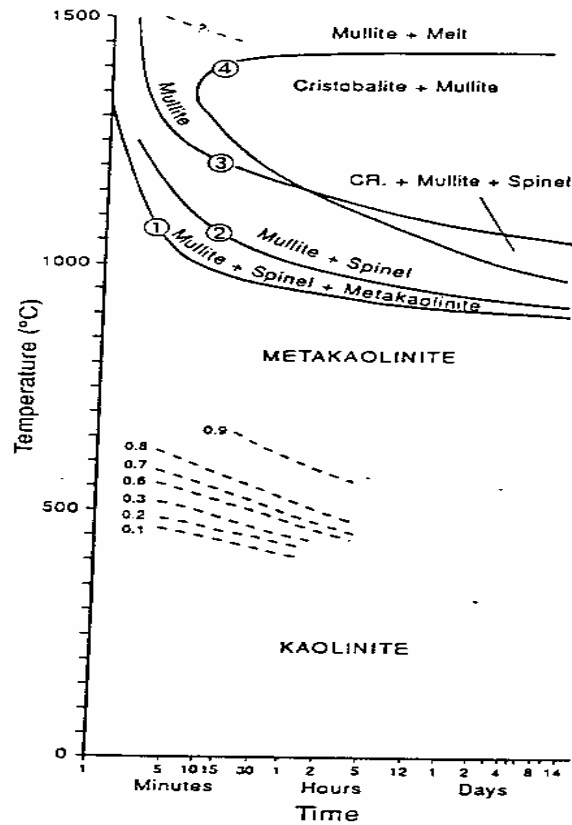
Τα κεραμικά προϊόντα προέρχονται από έναν πολτό ο οποίος στεγνώνει και στερεοποιείται μετά από ψήσιμο σε καμίνι. Κατά το ψήσιμο της πλούσιας σε αργιλικά ορυκτά πρώτης ύλης συμβαίνουν χημικές μεταβολές, καταστρέφονται τα περισσότερα αρχικά ορυκτά και δημιουργούνται καινούργιες φάσεις που καθορίζουν τις τελικές ιδιότητες του προϊόντος (Κατερινόπουλος και Σταματάκης, 1995).

Τα αργιλικά ορυκτά σε θερμοκρασία 150° C χάνουν το πορώδες και το προσροφημένο νερό τους. Μεταξύ 400 και 900° C χάνουν τα υδροξύλια που περιέχονται στη δομή τους, ενώ το πλέγμα τους καταστρέφεται ή μεταβάλλεται μερικώς. Στους 900° C περίπου γίνεται έντονη διατάραξη του πλέγματος και δημιουργούνται κρυσταλλικές μορφές σταθερές σε υψηλές θερμοκρασίες όπως ο μουλίτης και ο χριστοβαλίτης. Σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες δημιουργείται υαλώδης φάση (Κατερινόπουλος και Σταματάκης, 1995).

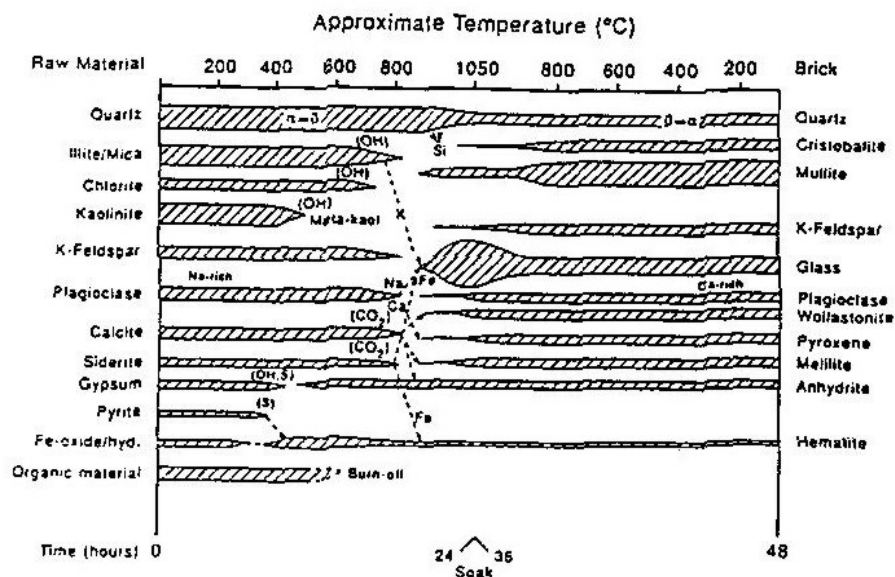
Τα ορυκτά καολινίτης, ιλλίτης, μοσχοβίτης, μοντμοριλλονίτης και η μικτή φάση ιλλίτη/σμεκτίτη αντιδρούν παρόμοια κατά τη διάρκεια του ψησίματος. Ειδικά, η επίδραση της θέρμανσης στον καολινίτη αρχικά προκαλεί την απομάκρυνση των υδροξειδίων και στη συνέχεια το σχηματισμό του μετακαολινίτη (Σχ. 39). Η καταστροφή συμβαίνει μεταξύ 400 και 750° C και εξαρτάται από το ρυθμό ψησίματος, την ορυκτολογική σύσταση του υλικού, το μέγεθος των συστατικών κ.λπ. Μεταξύ 650 και 1000° C ο ανυδρίτης μετατρέπεται σε σπινέλιο, ενώ ο μουλίτης και ο χριστοβαλίτης είναι οι κυρίαρχες φάσεις σε υψηλότερες θερμοκρασίες (1100-1400° C) (Burst, 1991).

Ο μοντμοριλλονίτης παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά με τον καολινίτη στη θέρμανση, με τη διαφορά ότι στους 300° C χάνει την ικανότητα διαστολής. Στους 900° C αρχίζει η κρυστάλλωση του ανορθίτη και κορδιερίτη, μαζί με μουλίτη και χριστοβαλίτη. Στον ιλλίτη η σύνδεση των (OH) είναι σταθερότερη με αποτελέσματα η απομάκρυνσή τους να ολοκληρώνεται στους 900° C. Πριν το σχηματισμό μουλίτη, σχηματίζεται σπινέλιος στους 800° C (Κατερινόπουλος και Σταματάκης, 1995).

Στο Σχήμα 40 φαίνονται οι ορυκτολογικές αλλαγές που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια του ψησίματος των τούβλων μέχρι τη θερμοκρασία των 1050° C.



Σχ. 39. Διάγραμμα μετατροπής καολινίτη με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης (Dunham, 1992).



Σχ. 40. Ορυκτολογικές αλλαγές μέχρι τη θερμοκρασία των 1050° C (Dunham 1992).

5.6. Σημερινή κατάσταση κεραμικής βιομηχανίας διεθνώς και στην Ελλάδα

Στατιστικές μελέτες από τις Η.Π.Α., αλλά και από τον υπόλοιπο κόσμο δείχνουν μία πτωτική τάση όσον αφορά την παραγωγή και τη διάθεση των κεραμικών προϊόντων τις τελευταίες δεκαετίες. Στις Η.Π.Α., το συνολικό ποσό εξόρυξης των κοινών αργίλων και σχιστοπηλών φτάνει τα 14,1 εκατομμύρια τόνους. Τα υλικά αυτά, στο μεγαλύτερο ποσοστό τους χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αδρόκοκκων κεραμικών προϊόντων όπως τούβλα, κεραμίδια, σωλήνες αποχέτευσης, πλακάκια κ.λπ. (Πιν. 11) (Amprian, 1991).

Προβλέψεις για τη μελλοντική πορεία της κεραμικής βιομηχανίας είναι δύσκολο να γίνουν. Σημαντικά θέματα για την ανάπτυξη του κλάδου αυτού σε παγκόσμιο επίπεδο, είναι η σχεδίαση και η εφαρμογή νέων επενδύσεων και η χρήση νέας τεχνολογίας για την παραγωγή των κοινών κεραμικών, αλλά και νέων (Burst και Hughes, 1991).

Πίνακας 11. Αδρανή αργιλικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή κεραμικών προϊόντων το έτος 1989 (Amprian, 1991).

Product	Clay and shale	Fireclay	Ball clay	Kaolin	Ben-tonite
Whitewares					
China, etc.			3.4	15.2	
Crockery		0.2		18	
Electrical porcelain			21.5	15.3	
Pottery	18.8	20.9	125.5	30.2	24.4
Sanitaryware			194.1	35.1	
Other	92.4+	1.6	73.9	89.2	W
Total	111.2+	22.7	418.4	203	24.4+
Clay products					
Brick	12 433.4	19.8	W	303.2	W
Drain tile	10.3				
Floor and wall tile	24	4.2	176.7+	46	4.5*
Flower pots	45.1				
Flue linings	10.1	7.3		6.4	
Roofing tile	3.9				0.1*+
Sewer pipe	366.9	0.1		8.6	
Structural tile	49				
Terra Cotta	18.8	W			
Other	243	3.7	W	19.3	3
Total	13 204.5	35.0+	176.7+	383.3	7.7†
Refractories					
Firebricks and blocks	100.2	546.8	W	115.3	W
High-Al brick		35.6	21.4	6.6	
Kiln furniture	2.8		7.5	5.9	
Mortar and cement	414.3			1.3	
Other	16.6		46.7	9.3	70.5†
Total	533.9	582.4	69.6	138.4	70.5†
Engineered ceramics					
Grogs and calcines		58.8		629	

W withheld.

Η υπάρχουσα κατάσταση των βιομηχανιών τούβλου και παρόμοιων κεραμικών προϊόντων στην Ελλάδα, δεν θα μπορούσε να διαχωριστεί από το γενικό παγκόσμιο

όζοντος, αλλά δεσμεύεται και στο έδαφος προκαλώντας ρύπανση του υδροφόρου ορίζοντα (Περράκη, 1998).

Στα φυλλοπυριτικά ορυκτά το F^- αντικαθιστά το OH^- στο κρυσταλλικό τους πλέγμα (Goldschmidt, 1954). Το ποσό του εκπεμπόμενου φθορίου στην ατμόσφαιρα, κατά την παρασκευή των κεραμικών προϊόντων, εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως την ορυκτολογική σύσταση της πρώτης ύλης, τη θερμοκρασία ψησίματος, το χρόνο παραμονής του κεραμικού στην ίδια θερμοκρασία (Dehne, 1987), την ταχύτητα μεταβολής της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια ψησίματος και τη συμπεριφορά της αργιλικής πρώτης ύλης κατά την πυροσυσσωμάτωση (Routschka και Majdic, 1978).

Η παρουσία ασβεστίτη έχει αρνητική επίδραση στην εκπομπή του φθορίου στην ατμόσφαιρα, γιατί το CaO που προκύπτει από τη διάσπαση του ασβεστίτη κατά τη θέρμανση, δεσμεύει το φθόριο και σχηματίζει φθορίτη (CaF_2). Ο φθορίτης είναι σχετικά σταθερός σε υψηλές θερμοκρασίες και δεν διασπάται. Έχει επίσης, μικρή διαλυτότητα στο νερό και επομένως, μικρή τοξικότητα.

Αρνητική επίδραση στην εκπομπή φθορίου έχουν και οι άστριοι, γιατί συμβάλλουν στη δημιουργία υαλώδους φάσης στο κεραμικό με αποτέλεσμα τον εγκλωβισμό του φθορίου στο κεραμικό προϊόν (Ravaglioli, 1980).

Από τα αργιλικά ορυκτά, το μεγαλύτερο ποσοστό φθορίου εκπέμπεται από τα ορυκτά μοσχοβίτη και ιλλίτη. Τα ορυκτά αυτά, αφενός περιέχουν φθόριο στο πλέγμα τους, αφετέρου είναι λιγότερο σταθερά κατά τη θέρμανση (Brindley και Brown, 1980).

Η εκπομπή φθορίου αυξάνει με τη θερμοκρασία ψησίματος και είναι μεγαλύτερη όσο περισσότερο αργή είναι η αύξηση της θερμοκρασίας. Πρώιμη πυροσυσσωμάτωση ελαττώνει την εκπομπή, αφού δημιουργείται από νωρίς η υαλώδης μάζα. Η εκπομπή φθορίου επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία ή μη υδρατμών στο φούρνο. Έτσι, σε ατμόσφαιρα πλούσια σε υδρατμούς, το CaF_2 διασπάται στους $800^\circ C$, ενώ σε ατμόσφαιρα φούρνου φτωχή σε υδρατμούς, το CaF_2 δεν διασπάται πριν από τους $1400^\circ C$ (Περράκη, 1998).

Άλλος παράγοντας που επηρεάζει το φθόριο, είναι η ειδική επιφάνεια των κεραμικών προϊόντων. Με αυξανόμενη την ειδική επιφάνεια, αυξάνει και η εκπομπή του φθορίου (Strohnenger, 1982).

Κατά παράδοση, τα κεραμικά προϊόντα παράγονται σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις που βρίσκονται στη γειτονιά απόληψης της πρώτης ύλης. Μετά το

κλίμα. Η έλλειψη βιομηχανικών επενδύσεων, υποδομών και πολιτικο-κοινωνικοί παράγοντες έχουν φέρει αστάθεια στη βιομηχανία των κεραμικών.

Όσον αφορά την τεχνολογία, υπάρχουν ακόμη εγκαταστάσεις χωρίς ξηραντήρια και μόνο με καμίνια Hoffman, ενώ οι περισσότερες παραγωγικές μονάδες είναι μικρές με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούν περισσότερη ενέργεια με τον ίδιο τύπο τεχνολογίας. Το αγοραστικό καθεστώς που ισχύει, δηλαδή το ότι η ελληνική αγορά αγοράζει με το κομμάτι και όχι με το τετραγωνικό μέτρο, αλλά και το άσχημο οδικό δίκτυο στην Ελλάδα, θεωρούνται ανασταλτικοί παράγοντες για τη διάδοση και την ανάπτυξη της τεχνολογίας νέων προϊόντων (Φιλίππου, 1992).

Η ελληνική βιομηχανία κεραμικών προϊόντων έχει σημαντικά περιθώρια εκσυγχρονισμού. Είναι ανάγκη να βελτιωθεί το επενδυτικό κλίμα και να γίνουν επενδύσεις υποδομής, χρησιμοποιώντας συστήματα που καταναλώνουν λιγότερη ενέργεια και παράλληλα προσφέρουν δυνατότητα παραγωγής νέων προϊόντων (Φιλίππου, 1992).

5.7. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την παραγωγή κεραμικών προϊόντων

Με τον όρο "περιβαλλοντικές επιπτώσεις" εννοούμε το σύνολο των πιθανών ανθρωπογενών επιπτώσεων στο περιβάλλον. Η βιομηχανία τούβλων και παρόμοιων κεραμικών προϊόντων δημιουργεί ορισμένες επιπτώσεις στο περιβάλλον.

Εξαιτίας του λεπτόκοκκου και της ειδικής ορυκτολογικής και χημικής σύστασης οι πρώτες ύλες των κεραμικών προϊόντων κατά τις διάφορες χρήσεις τους μπορούν να προκαλέσουν ατμοσφαιρική ρύπανση. Κατά τη διακίνηση και αποθήκευσή τους γίνεται εκπομπή σκόνης στις γειτονικές κατοικημένες περιοχές. Αν στις πρώτες ύλες υπάρχουν θειούχες και θεικές ενώσεις εκπέμπεται κατά τη φρύξη SO₂ που προκαλεί ρύπανση στην ατμόσφαιρα.

Άλλες πηγές μόλυνσης είναι οι καύσιμες ύλες που χρησιμοποιούνται στα καμίνια και το φθόριο που εκπέμπεται κατά τη θερμική επεξεργασία. Η έκταση της εκπομπής του φθορίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ορυκτολογική και χημική σύσταση της αργιλικής πρώτης ύλης (Σταματάκης και Κατερινόπουλος, 1995).

Συγκεκριμένα κατά τη διάρκεια της παρασκευής κεραμικών προϊόντων από αργιλικές πρώτες ύλες, οι οποίες περιέχουν φυλλοπυριτικά ορυκτά με αξιόλογη περιεκτικότητα σε φθόριο όπως ο μοσχοβίτης και ο ιλλίτης (Deer et al., 1976), εκπέμπεται φθόριο στην ατμόσφαιρα το οποίο συμβάλλει στην καταστροφή του

τέλος της επιφανειακής εξόρυξης ο χώρος του ορυχείου έχει τη μορφή μιας "νεκρής" σκαμμένης περιοχής (Manning, 1995).

Οι Χατζηστάθης και Ισπικούδης (1995), αναφέρουν ποικίλες δυνατότητες νέων δραστηριοτήτων και μελλοντικών χρήσεων γης όπως: πάρκα, βοτανικοί κήποι, ανοικτά θέατρα, τεχνητές λίμνες, αθλητικές εγκαταστάσεις κ.ά. Ο χώρος του ορύγματος θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως χώρος υγειονομικής απόθεσης σκουπιδιών με φυσικό αργιλικό υπόστρωμα χαμηλής διαπερατότητας (Manning, 1995).

Τέλος, η όχληση που δημιουργείται εντοπίζεται στο θόρυβο που προέρχεται από τα οχήματα μεταφοράς των τελικών προϊόντων και τα μηχανήματα εξόρυξης και μεταφοράς των πρώτων υλών (Τσιραμπίδης, 1996).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Οι εξεταζόμενοι πηλολιθικοί σχηματισμοί των Νομών Θεσσαλονίκης και Χαλκιδικής εξετάστηκαν κοκκομετρικά, λιθολογικά, ορυκτολογικά και χημικά. Από την κοκκομετρική και λιθολογική ανάλυση διαπιστώνεται ότι:

Το υλικό των περισσότερων δειγμάτων είναι αδρόκοκκο, με το κλάσμα της άμμου να εμφανίζει το υψηλότερο ποσοστό συμμετοχής (>30%). Η άργιλος αποτελεί το δεύτερο σε αφθονία συστατικό, ενώ η ιλύς συμμετέχει σε μικρότερα ποσοστά.

Λιθολογικά τα περισσότερα δείγματα χαρακτηρίζονται ως αμμοπηλώδη και πηλοαμμώδη.

Η χαμηλή συμμετοχή (<14%) των ανθρακικών αλάτων, της οργανικής ύλης, των οξειδίων του Fe και υδροξειδίων του Fe και Al στα περισσότερα δείγματα, πιθανόν μαρτυρεί υψηλό δυναμικό οξείδωσης κατά τη διάρκεια των διεργασιών αποσάθρωσης, μεταφοράς και απόθεσης (Degens, 1967).

Από τη λεπτομερή εξέταση των περιθλασιογραμμάτων διαπιστώθηκε ότι σε όλα τα δείγματα (κλάσματα άμμου και ιλύος) επικρατεί ο χαλαζίας, και ακολουθούν οι άστριοι, το σύνολο των αργιλικών, ο ασβεστίτης, οι αμφίβολοι, οι πυρόξενοι και ο δολομίτης. Τα πλαγιόκλαστα είναι περίπου τριπλάσια από του καλιούχους αστρίους, γεγονός που επιβεβαιώνει την ανωριμότητα των ιζημάτων που εξετάζονται.

Στο κλάσμα της αργίλου επικρατούν τα αργιλικά ορυκτά, αμιγή και ενδοστρωματωμένα. Ο ιλλίτης συμμετέχει με υψηλό ποσοστό (>30%) και ακολουθεί ο σμεκτίτης (μαζί με τη μικτή φάση ιλλίτη/σμεκτίτη). Η συμμετοχή του σμεκτίτη και των ενδοστρωματωμένων φάσεων του δίνει υψηλό βαθμό διόγκωσης ή συρρίκνωσης στα εξεταζόμενα πηλολιθικά εδάφη (Τσιραμπίδης, 1999).

Η παρουσία του καολινίτη στα περισσότερα δείγματα σημαίνει επίδραση αποσαθρωτικών παραγόντων μεγάλης χρονικής διάρκειας, καθώς και μεγάλη απόσταση μεταφοράς από το γειτονικό περιβάλλον (Τσιραμπίδης, 1999).

Ο χλωρίτης συμμετέχει μόνο σε δύο δείγματα. Η απουσία του από τα υπόλοιπα οφείλεται στην πλήρη εξαλλοίωσή του σε βερμικουλίτη και στις ενδοστρωματωμένες φάσεις του.

Γενικότερα, η παρουσία αμφιβόλων και πυροξένων, η υψηλή συμμετοχή του σμεκτίτη, του βερμικουλίτη και των ενδοστρωματωμένων φάσεων, καθώς και η συμμετοχή αστρίων, σημαίνουν ορυκτολογική ανωριμότητα και επομένως επικράτηση ήπιων διεργασιών αποσάθρωσης (Τσιραμπίδης, 1999).

Στους συγκεκριμένους πηλούς από την ορυκτολογική εξέταση προέκυψε ότι:

- Η μέση περιεκτικότητα των εξεταζόμενων αργιλοχωμάτων σε χαλαζία είναι ~41%. Η περιεκτικότητα αυτή είναι θετική, δεδομένου ότι περιορίζει τη συρρίκνωση του κεραμικού κατά το ψήσιμο και εξασφαλίζει τη σταθερότητα του σχήματος (Buhman και Fey, 1988).
- Η μέση περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε αστρίους είναι ~23%. Για την παρασκευή προϊόντων τύπου "κοττοφόρτε" και "γκρε" πρέπει να ανέρχεται στο 15-20%. Αντίθετα, για την παρασκευή προϊόντων τύπου "μαγιόλικά" (φαγιεντιανά), κυμαίνεται από 5 ως 10% (Vincenzini και Fiori, 1977). Γενικά, οι άστριοι συμβάλλουν στη δημιουργία υαλώδους φάσης, η οποία δρα ως συγκολλητικό υλικό.
- Η περιεκτικότητα των αργιλοχωμάτων σε αργιλικά ορυκτά είναι 19%. Τα ορυκτά αυτά και οι μικτές φάσεις τους προσφέρουν πλαστικότητα και αντοχή μετά από ξήρανση και συγκολλούν καλύτερα τους κόκκους της ιλύος και της άμμου. Έχει διαπιστωθεί, ότι σχηματίζουν συσσωματώματα με την επίδραση της υγρασίας, επηρεάζοντας τις ιδιότητες των κεραμικών προϊόντων. Έτσι, σε υλικά πλούσια σε σμεκτίτη, χλωρίτη και μικτό ιλλίτη/σμεκτίτη πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή (Austin, 1994).
- Το ποσοστό του ασβεστίτη στους πηλούς είναι ~10% και του δολομίτη ~1,5%. Το μεγαλύτερο ποσοστό σε ασβεστίτη (37%) απαντά στο δείγμα M2, ενώ το μικρότερο (0%) στα δείγματα M3, M4 και M5. Η περιεκτικότητα σε ανθρακικά ορυκτά είναι καθοριστική για το είδος του κεραμικού προϊόντος που θα κατασκευαστεί. Για την παρασκευή τύπου "γκρε" η περιεκτικότητα σε ανθρακικά δεν υπερβαίνει το 5%. Αντίθετα, για την παρασκευή κεραμικών τύπου "κοττοφόρτε" μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 5 και 15% και για τα "μαγιόλικά" (φαγιεντιανά) από 15 ως 25%.

Από τα αποτελέσματα της εργαστηριακής μελέτης συμπεραίνεται, ότι το υλικό των εξεταζόμενων δειγμάτων θα μπορούσε να θεωρηθεί κατάλληλο για την κατασκευή αδρόκοκκων κεραμικών προϊόντων και ειδών πλινθοποιίας. Προσοχή θα πρέπει να δοθεί στην ορυκτολογική του σύσταση πριν την πιθανή χρήση του, αφού το εξεταζόμενο υλικό είναι πλούσιο σε ιλλίτη-μοσχοβίτη που είναι οι κύριοι φορείς του φθορίου (Deer et al., 1976).

Με βάση την προβολή της χημικής σύστασης των οκτώ αντιπροσωπευτικών δειγμάτων στα τριγωνικά διαγράμματα (Σχ. 33, 34, 35), προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Οι πηλόλιθοι M13 και M4 μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως έχουν, για την παρασκευή κεραμικών προϊόντων τύπου "γκρε".
- Οι πηλόλιθοι M10 και M11 θεωρούνται κατάλληλοι για την κατασκευή προϊόντων τύπου "μαγιόλικά" (φαγιεντιανά) και για υλικά πλινθοποιίας.
- Οι πηλόλιθοι M5 και M6 μπορεί να χρησιμοποιηθούν για υλικά πλινθοποιίας, με μικρή βελτιστοποίηση όσον αφορά την περιεκτικότητά τους σε αλκάλια.
- Ο πηλόλιθος M7, με μικρή βελτιστοποίηση όσον αφορά τα αλκάλια, είναι κατάλληλος για την παρασκευή κεραμικών προϊόντων τύπου "κοττοφόρτε".
- Ο πηλόλιθος M2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή προϊόντων πλινθοποιίας με βελτιστοποίηση, όσον αφορά τα οξείδια Fe.

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι, οι πηλοί των Νομών Θεσσαλονίκης και Χαλκιδικής θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως έχουν ή με κατάλληλες βελτιστοποιήσεις για την κατασκευή ορισμένων τύπων κεραμικών προϊόντων, όπως τα είδη "πλινθοποιίας", "μαγιόλικά", "κοττοφόρτε" και "γκρε".

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ΑΛΕΞΙΑΔΗΣ, Κ., 1970. Άργιλος. Ανόργανα και οργανικά κολλοειδή του εδάφους. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσ/νίκης, 256 σ.
- AMPIAN, S. G., 1991. Clays, US Bureau of Mines Minerals Year book 1989. US Dept. of Interior, 34 pp.
- AUSTIN, G., 1994. Adobe and Similar Materials. In: Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, D. D. Carr, (ed.) Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, pp. 279-286.
- BAILEY, S. W., 1980. Summary of recommendation of AIPEA nomenclature committee on clay minerals. Am. Miner., 65, 1-7.
- BRANDLEY, W. F. and WEAVER, G. E., 1956. A regularly interstratified chlorite – vermiculite clay mineral. Am. Miner., 41, 497-504.
- BRINDLEY, G. W., 1961. Kaolin, Serpentine and Kinder Minerals. In: G. Brown (ed.), “The X- ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals”. Miner. Soc. London, pp. 5-131.
- BRINDLEY, G. W. and BROWN, G., 1980: Crystal structures of clay minerals and their X – ray identification. Miner. Soc. London, 495 pp.
- BRINDLEY, G. W., BISH, D. L. and WAN, H. M., 1977. The nature of kerolite, its realtion to talc and stevensite. Miner. Mag., 41, 443-452.
- BROWN, G., 1961. The X – ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals. Miner. Soc. London, 544 pp.
- BUHMAN, M. and FEY, V., 1988. The mineralogy of four heaving clays. Appl. Clay Sci., 3.
- BURST, J. F., 1991. The Application of Clay Minerals in Ceramics. Appl. Clay Sci., 5, 421-443.
- BURST, J. F. and HUGHES, R. E., 1991. Clay – based ceramic raw materials. In: Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, D. D. Carr, (ed.). Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, pp. 317-324.
- CHAMLEY, H., 1989. Clay Sedimentology. Springer – Verlag, Berlin, 623 pp.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A. and ZUSSMAN, J., 1976. Rock – forming minerals, V. 3, Sheet Silicates. Longman, London, 696 pp.
- DEGENS, E. T., 1967. Diagenesis of organic matter. In: G. Larsen & G. Chilingar (Eds.), Diagenesis in Sediments. Elsevier, New York, pp. 343-390.

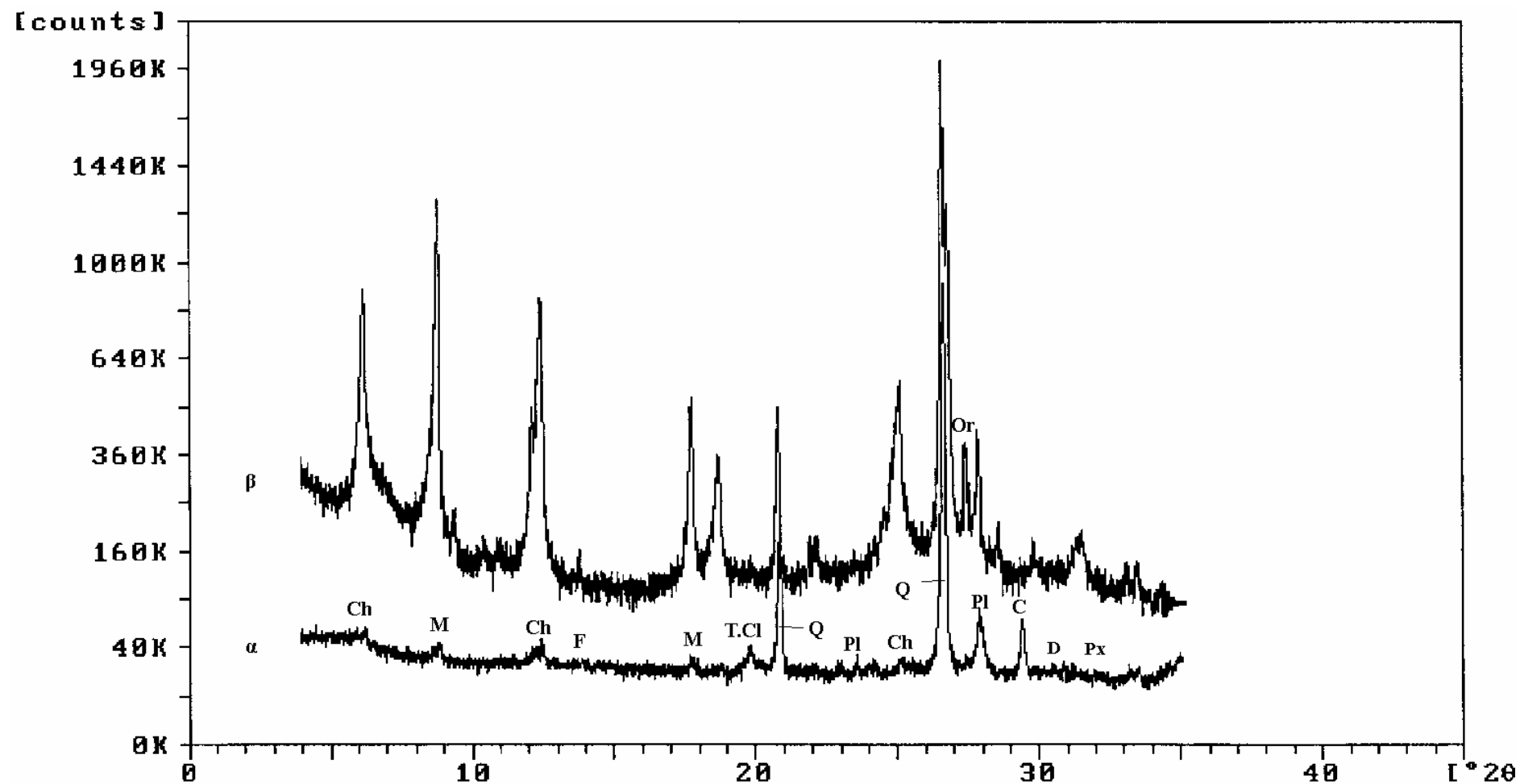
- DEHNE, G., 1987. Relationship between fluorine emission during firing of ceramic products and composition of raw materials. *Appl. Clay Sci.*, 2.
- DUNHAM, A. C., 1992. Developments in industrial mineralogy of brick making. *Proc. Yorkshire Geol. Soc.*, 49, 95-104.
- EUGSTER, H. P. and WONES, D. R., 1962. Stability relations of the ferruginous biotite, annite. *J. Petrol.*, 3, 82-125.
- FLINT, R. F., 1971. *Glacial and Quaternary Geology*. J. Wiley & Sons, N. York, 892 pp.
- FOLK, R.L., ANDREWS, P. B. and LEWIS, D. W., 1970. Detrital sedimentary rock classification and nomenclature for use in N. Zealand. *N. Z. J. Geol. Geophys.*, 13, 937-968.
- GARSIA, G. S. and CAMAZANO, S. M., 1968. Differentiation of kaolinite from chlorite by treatment with dimethylsulfoxide. *Clay Miner.*, 7, 447-450.
- GOLDSCHMIDT, V. M., 1954. *Geochemistry*. Oxford University Press, 730 pp.
- GIBBS, R. J., 1965. Error due to the segregation in quantitative clay mineral X – ray diffraction mounting techniques. *Am. Miner.*, 50: 741-751.
- HENDERSON, G. Y., 1970. The origin of pyrophyllite rectorite in shales of north central Utah. *Clays Clay Miner.*, 18, 239-246.
- HINCKLEY, D., 1963. Variability in crystallinity values among the kaolin deposits of coastal plain of Georgia and South Carolina. *Clays Clay Miner.*, 13, 229-235.
- HOLLERL, N. and SIKALIDIS, C., 1993. Dry Technology – A plant Solution for Calcium Carbonate inclusions and for fast firing Clays for Bricks. *Proc. 9th CERP, Int. Ceramic Congr. Research for Production, ICS, Rimini*.
- HOWER, J., ESLINGER, E. V., HOWER, M. E. and PERRY, E. A., 1976. The mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 87, 727-757.
- JACKSON, M. L., 1974. *Soil chemical analysis. Advanced course*, 2nd ed. Madison, Wisconsin, 690 pp.
- JOHNSON, L. J., 1964. Occurrence of regularly interstratified chlorite – vermiculite as a weathering product of chlorite in a soil. *Am. Miner.*, 49, 556-572.
- ΚΑΤΕΡΙΝΟΠΟΥΛΟΣ, Α. και ΣΤΑΜΑΤΑΚΗΣ, Μ., 1995. Εφαρμοσμένη Ορυκτολογία – Πετρολογία. Τα βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα και οι χρήσεις τους. Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 311 σ.

- KOCKEL, F., MOLLAT, H. and WALTHER, H. W., 1977. Erläuterungen zur Geologie schen kart der Chalkidiki und angrenzender Gebiete 1: 100,000 (Nord Griechenland). Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, 119 pp.
- KOTALLH, E., 2001. Προσδιορισμός κύριων στοιχείων σε πυριτικά πετρώματα με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα. Ενόργανη ανάλυση – διαπίστευση εργαστηρίων. Πρακτ. 18^{ου} Πανελλ. Συνεδρ. Χημείας, 487-490.
- KROMER, H., 1981. Mineralogical and technological characteristics of ceramic clays. Staal. Forschungsinstitut für Angewandte Mineralogie, 84 Regensburg, W. Germany., 323 pp.
- KRUMBEIN, W. C., 1934. Size frequency distributions of sediments. J. Sedim. Petrol., 4, 65-77.
- MANNING, D. A. C., 1995. Introduction to Industrial Minerals. Chapman & Hall UK, 276 pp.
- MERCIER, J., 1968. Étude géologique des zones internes des Hellenides en Macedoine centrale (Crece) 1^{re} These. Ann. Geol. Pays Hellen., 20, 792 pp.
- MERIANI, S. and LUCCINI, E., 1983. Agrillae dela regione Friuli-Venezia, Giulia. Ceramurgia ANNO 8, 2.
- MITCHELL, L., 1983. Ceramic Raw Materials. In: Industrial Minerals and Rocks, 5th ed., V. 1, S. J. Lefond, (ed.), AIME, New York, 33-39.
- MOORE, D. M. and REYNOLDS, R. C. Jr, 1997. X – Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals., 2nd ed. Oxford Univ. Press, New York, 378 pp.
- ΜΟΥΝΤΡΑΚΗΣ, Δ., 1985. Γεωλογία της Ελλάδας. University Studio Press, Θεσσαλονίκη, 207 σ.
- ΝΑΓΚΟΥΛΗΣ, Θ. και ΛΟΥΠΑΣΑΚΗΣ, Κ., 2001. Υδρολογικό καθεστώς της πεδινής ζώνης της λεκάνης του Ανθεμούντα. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 34/5, 1859-1868.
- NAIRN, A., 1961. Descriptive Palaeoclimatology. Interscience, New York, 560 pp.
- ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΑΚΗΣ, Ι. και ΚΟΥΜΑΝΤΑΚΗΣ, Ι., 1978. Υδρογεωλογική μελέτη Χαλκιδικής και λεκανών Ανθεμούντα και Επανωμής Θεσ/νίκης. Εκδόσεις Υπ. Γεωργίας, Αθήνα.

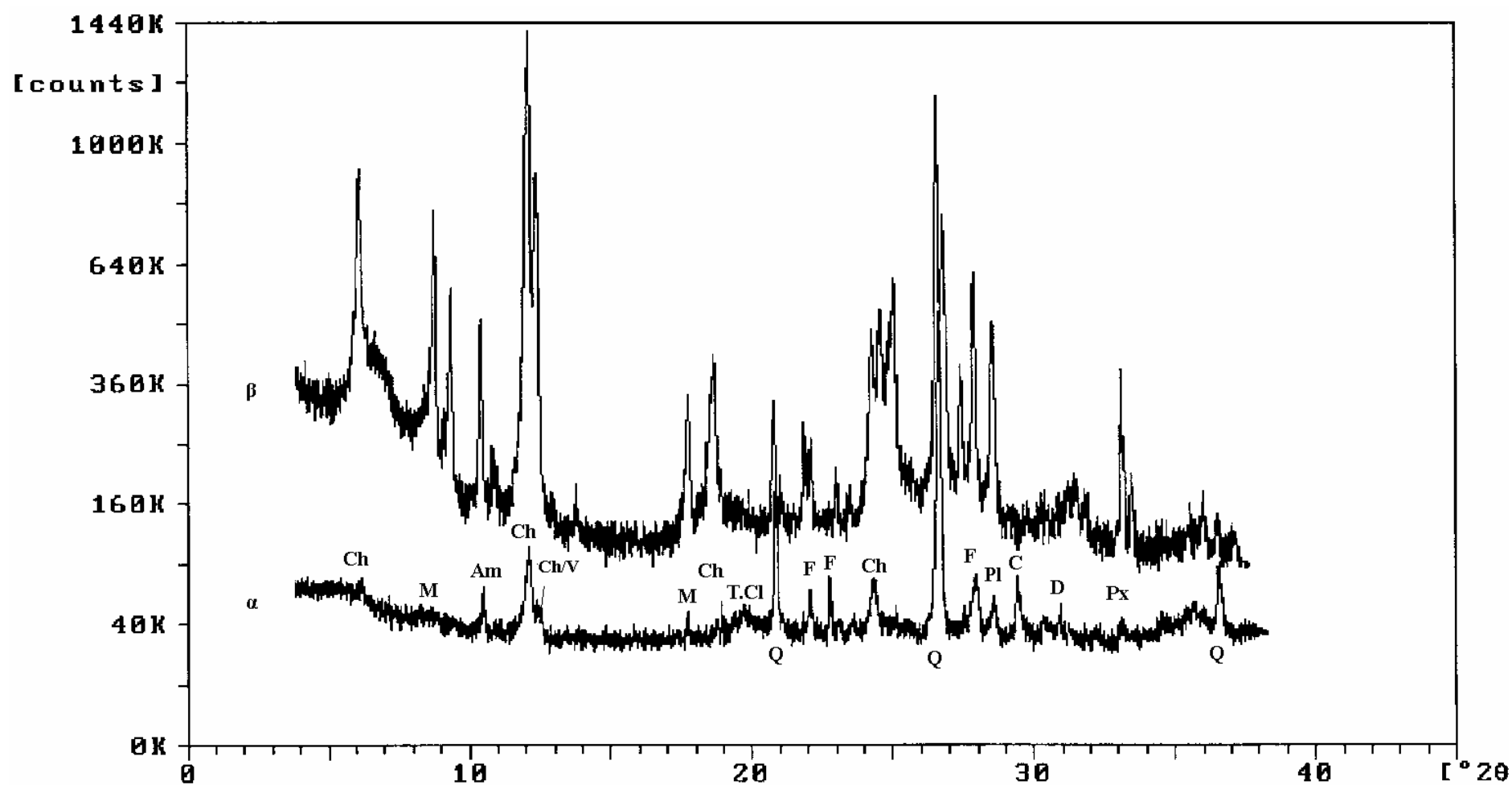
- ΠΕΡΡΑΚΗ, Θ., 1998. Εκπομπή φθορίου στην ατμόσφαιρα, κατά την παρασκευή κεραμικών προϊόντων, από αργιλικές πρώτες ύλες. Ορυκτός Πλούτος, 108, 27-33.
- ΠΕΡΡΑΚΗ, Θ. και ΟΡΦΑΝΟΥΔΑΚΗ, Α., 1996. Αξιολόγηση πηλών, ως προς την καταλληλότητά τους για την κατασκευή κεραμικών προϊόντων, με βάση τη χημική τους σύσταση. Ορυκτός Πλούτος, 100, 15-24.
- RAVAGLIOLI, A., 1980. *Materie Prime Ceramiche*. Vol., 3., by Gruppo Editonale Faenza, 392 pp.
- POTTER, P.E., MAYNARD, J. B. and PRYOR, W. A., 1980. *Sedimentology of shale*. Springer – Verlag, New York, 306 pp.
- REYNOLDS, R. C. and HOWER, J., 1970. The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonites. *Clays Clay Miner.* 18, 25-36.
- ROALDSET, E., 1972. Mineralogy and Geochemistry of Quaternary Clays in the Numedal area, Norway. *Norks. Geol.*, 52, 335-369.
- ROUTSCHKA, G. and MAJDIC, A., 1978. Studium uber das Verhalten des fluors beim Brennen feuerfester tone. *Ziegelind internat.*, 2, 76-86.
- SANDROLINI, F. and PALMONARI, C., 1974. Variazioni strutturali e dimensionali durante la cottura di argille italiane per materiali da costruzione. *La Ceramica*, 17, 6-11.
- SHAU, Y. H., PEACOR, D. R. and ESSENE, E.J., 1990. Corrensite and mixed-layer chlorite/corrensite in metabasalt from northern Taiwan: TEM/AEM, EMPA, XRD and Optical studies. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 105, 123-142.
- ΣΚΛΑΒΟΥΝΟΣ, Σ., 1990. Εργαστηριακές μέθοδοι έρευνας ορυκτών. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσ/νίκης, 61 σ.
- ΣΟΛΔΑΤΟΣ, Κ. και ΚΑΣΩΛΗ, Α., 1986. Εισαγωγή στη γεωχημεία. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσ/νίκης, 143 σ.
- STROHNENGER, W., 1982. Emission during brick firing. *Internat.*, 2, 76-86.
- SUDO, T., 1954. Long spacings at about 30 Å confirmed from certain clays from Japan. *Clay Miner. Bull.* 2, 193-203.
- TANNER, C. B. and JACKSON, M. L., 1947. Nomographs of sedimentation times for soil particles under gravity or centrifugal acceleration. *Soil Sci. Am.*, 60-65.

- ΤΡΩΝΤΣΙΟΣ, Γ. Α., 1991. Κοκκομετρική, ορυκτολογική και χημική μελέτη των Παλαιογενών ιζημάτων από γεωτρήσεις στο Δέλτα του Έβρου. Διδακτ. Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσ/νίκης, 187 σ.
- ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ, Α., 1993. Πετρολογία ιζηματογενών πετρωμάτων. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσ/νίκης, 244 σ.
- ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ, Α., 1996. Τα Ελληνικά μάρμαρα και άλλα διακοσμητικά πετρώματα. University Studio Press, Θεσ/νίκη, 310 σ.
- ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ, Α., 1999. Ορυκτολογική σύσταση εδαφών Πλαταμώνα Πιερίας (Μακεδονία, Ελλάδα). Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 33, 99-104.
- VENIALE, F. and PALMONARY, C., 1974. Giacimenti di Argille Ceramiche in Italia. Association International pour l'étude des Argiles. Grupo Italiano A.I.P.E.A., Bologna.
- VINCENZINI, P. and FIORI, C., 1977. Caratteristiche naturali di argille italiane e correlazione con le proprietà tecnologiche dei prodotti da esse ottenibili. Ceramurgia, 7, 119-134.
- WALKER, G. F., 1975. Vermiculites. In: J. E. Gieseking (Ed.), Soil Component, V. 2. Inorganic Components, Springer – Vergal, 155-190.
- WEAVER, C. E., 1989. Clays, Muds and Shales. Develop. Sedimentology 44. Elsevier, Amsterdam, 820 pp.
- WELLER, J. M., 1960. Stratigraphic principles and practices. Harper & Row, New York, 725 pp.
- WENTWORTH, C. K., 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. J. Geol., 30, 377-392.
- ΦΙΛΙΠΠΟΥ, Ν., 1992. Εξοικονόμηση Ενέργειας στις Βιομηχανίες Δομικών Προϊόντων των Μεσογειακών Χωρών. Σεμινάριο στη Ρώμη από την XVII Διεύθυνση Ενέργειας της Ε.Ο.Κ., 86-88.
- ΧΑΤΖΗΣΤΑΘΗΣ, Α. και ΙΣΠΙΚΟΥΔΗΣ, Ι., 1995. Προστασία της φύσης και αρχιτεκτονική του τοπίου. Γιαχούδη – Γιαπούδη, Θεσ/νίκη, 417 σ.
- ΧΡΙΣΤΟΦΙΔΗΣ, Γ., 1991. Σημειώσεις Πετρογενετικών ορυκτών. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσ/νίκης, 197 σ.

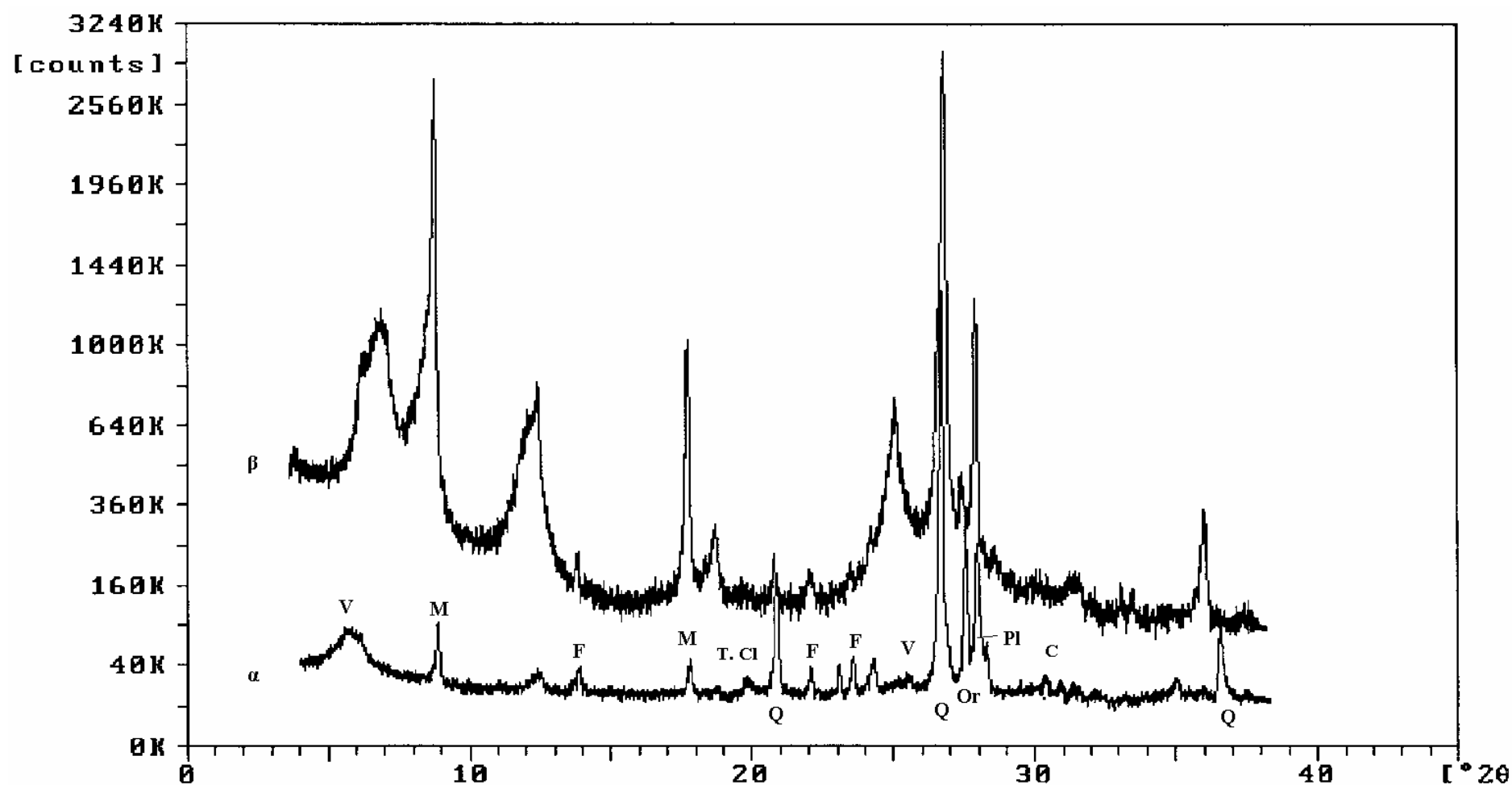
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ:
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ



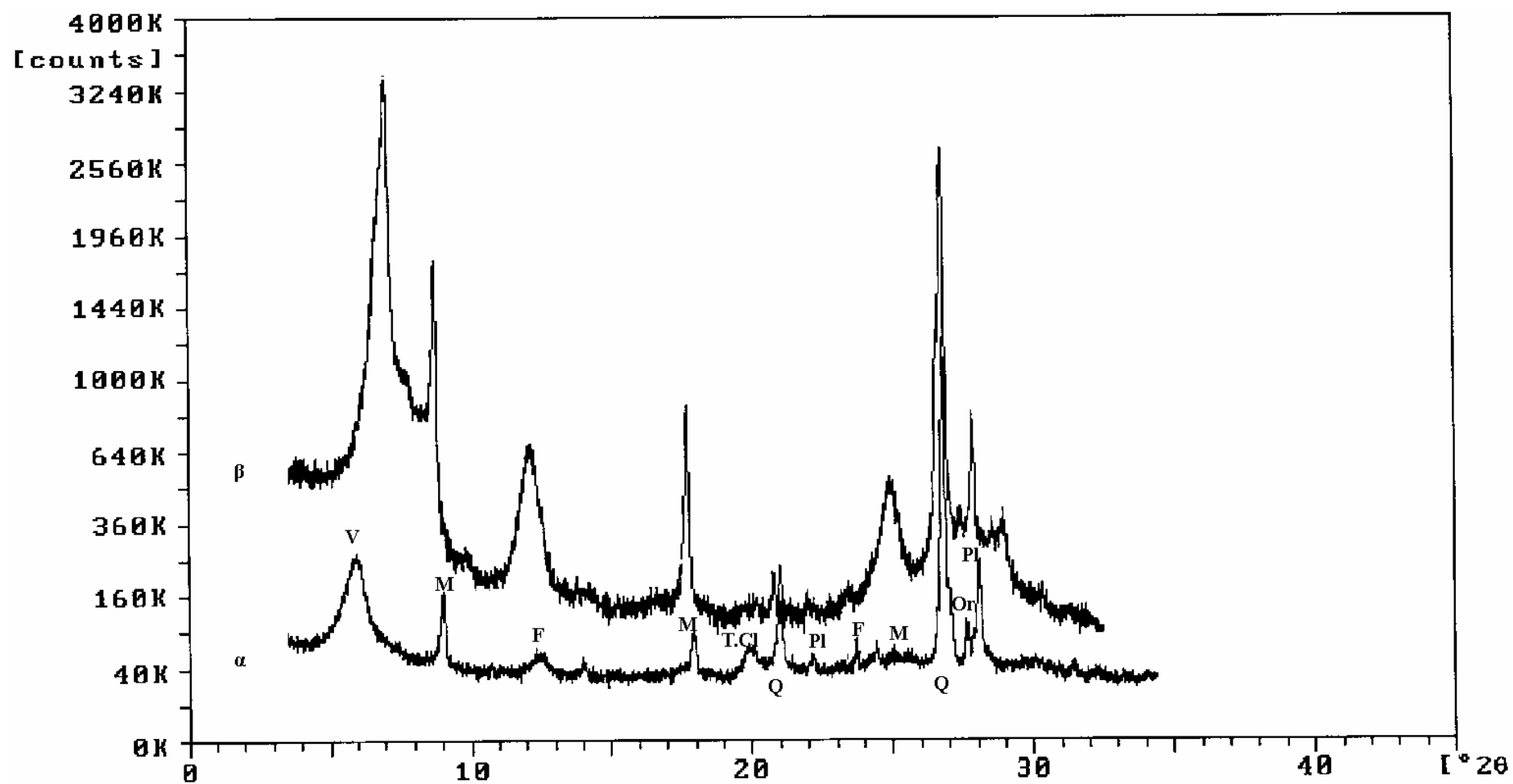
Σχ. 1α. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από τυχαία (α) και παράλληλα προσανατολισμένο παρασκεύασμα (β) δείγματος M1. Ch = χλωρίτης, M = μοσχοβίτης T.Cl = σύνολο αργιλικών, Q = χαλαζίας, F = άστριοι, Pl = πλαγιόκλαστα, Or = ορθόκλαστο, C = ασβεστίτης, D = δολομίτης, Px = πυρόξενοι.



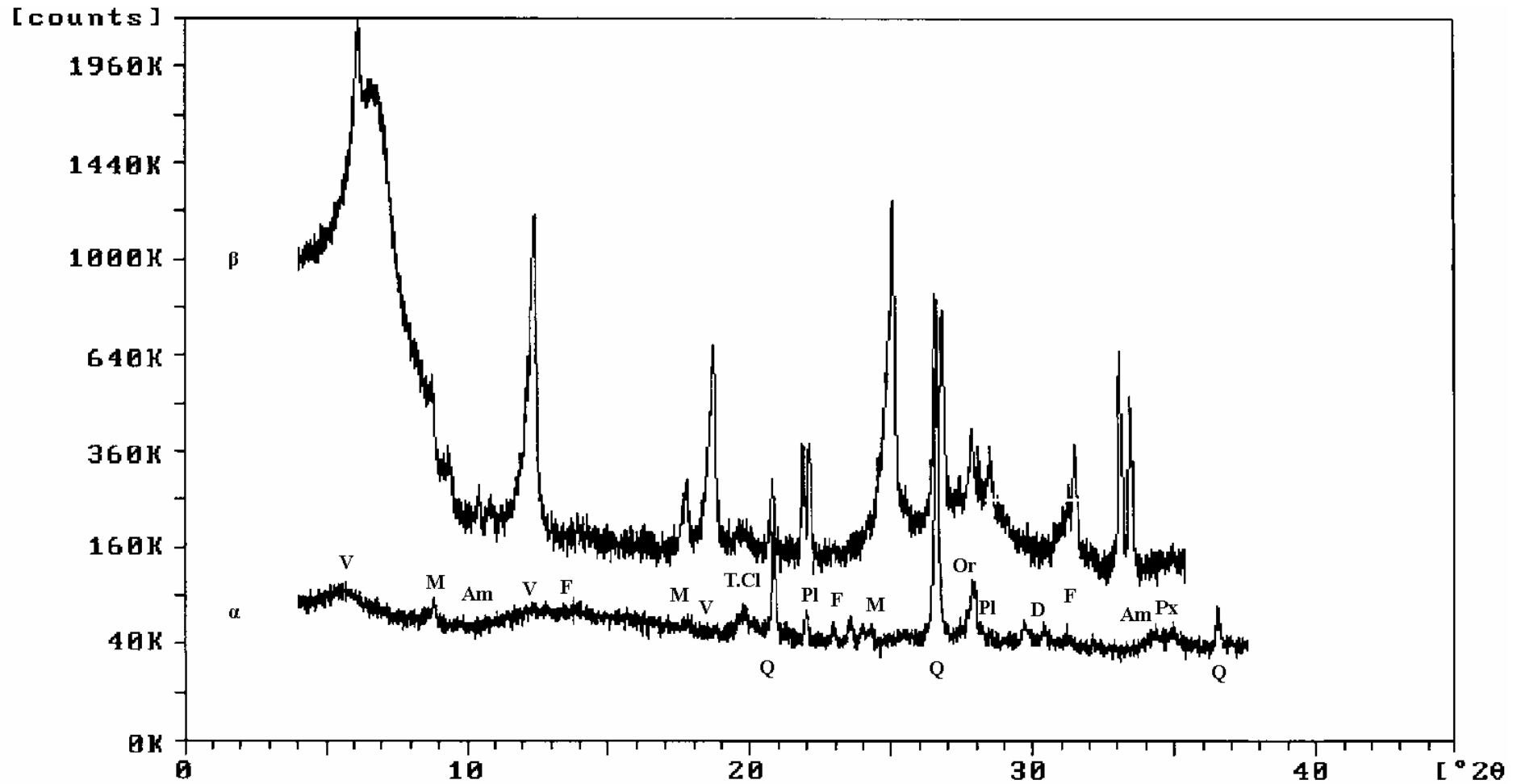
Σχ. 2α. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από τυχαία (α) και παράλληλα προσανατολισμένο παρασκεύασμα (β) δείγματος M2. Ch = χλωρίτης, M = μοσχοβίτης, T.Cl = σύνολο αργιλικών, Q = χαλαζίας, F = άστριοι, Pl = πλαγιόκλαστα, Or = ορθόκλαστο, C = ασβεστίτης, D = δολομίτης, Px = πυρόξενοι.



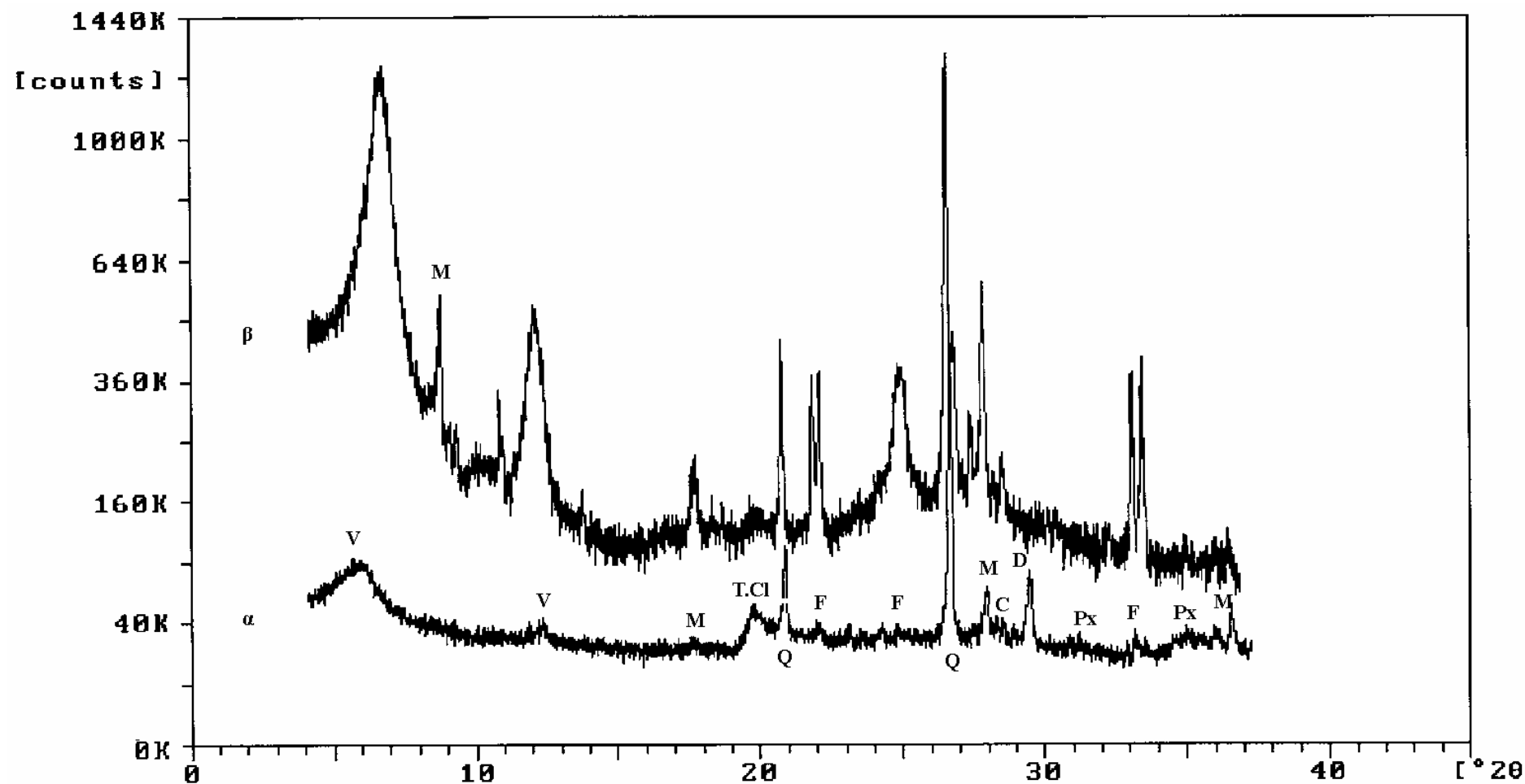
Σχ. 3α. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από τυχαία (α) και παράλληλα προσανατολισμένο παρασκεύασμα (β) δείγματος M3. V = βερμικουλίτης, M = μοσχοβίτης, T.Cl = σύνολο αργιλικών, Q = χαλαζίας, F = άστριοι, Pl = πλαγιόκλαστα, Or = ορθόκλαστο, C = ασβεστίτης.



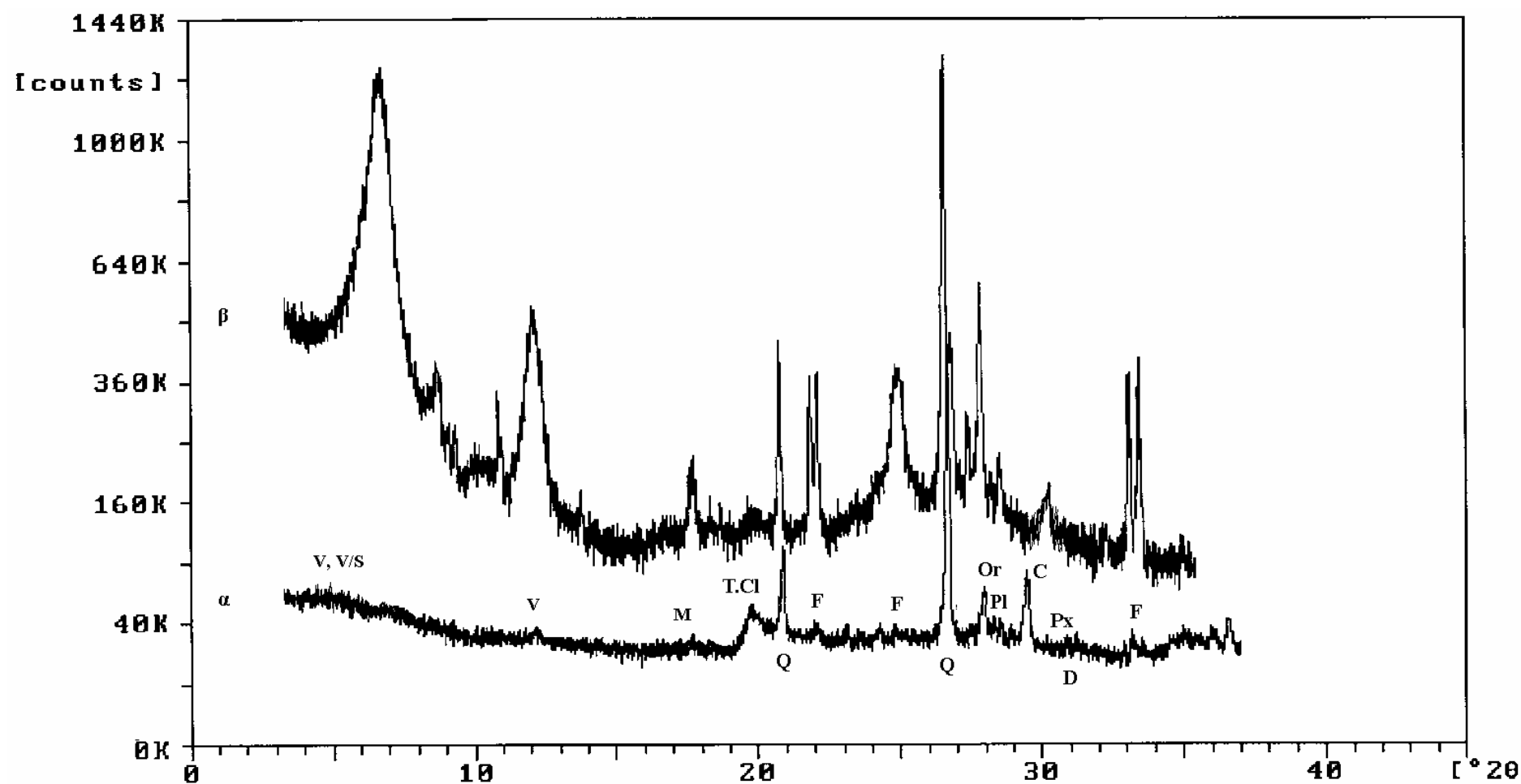
Σχ. 4α. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από τυχαία (α) και παράλληλα προσανατολισμένο παρασκεύασμα (β) δείγματος M4. V = βερμικουλίτης, M = μοσχοβίτης, T.Cl = σύνολο αργιλικών, Q = χαλαζίας, F = άστριοι, Pl = πλαγιόκλαστα, Or = ορθόκλαστο.



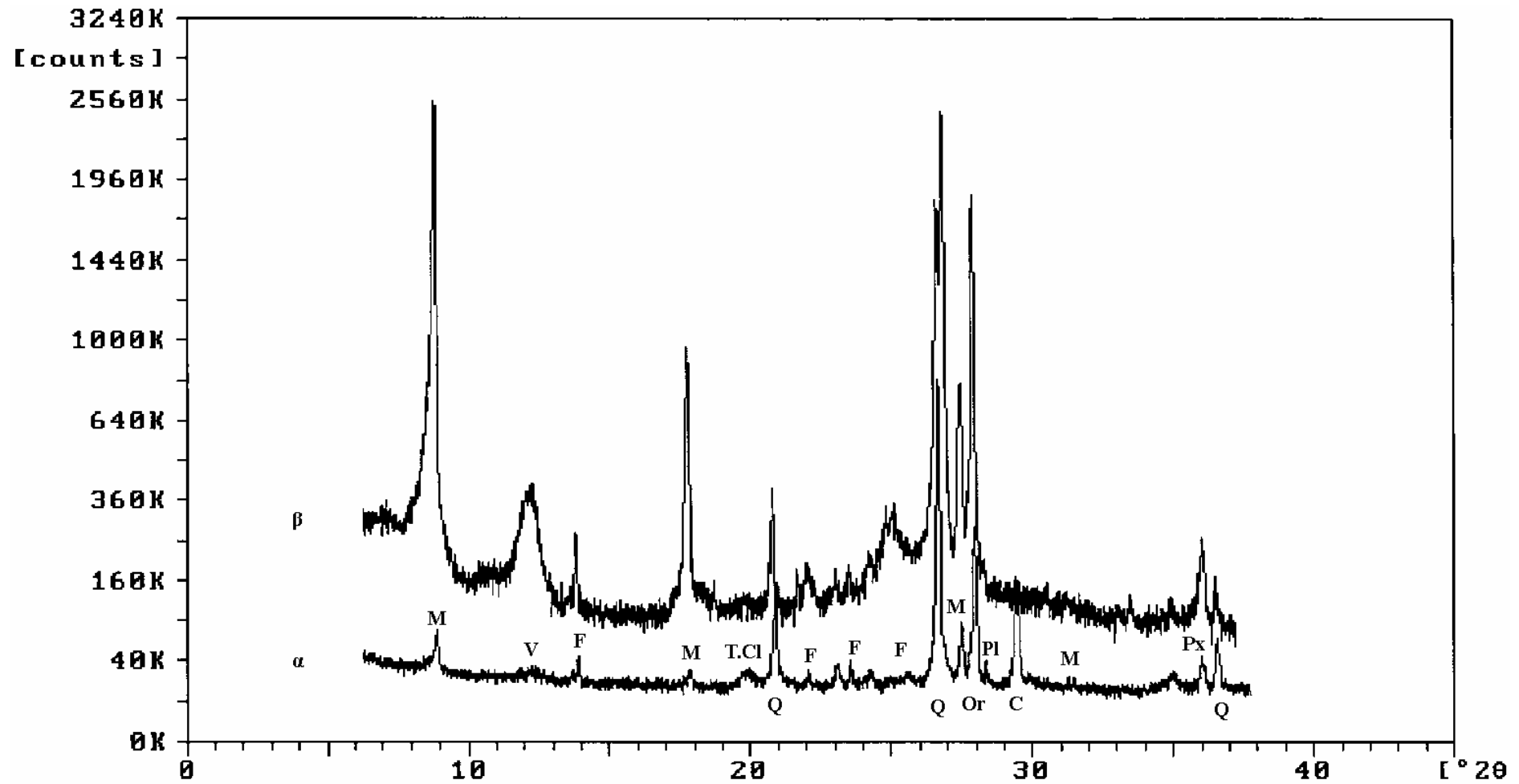
Σχ. 5α. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από τυχαία (α) και παράλληλα προσανατολισμένο παρασκεύασμα (β) δείγματος M5. V = βερμικουλίτης, M = μοσχοβίτης, T.Cl = σύνολο αργιλικών, Q = χαλαζίας, F = άστριοι, Pl = πλαγιόκλαστα, Or = ορθόκλαστο, C = ασβεστίτης, D = δολομίτης, Am = αμφίβολοι, Px = πυρόξενοι.



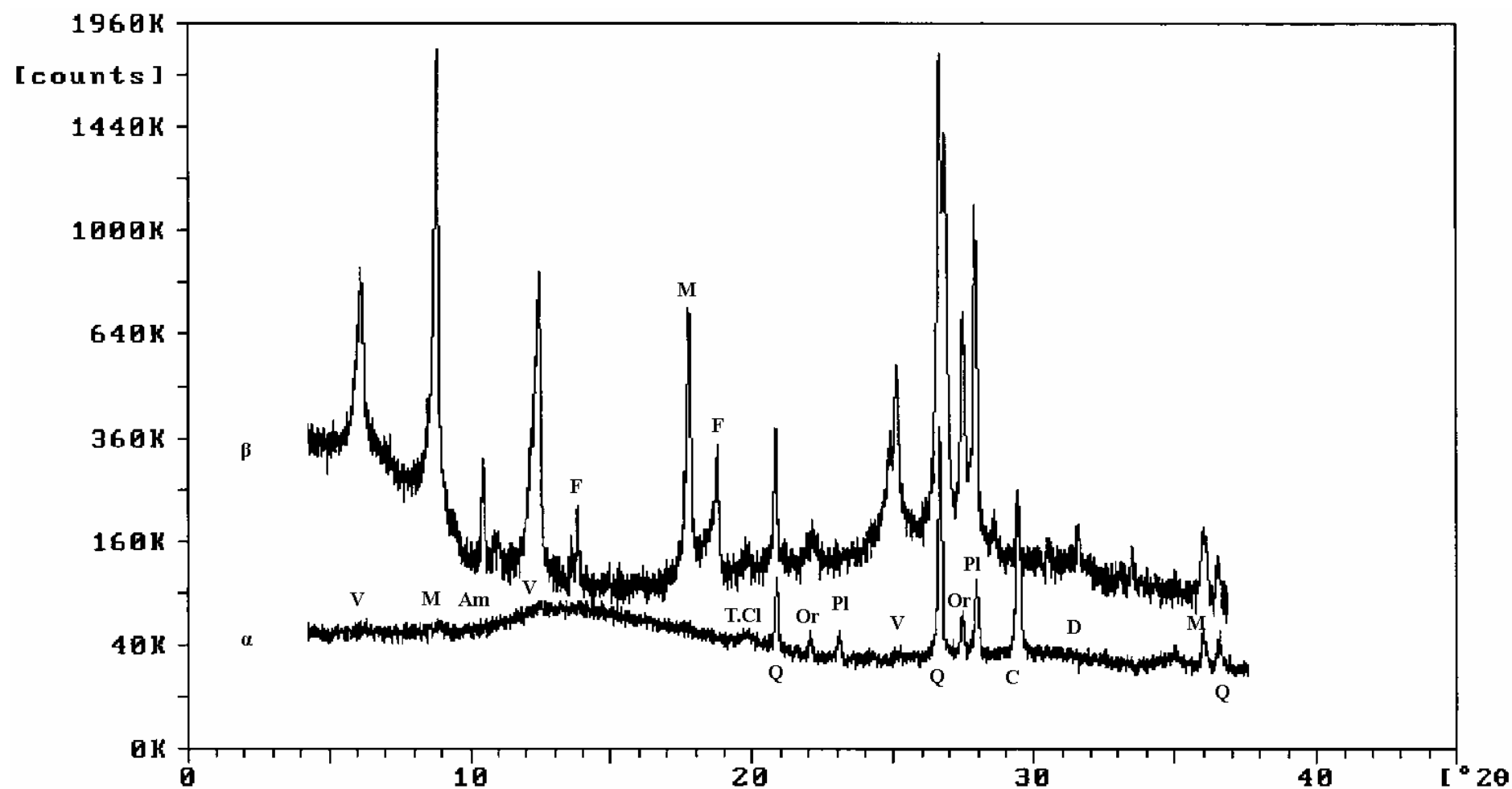
Σχ. 6α. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από τυχαία (α) και παράλληλα προσανατολισμένο παρασκεύασμα (β) δείγματος M6. V = βερμικουλίτης, T.Cl = σύνολο αργιλικών, Q = χαλαζίας, M = μοσχοβίτης, F = άστριοι, Pl = πλαγιόκλαστα, Or = ορθόκλαστο, C = ασβεστίτης, D = δολομίτης, Px = πυρόξενοι.



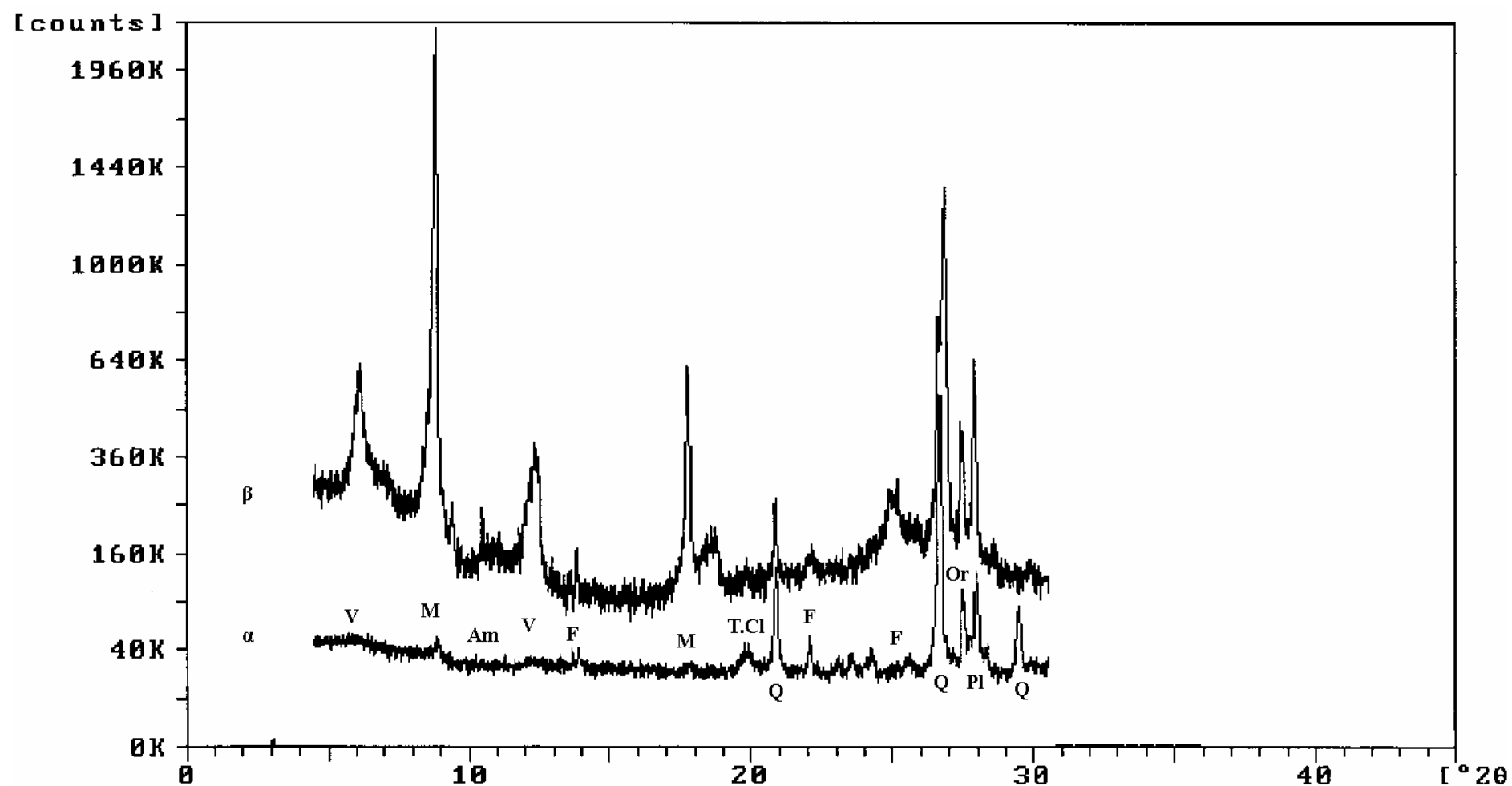
Σχ. 7α. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από τυχαία (α) και παράλληλα προσανατολισμένο παρασκεύασμα (β) δείγματος M7. V = βερμικουλίτης, V/S = βερμικουλίτης/σμεκτίτης, M = μοσχοβίτης, T.Cl = σύνολο αργιλικών, Q = χαλαζίας, F = άστριοι, Pl = πλαγιόκλαστα, Or = ορθόκλαστο, C = ασβεστίτης, Px = πυρόξενοι.



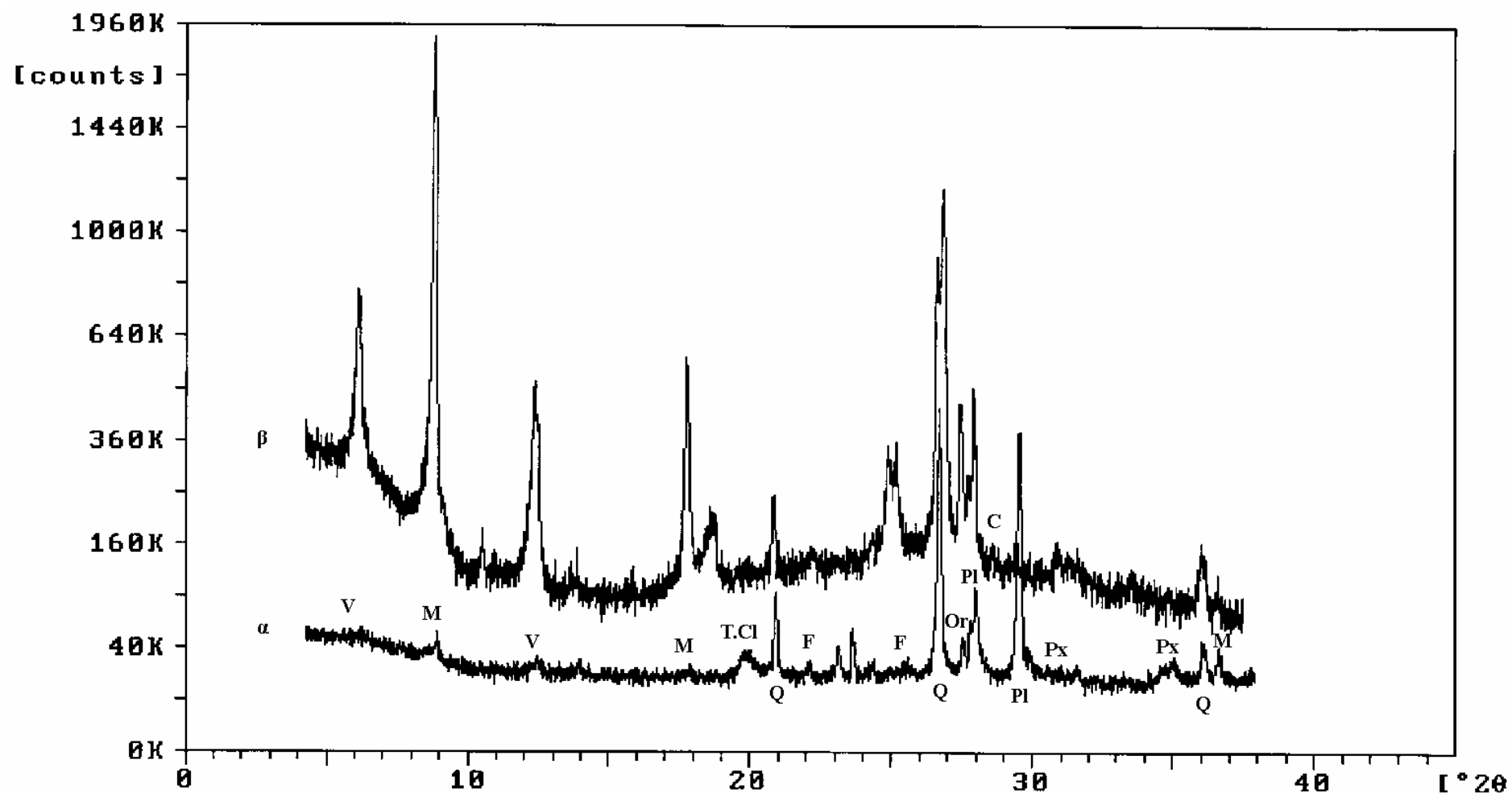
Σχ. 8α. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από τυχαία (α) και παράλληλα προσανατολισμένο παρασκεύασμα (β) δείγματος M8. V = βερμικουλίτης, M = μοσχοβίτης, T.Cl = σύνολο αργιλικών, Q = χαλαζίας, F = άστριοι, Pl = πλαγιόκλαστα, Or = ορθόκλαστο, C = ασβεστίτης, D = δολομίτης, Px = πυρόξενοι.



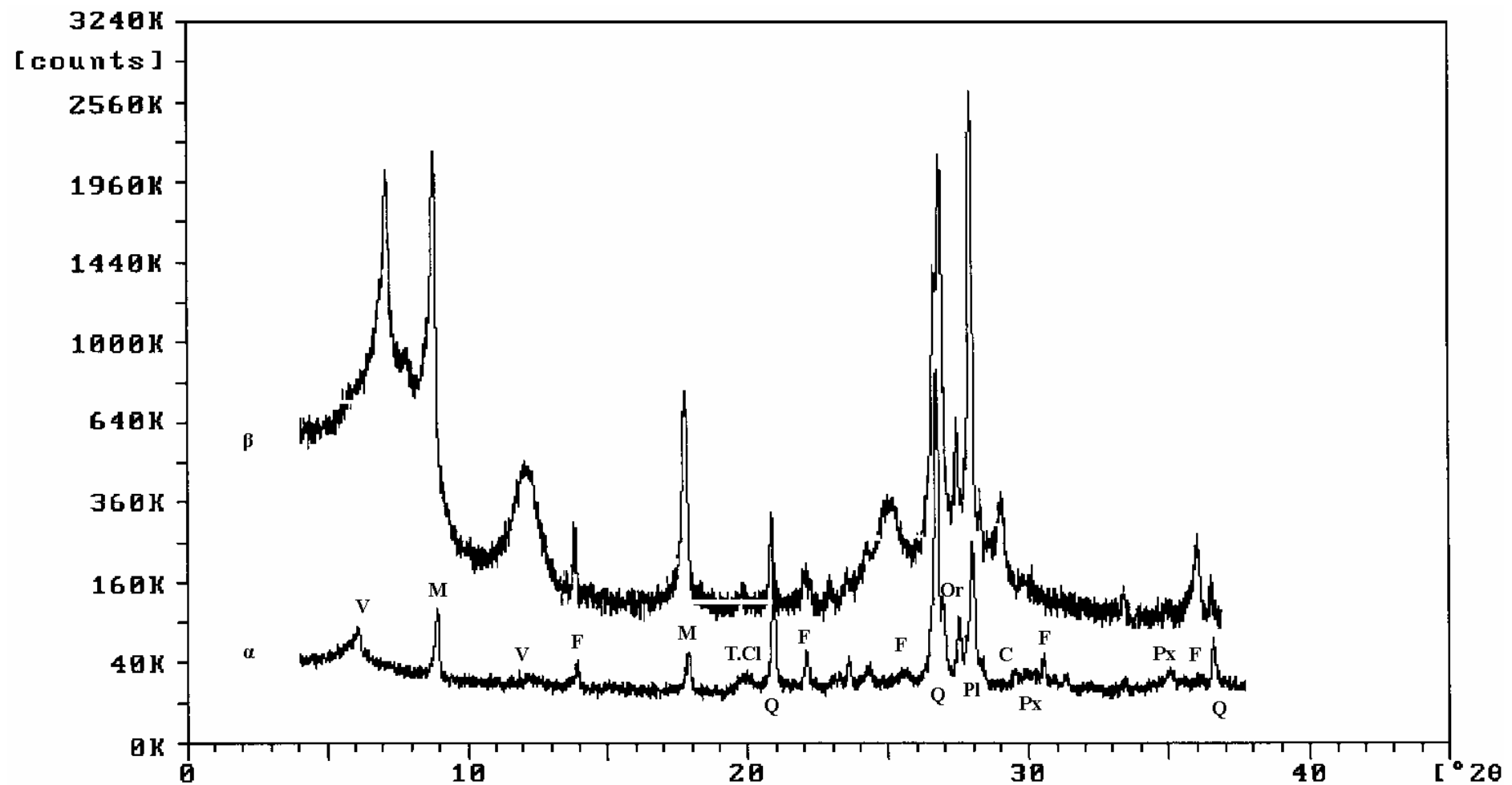
Σχ. 9α. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από τυχαία (α) και παράλληλα προσανατολισμένο παρασκεύασμα (β) δείγματος M9. V = βερμικουλίτης, M = μοσχοβίτης, T.Cl = σύνολο αργιλικών, Q = χαλαζίας, F = άστριοι, Pl = πλαγιόκλαστα, Or = ορθόκλαστο, C = ασβεστίτης, D = δολομίτης, Am = αμφίβολοι.



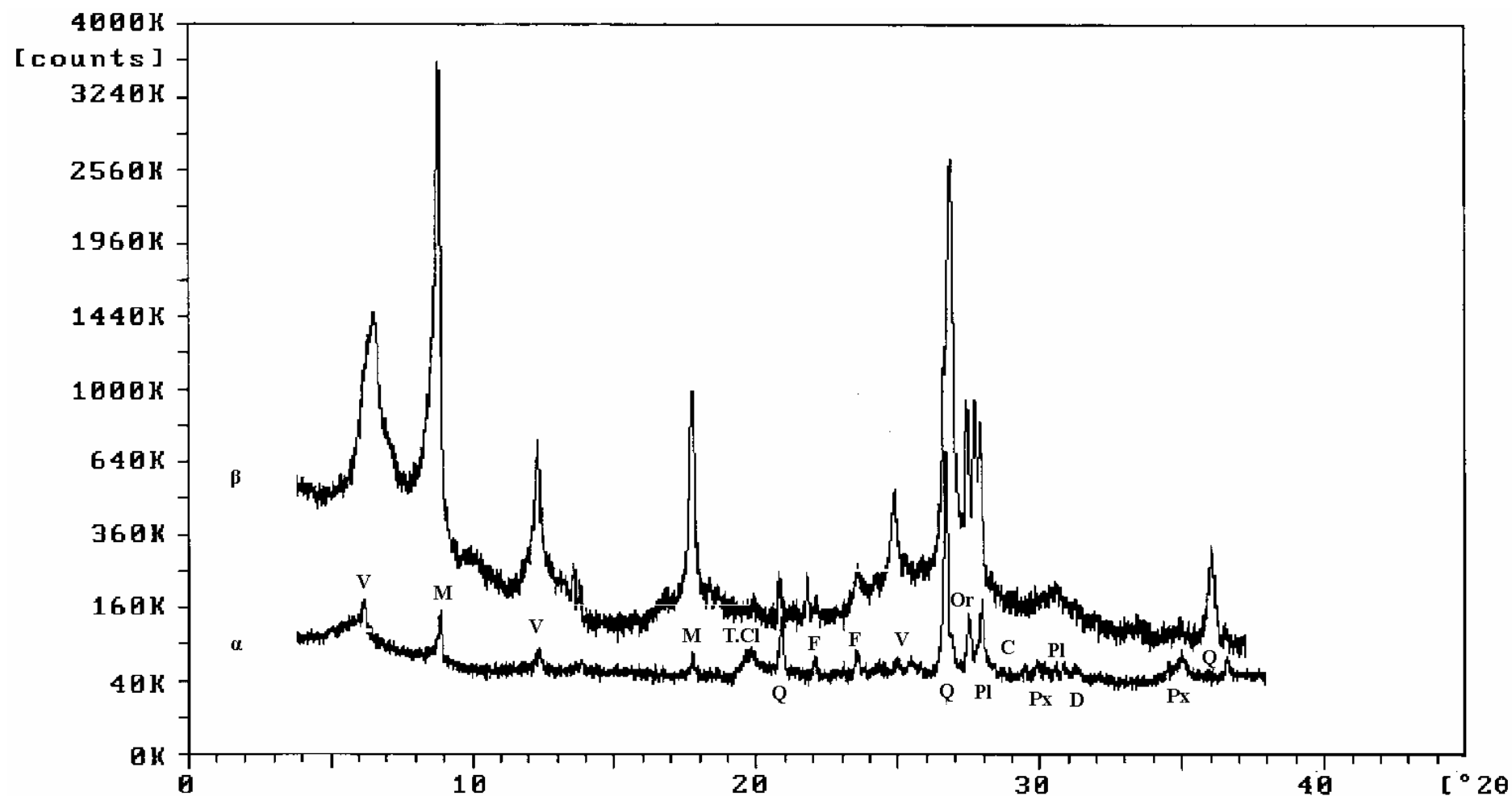
Σχ. 10α. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από τυχαία (α) και παράλληλα προσανατολισμένο παρασκεύασμα (β) δείγματος M10. V = βερμικουλίτης, M = μοσχοβίτης, T.Cl = σύνολο αργιλικών, Q = χαλαζίας, F = άστριοι, Pl = πλαγιόκλαστα, Or = ορθόκλαστο, C = ασβεστίτης, D = δολομίτης, Am = αμφίβολοι, Px = πυρόξενοι.



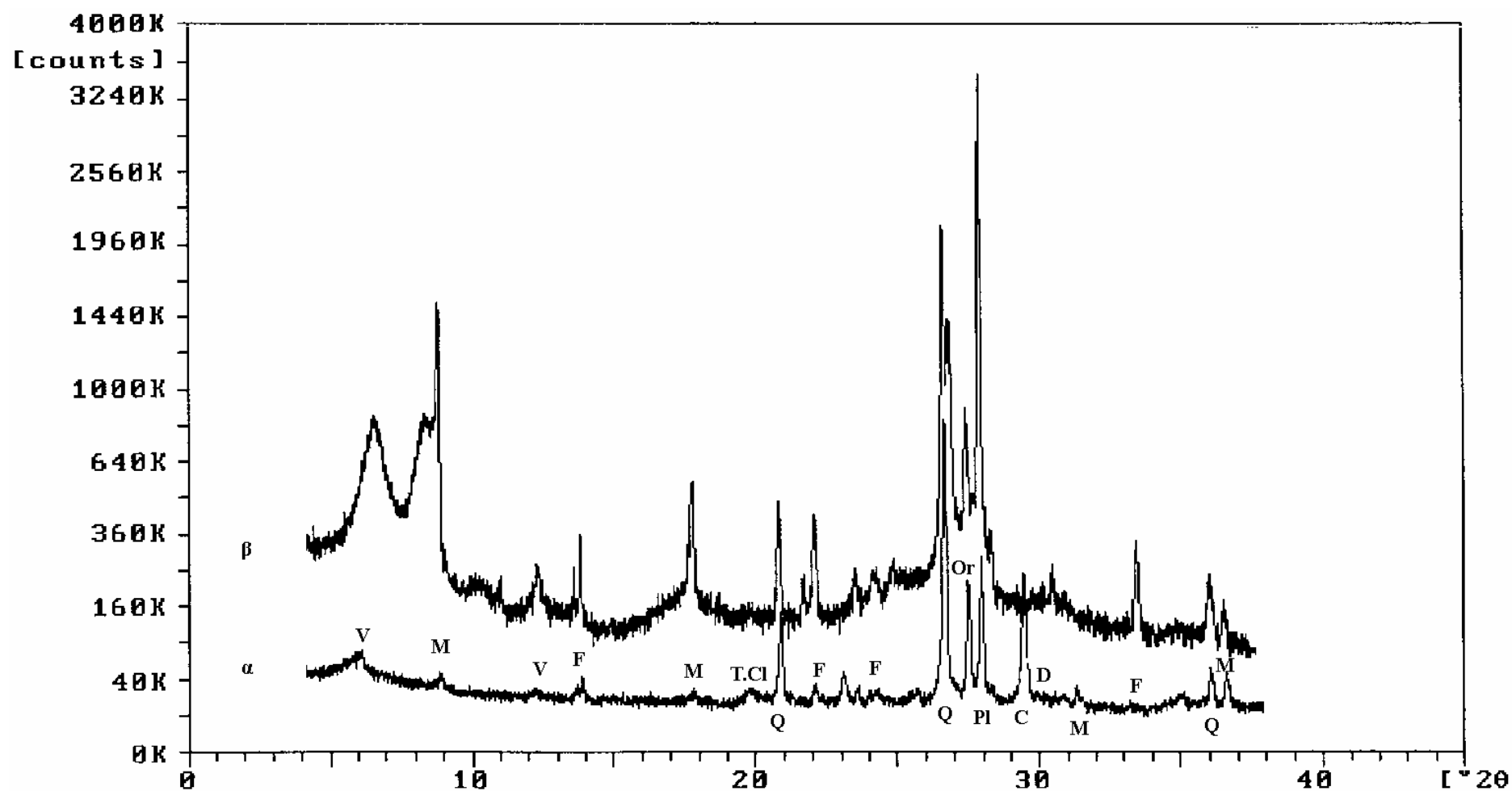
Σχ. 11α. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από τυχαία (α) και παράλληλα προσανατολισμένο παρασκεύασμα (β) δείγματος M11. V = βερμικουλίτης, M = μοσχοβίτης, T.Cl = σύνολο αργιλικών, Q = χαλαζίας, F = άστριοι, Pl = πλαγιόκλαστα, Or = ορθόκλαστο, C = ασβεστίτης, D = δολομίτης, Px = πυρόξενοι.



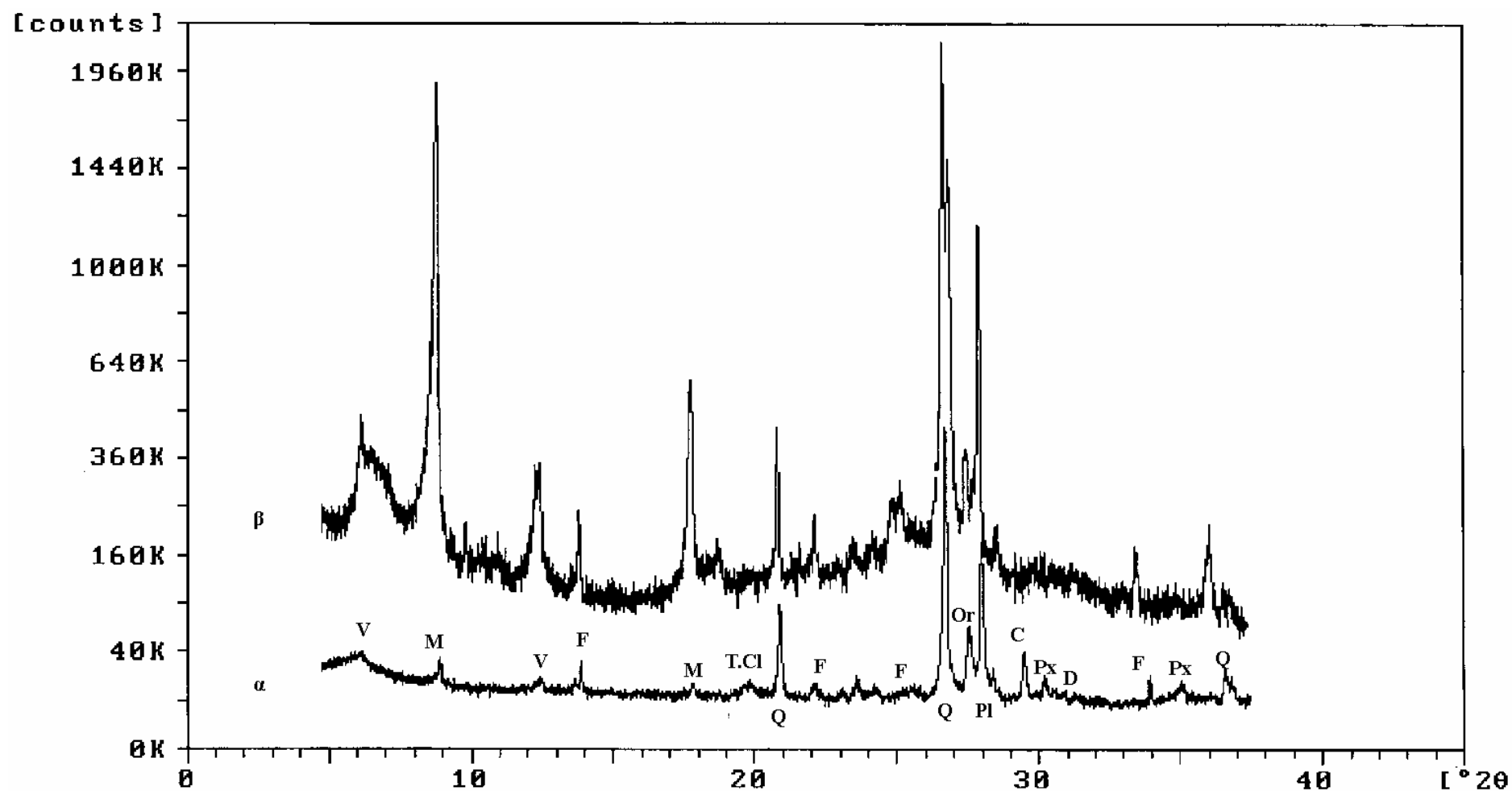
Σχ. 12α. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από τυχαία (α) και παράλληλα προσανατολισμένο παρασκεύασμα (β) δείγματος M12. V = βερμικουλίτης, M = μοσχοβίτης, T.Cl = σύνολο αργιλικών, Q = χαλαζίας, F = άστριοι, Pl = πλαγιόκλαστα, Or = ορθόκλαστο, C = ασβεστίτης, D = δολομίτης, Px = πυρόξενοι.



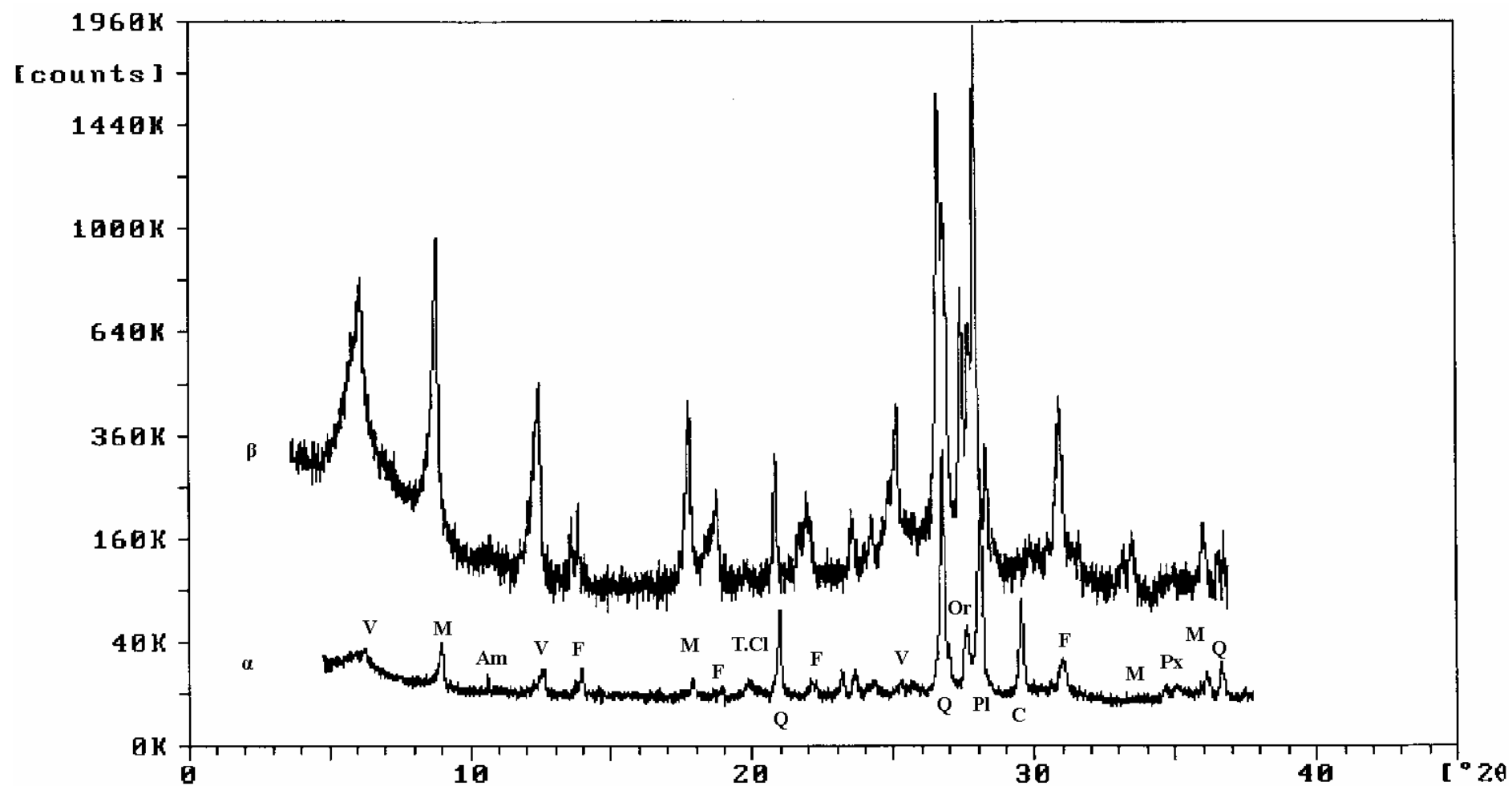
Σχ. 13α. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από τυχαία (α) και παράλληλα προσανατολισμένο παρασκεύασμα (β) δείγματος M13. V = βερμικουλίτης, M = μοσχοβίτης, T.Cl = σύνολο αργιλικών, Q = χαλαζίας, F = άστριοι, Pl = πλαγιόκλαστα, Or = ορθόκλαστο, C = ασβεστίτης, D = δολομίτης, Px = πυρόξενοι.



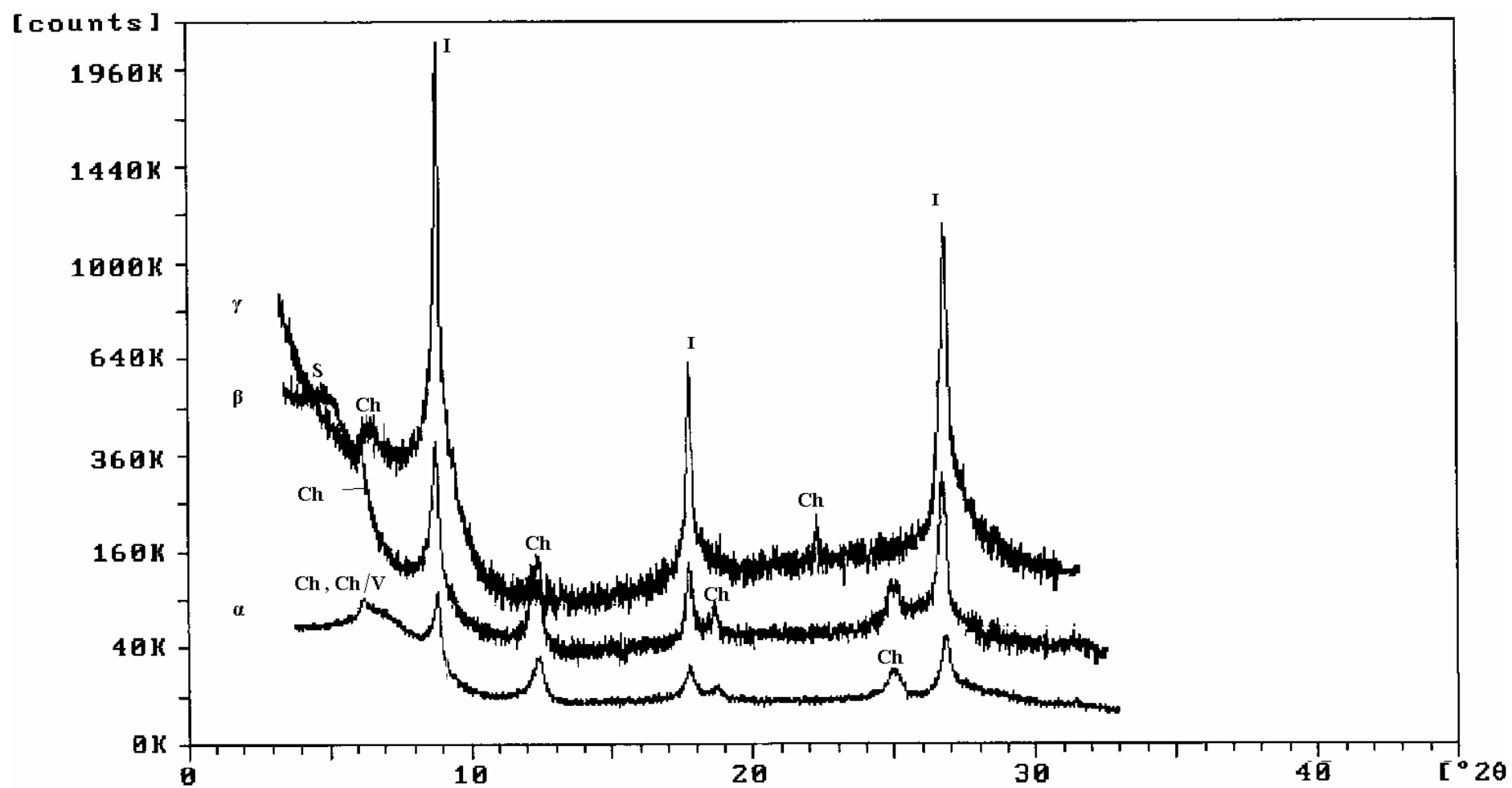
Σχ. 14α. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από τυχαία (α) και παράλληλα προσανατολισμένο παρασκεύασμα (β) δείγματος M14. V = βερμικουλίτης, M = μοσχοβίτης, T.Cl = σύνολο αργιλικών, Q = χαλαζίας, F = άστριοι, Pl = πλαγιόκλαστα, Or = ορθόκλαστο, C = ασβεστίτης, D = δολομίτης.



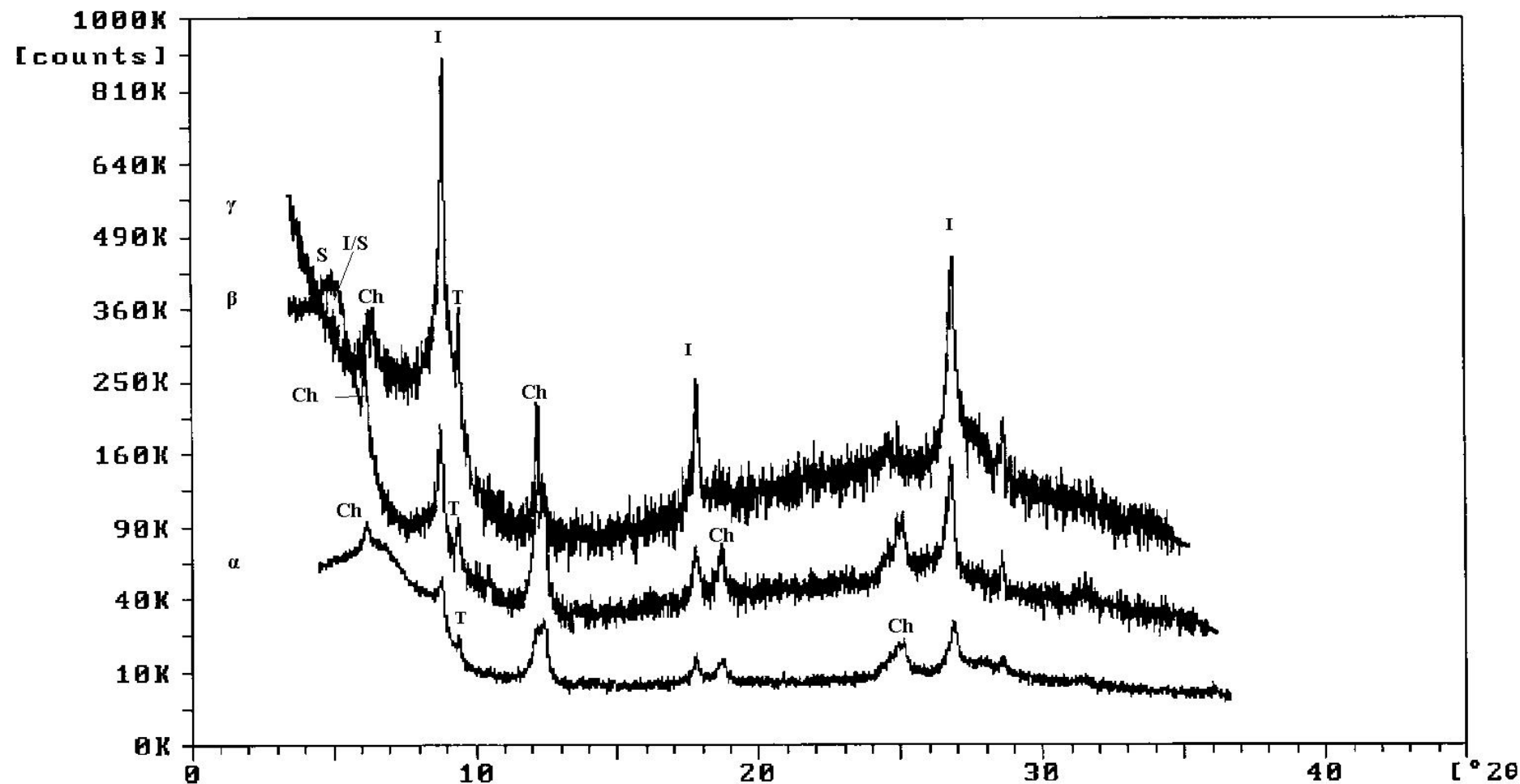
Σχ. 15α. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από τυχαία (α) και παράλληλα προσανατολισμένο παρασκεύασμα (β) δείγματος M15. V = βερμικουλίτης, M = μοσχοβίτης, T.Cl = σύνολο αργιλικών, Q = χαλαζίας, F = άστριοι, Pl = πλαγιόκλαστα, Or = ορθόκλαστο, C = ασβεστίτης, D = δολομίτης, Px = πυρόξενοι.



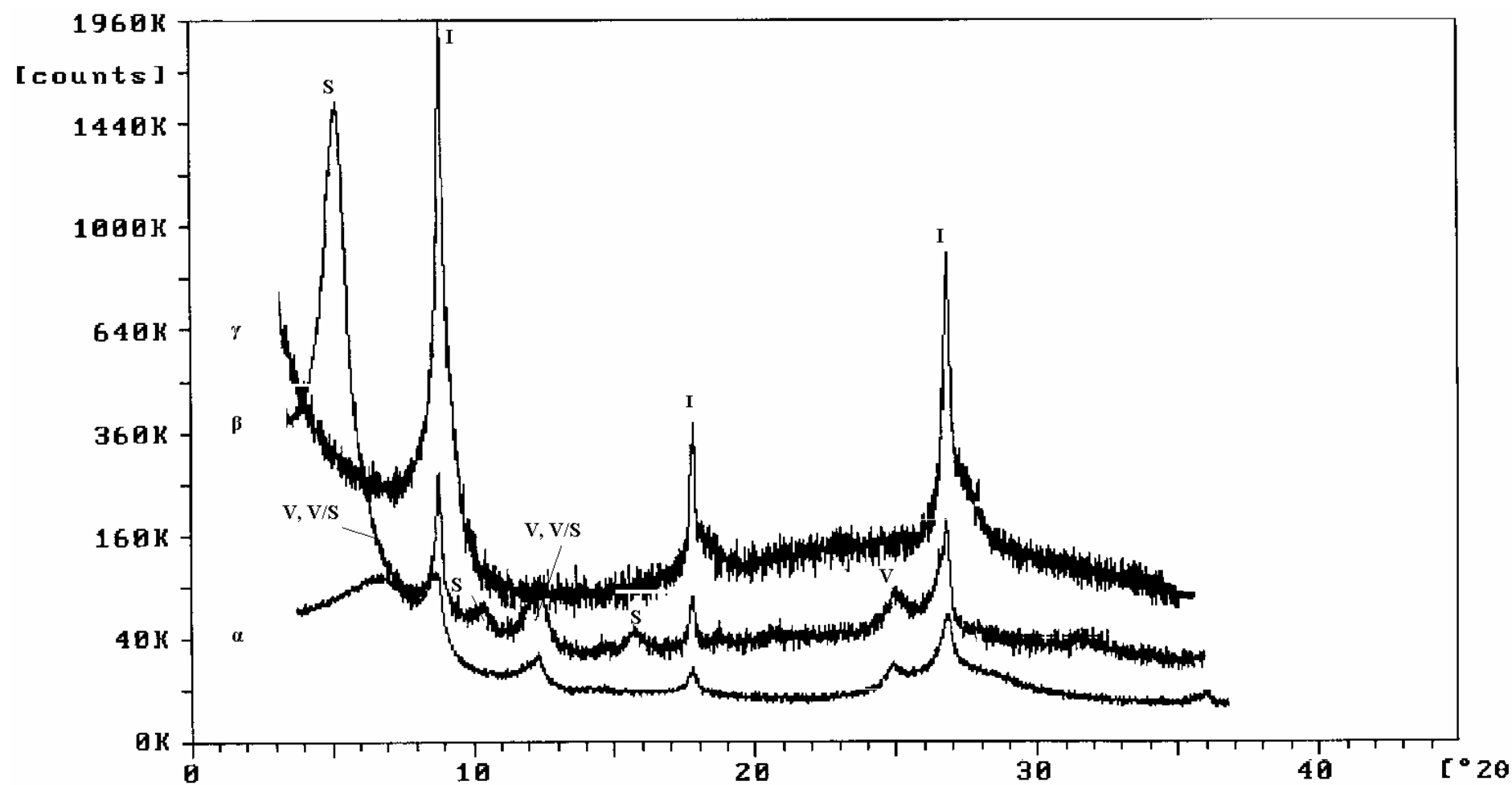
Σχ. 16α. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από τυχαία (α) και παράλληλα προσανατολισμένο παρασκεύασμα (β) δείγματος M16. V = βερμικουλίτης, M = μοσχοβίτης, T.Cl = σύνολο αργιλικών, Q = χαλαζίας, F = άστριοι, Pl = πλαγιόκλαστα, Or = ορθόκλαστο, C = ασβεστίτης, Am = αμφίβολοι, Px = πυρόξενοι.



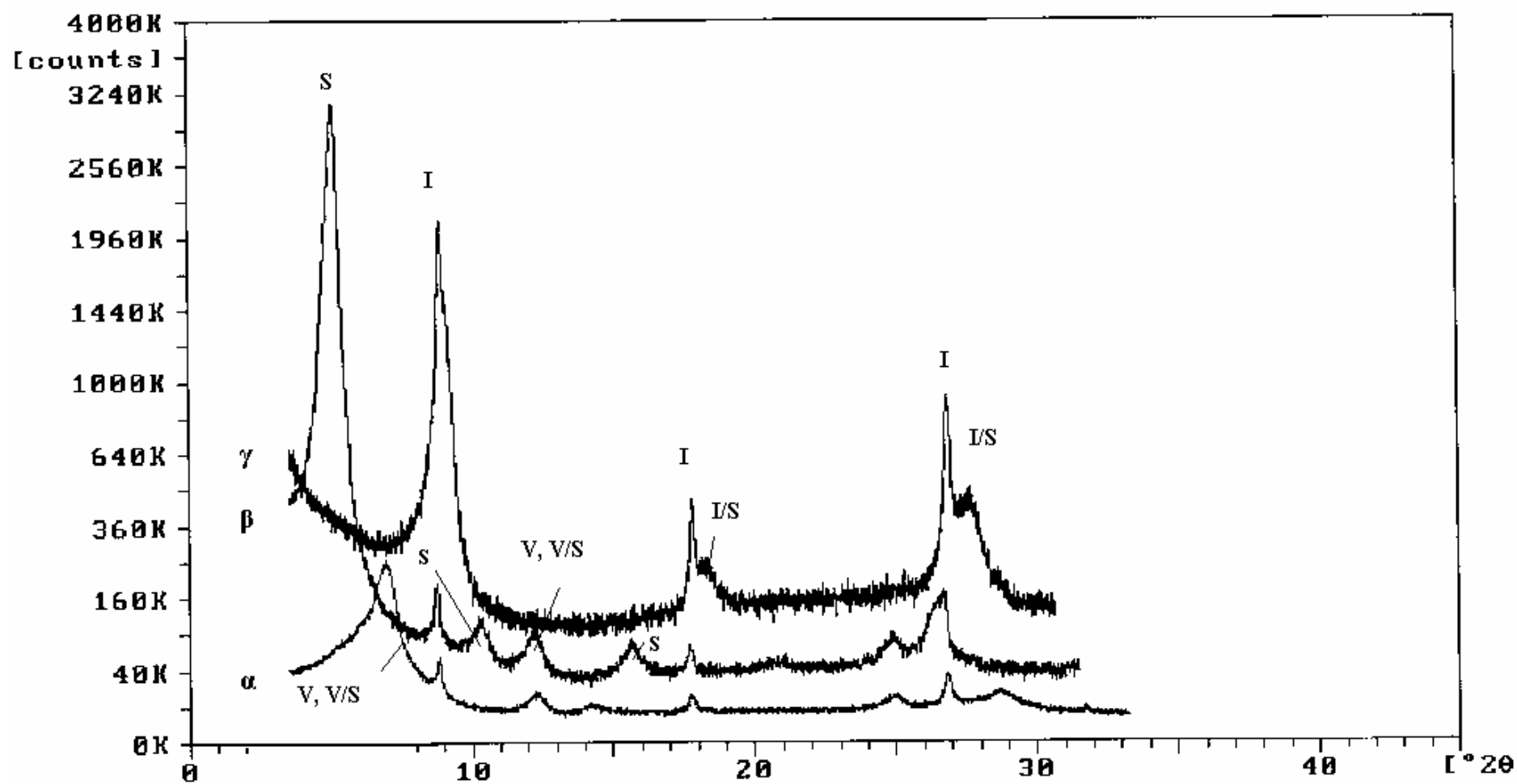
Σχ. 1β. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος <2 μm από παράλληλα προσανατολισμένο (α), διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (β) και πυρωμένο σε 550° C (γ) παρασκεύασμα δείγματος M1. Ch = χλωρίτης, Ch/V = χλωρίτης/βερμικουλίτης, I = ιλλίτης, S = σμεκτίτης.



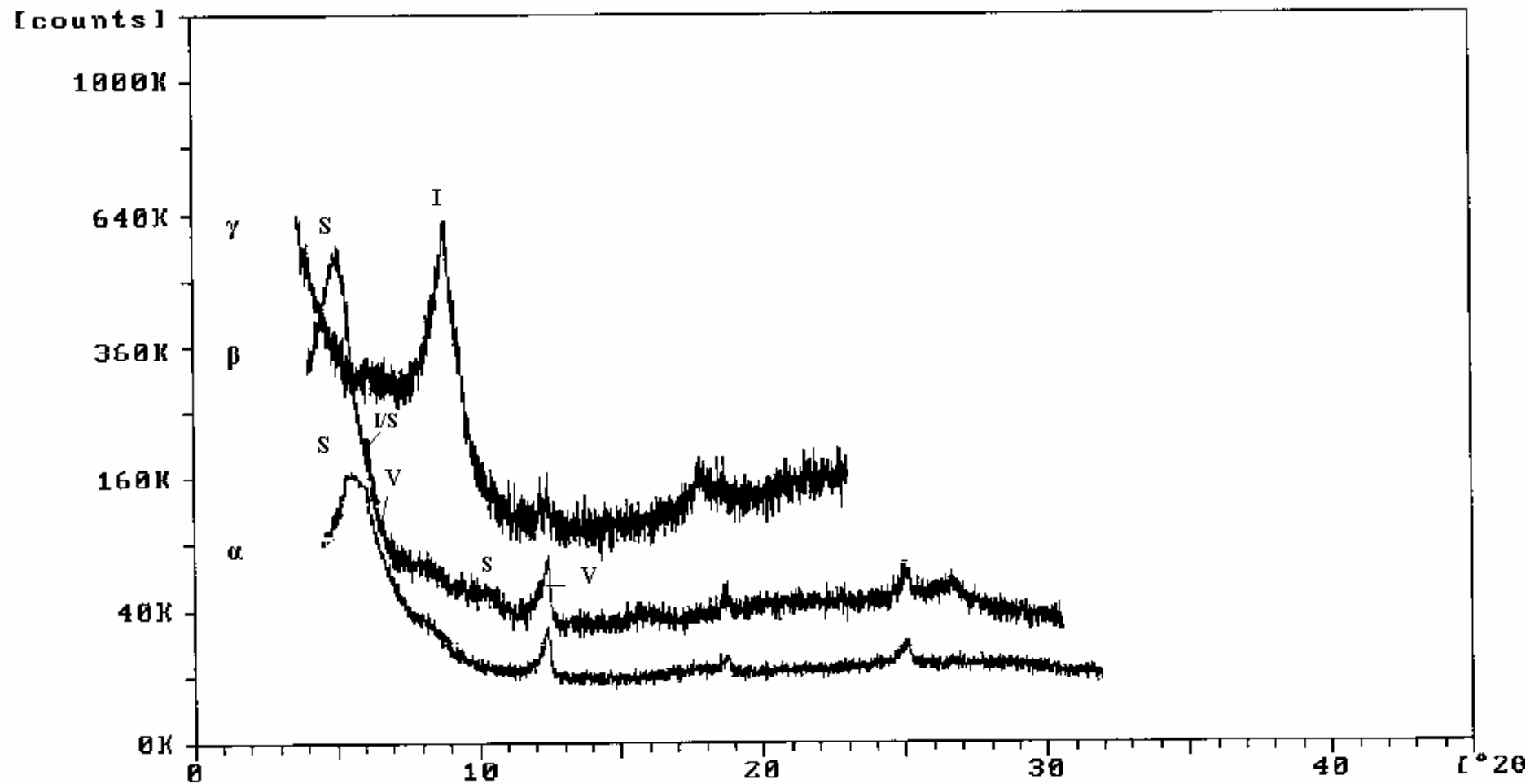
Σχ. 2β. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος <2 μm από παράλληλα προσανατολισμένο (α), διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (β) και πυρωμένο σε 550° C (γ) παρασκεύασμα δείγματος M2. Ch = κλωρίτης, I/S = ιλλίτης/σμεκτίτης, I = ιλλίτης, S = σμεκτίτης, T = τάλκης.



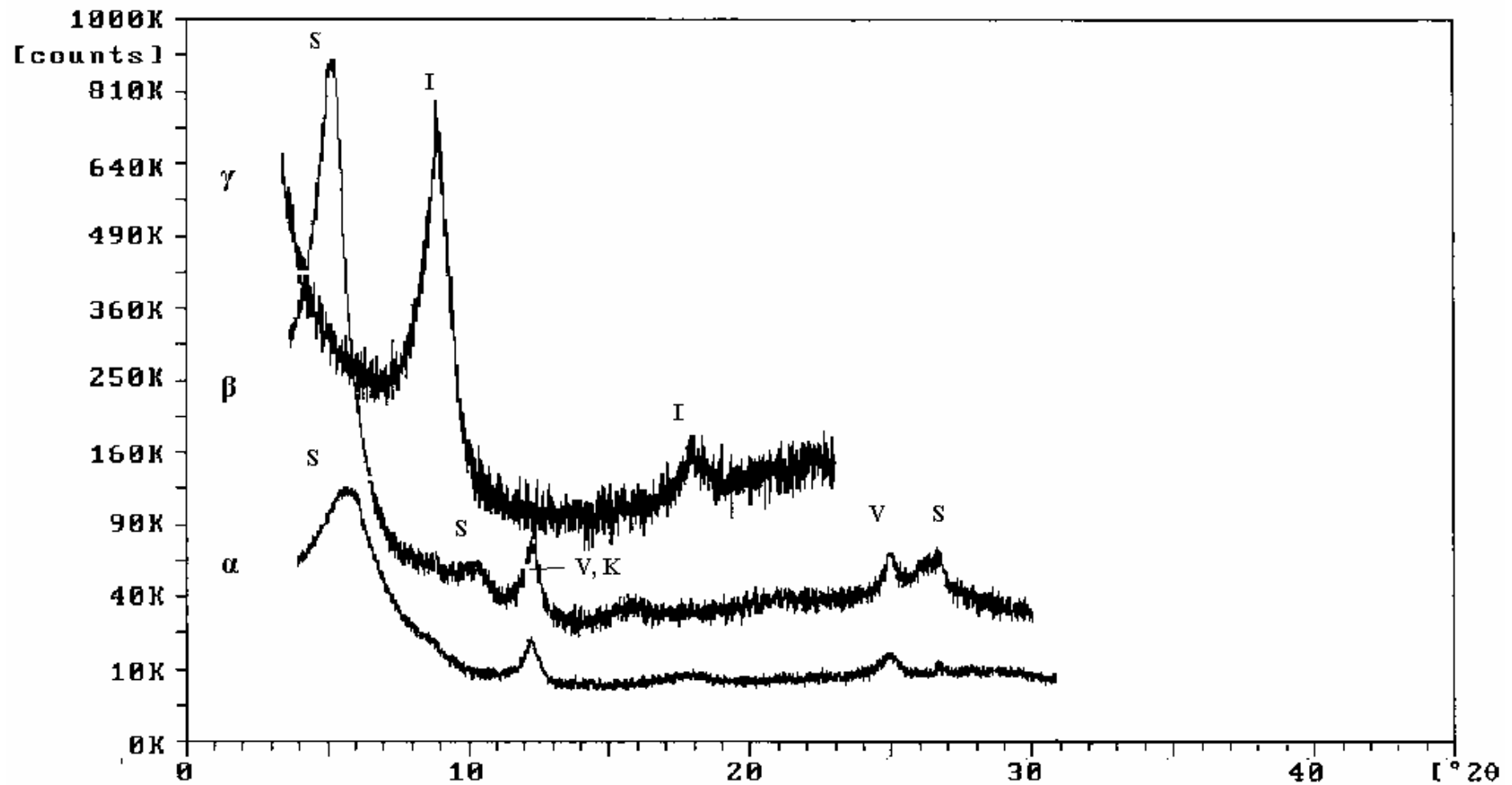
Σχ. 3β. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος $<2 \mu\text{m}$ από παράλληλα προσανατολισμένο (α), διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (β) και πυρωμένο σε 550°C (γ) παρασκεύασμα δείγματος M3. V = βερμικουλίτης, V/S = βερμικουλίτης/σμεκτίτης, I = ιλλίτης, S = σμεκτίτης.



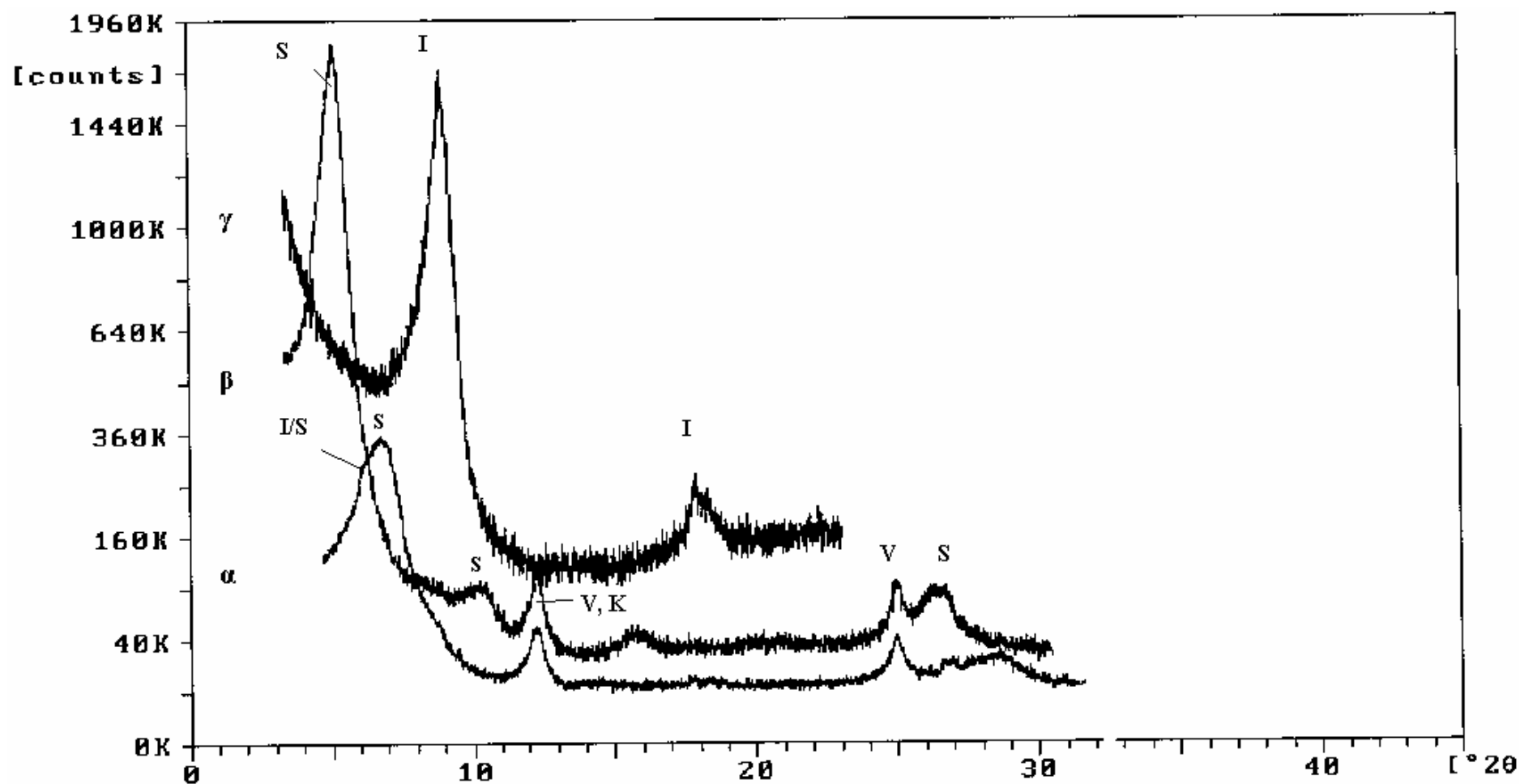
Σχ. 4β. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος $<2 \mu\text{m}$ από παράλληλα προσανατολισμένο (α), διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (β) και πυρωμένο σε 550°C (γ) παρασκεύασμα δείγματος M4. V = βερμικουλίτης, V/S = βερμικουλίνης/σμεκτίτης, I = ιλλίτης, S = σμεκτίτης, I/S = ιλλίτης/σμεκτίτης.



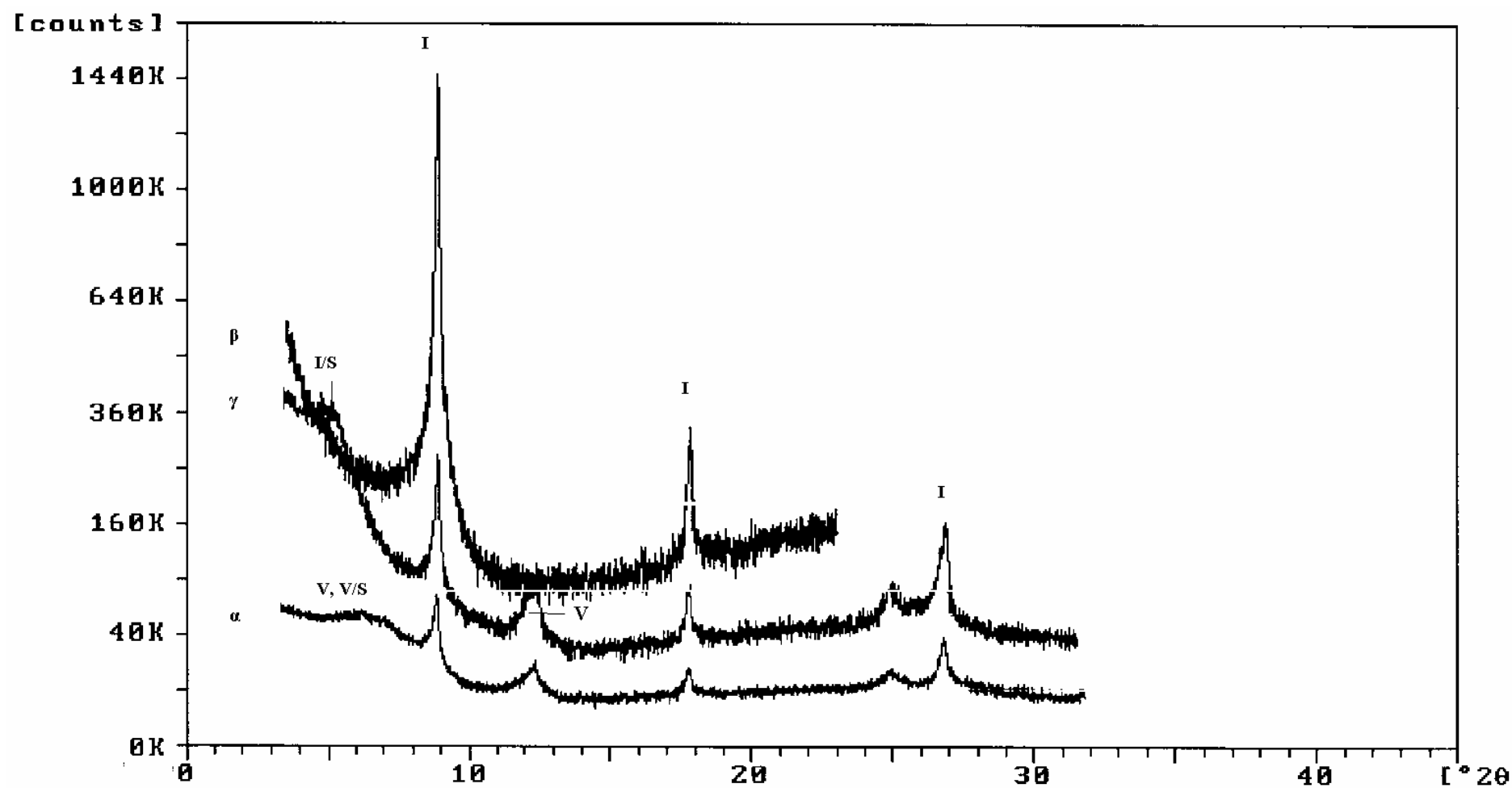
Σχ. 5β. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος $<2 \mu\text{m}$ από παράλληλα προσανατολισμένο (α), διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (β) και πυρωμένο σε 550°C (γ) παρασκεύασμα δείγματος M5. V = βερμικουλίτης, I = ιλλίτης, S = σμεκτίτης, I/S = ιλλίτης/σμεκτίτης.



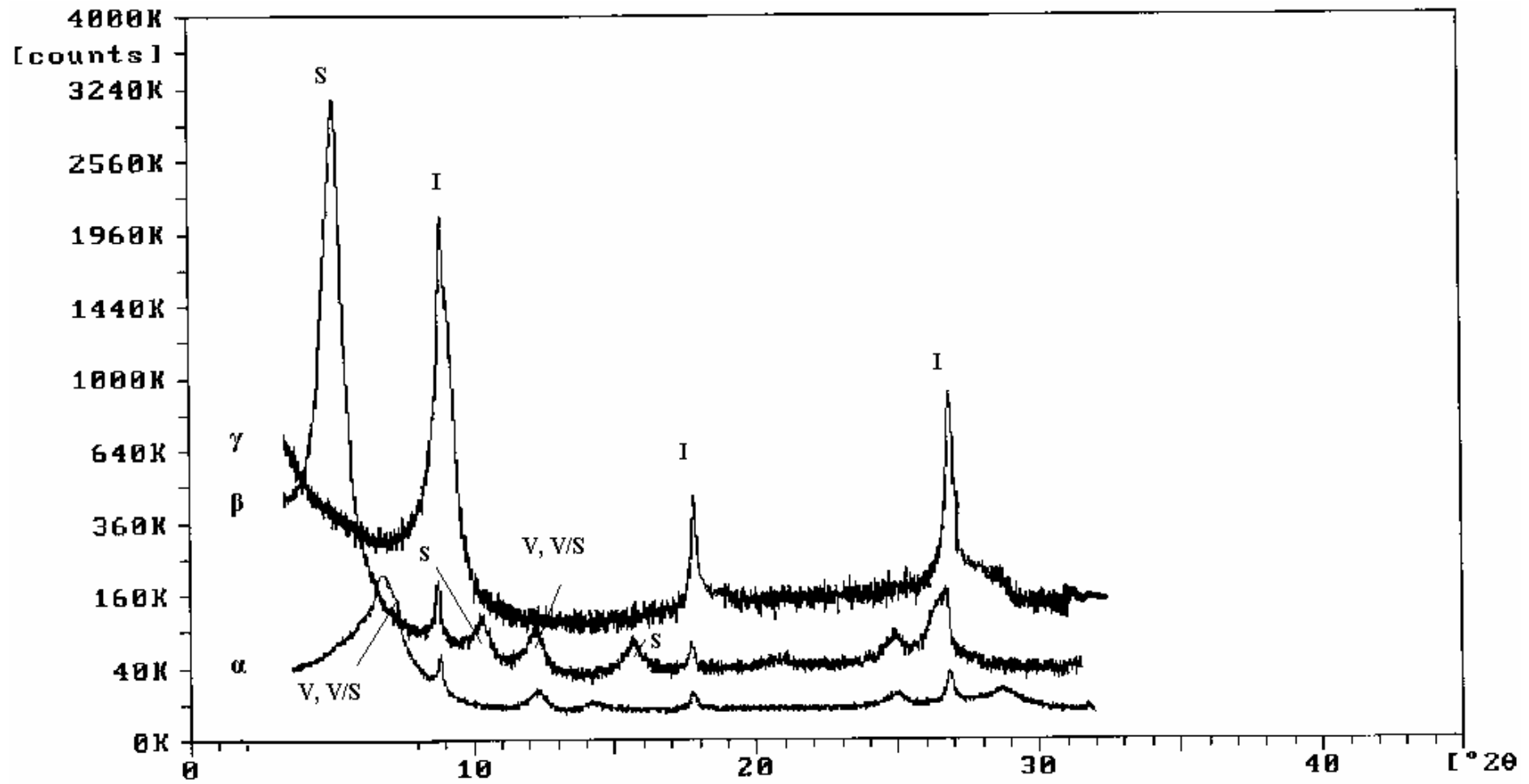
Σχ. 6β. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος $<2 \mu\text{m}$ από παράλληλα προσανατολισμένο (α), διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (β) και πυρωμένο σε 550°C (γ) παρασκεύασμα δείγματος M6. V = βερμικουλίτης, K = καολινίτης, I = ιλλίτης, S = σμεκτίτης.



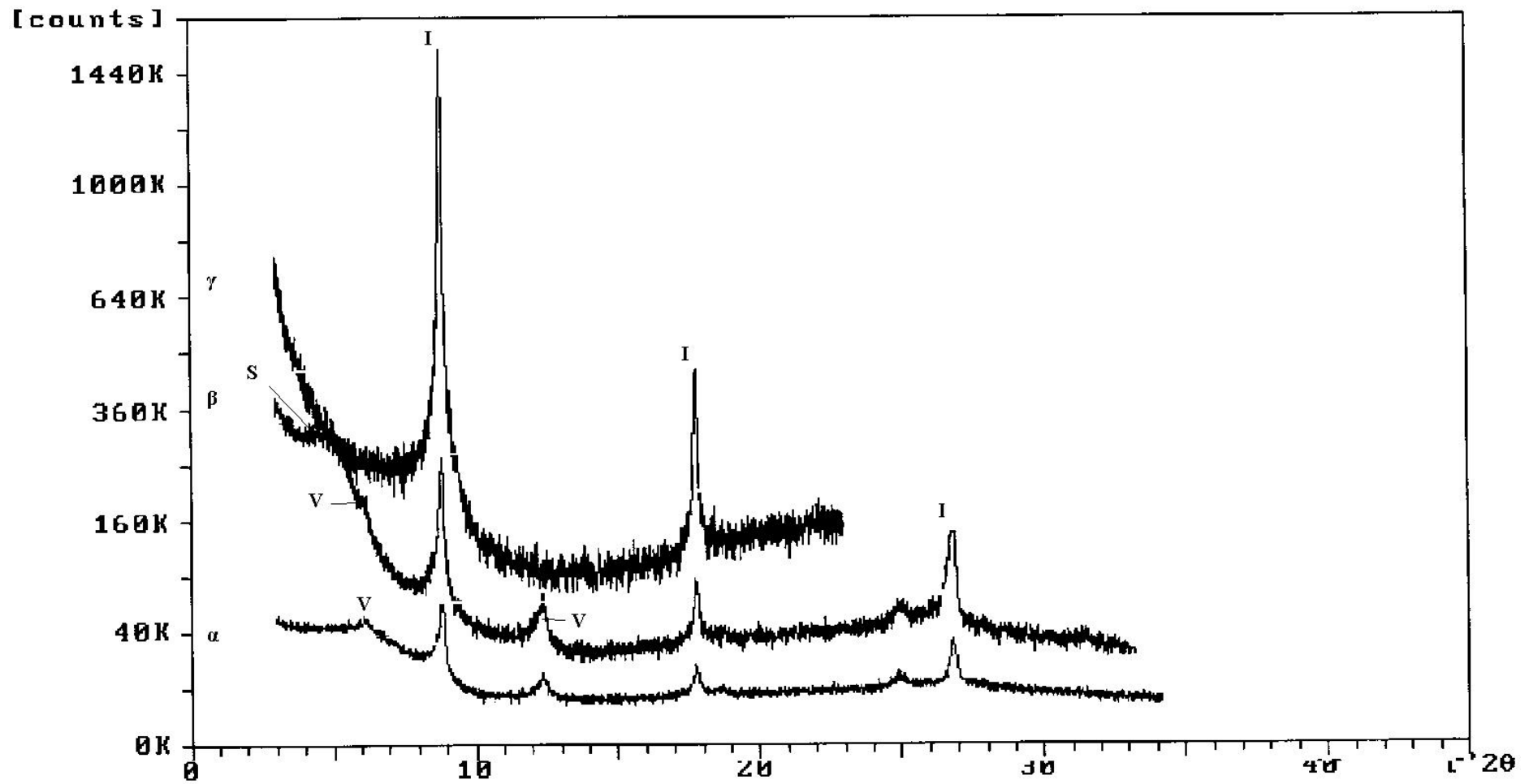
Σχ. 7β. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος <2 μm από παράλληλα προσανατολισμένο (α), διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (β) και πυρωμένο σε 550° C (γ) παρασκεύασμα δείγματος M7. V = βερμικουλίτης, K = καολινίτης, I = ιλλίτης, S = σμεκτίτης, I/S = ιλλίτης/σμεκτίτης.



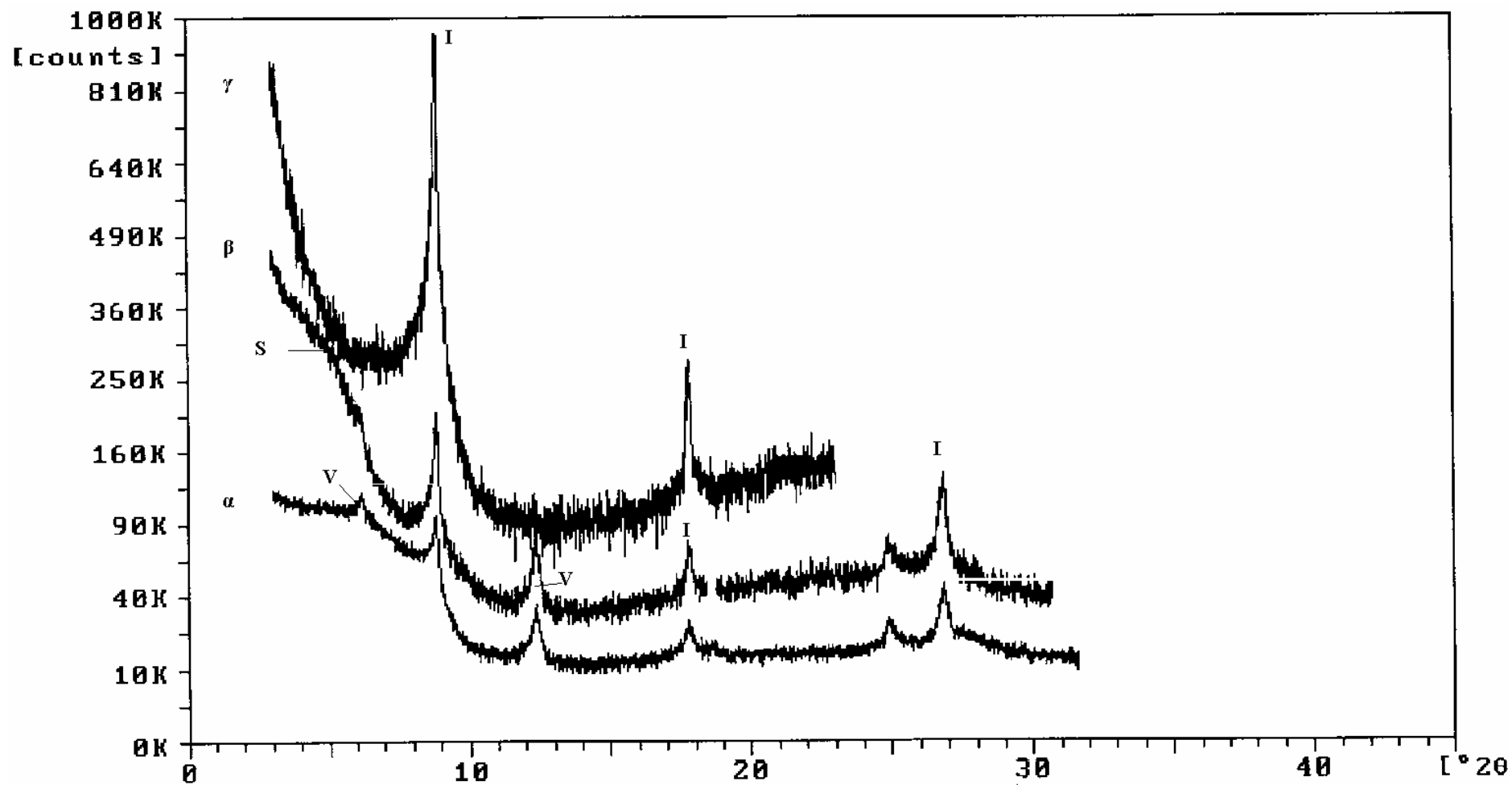
Σχ. 8β. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος $<2 \mu\text{m}$ από παράλληλα προσανατολισμένο (α), διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (β) και πυρωμένο σε 550°C (γ) παρασκεύασμα δείγματος M8. V = βερμικουλίτης, V/S = βερμικουλίτης/σμεκτίτης, I = ιλλίτης, I/S = ιλλίτης/σμεκτίτης.



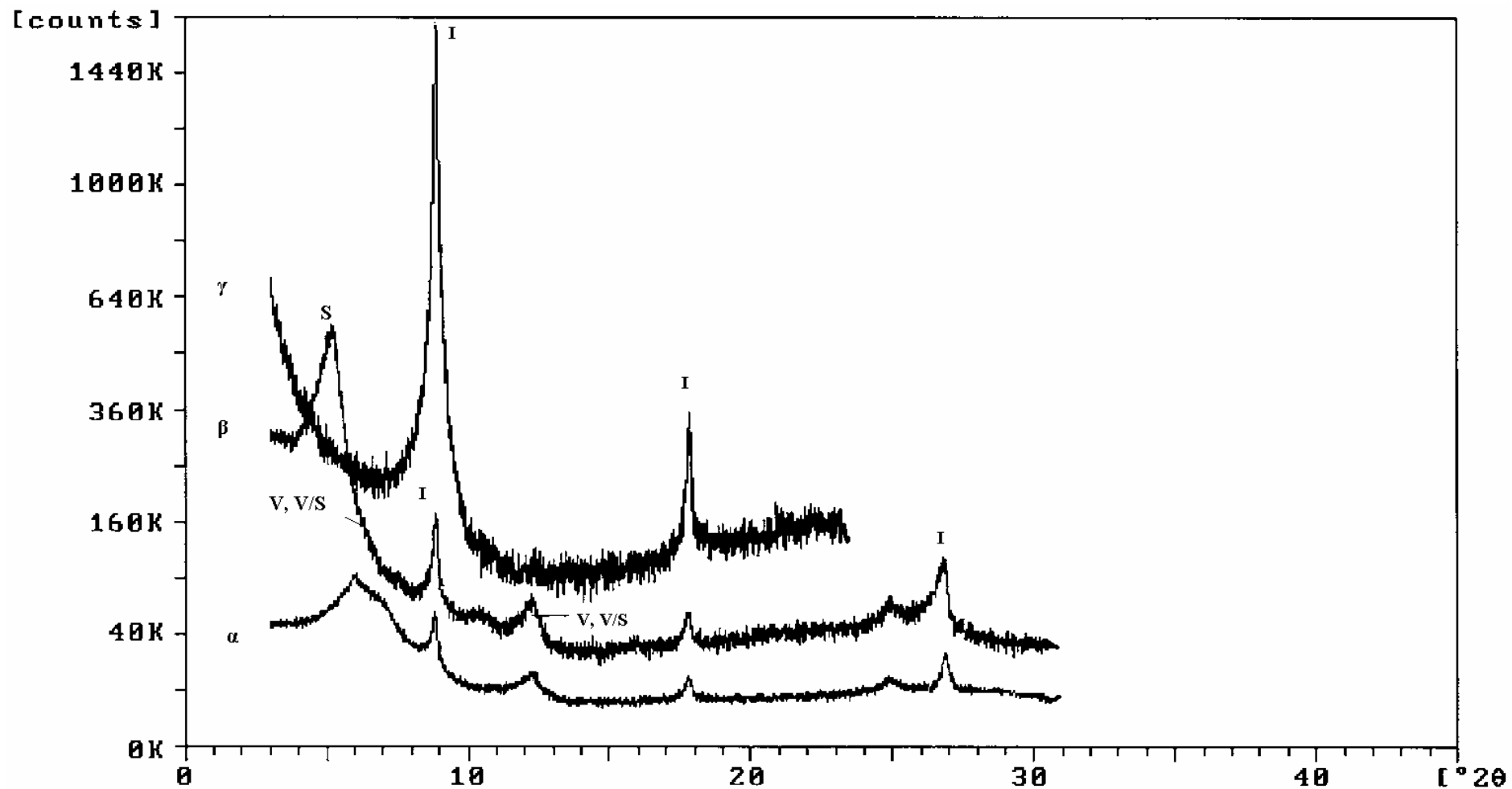
Σχ. 9β. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος $<2 \mu\text{m}$ από παράλληλα προσανατολισμένο (α), διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (β) και πυρωμένο σε 550°C (γ) παρασκεύασμα δείγματος M9. V = βερμικουλίτης, V/S = βερμικουλίτης/σμεκτίτης, I = ιλλίτης, S = σμεκτίτης.



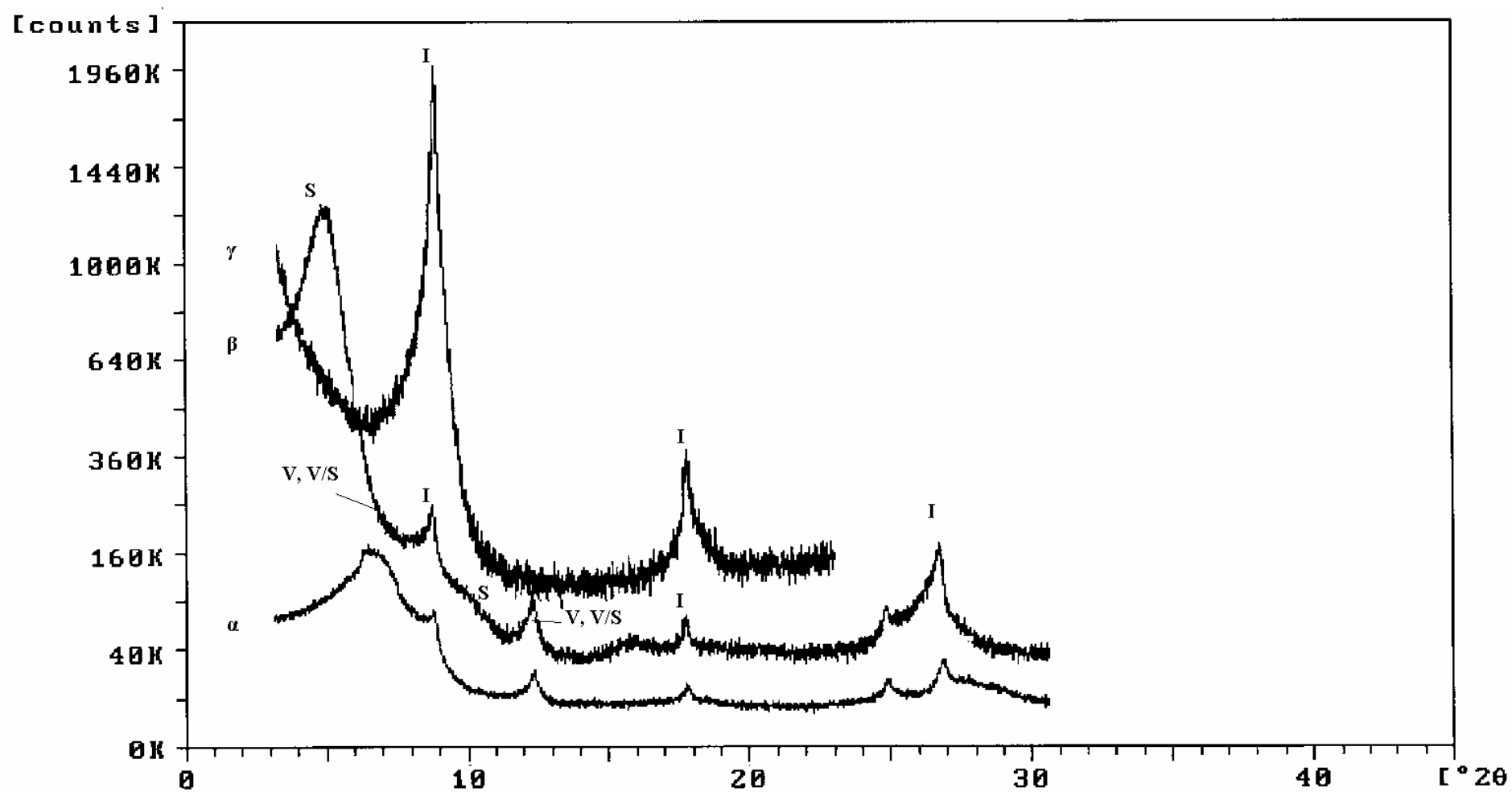
Σχ. 10β. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος <2 μm από παράλληλα προσανατολισμένο (α), διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (β) και πυρωμένο σε 550° C (γ) παρασκεύασμα δείγματος M10. V = βερμικουλίτης, I = ιλλίτης, S = σμεκτίτης.



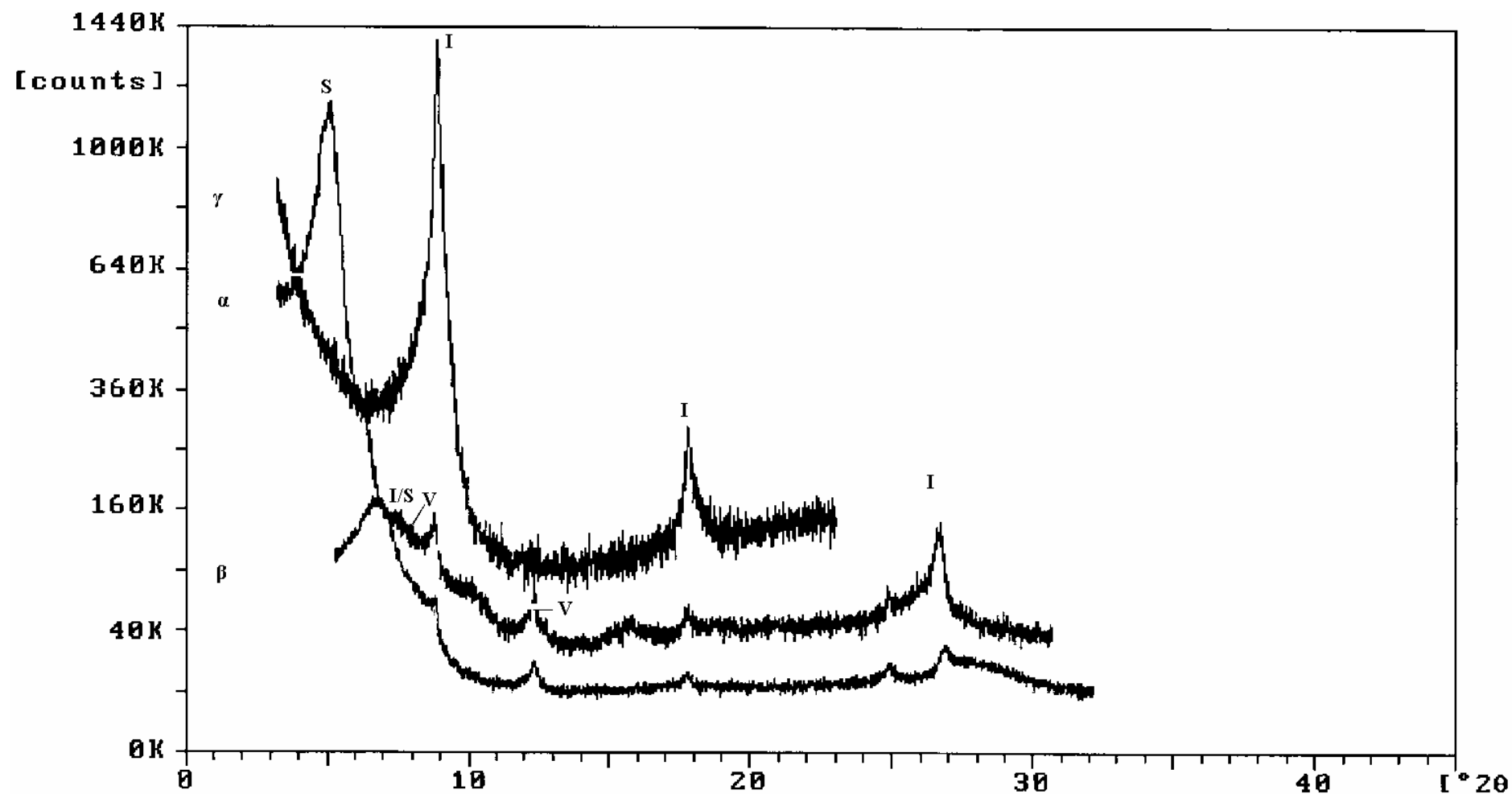
Σχ. 11β. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος $< 2 \mu\text{m}$ από παράλληλα προσανατολισμένο (α), διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (β) και πυρωμένο σε 550°C (γ) παρασκεύασμα δείγματος M11. V = βερμικουλίτης, I = ιλλίτης, S = σμεκτίτης.



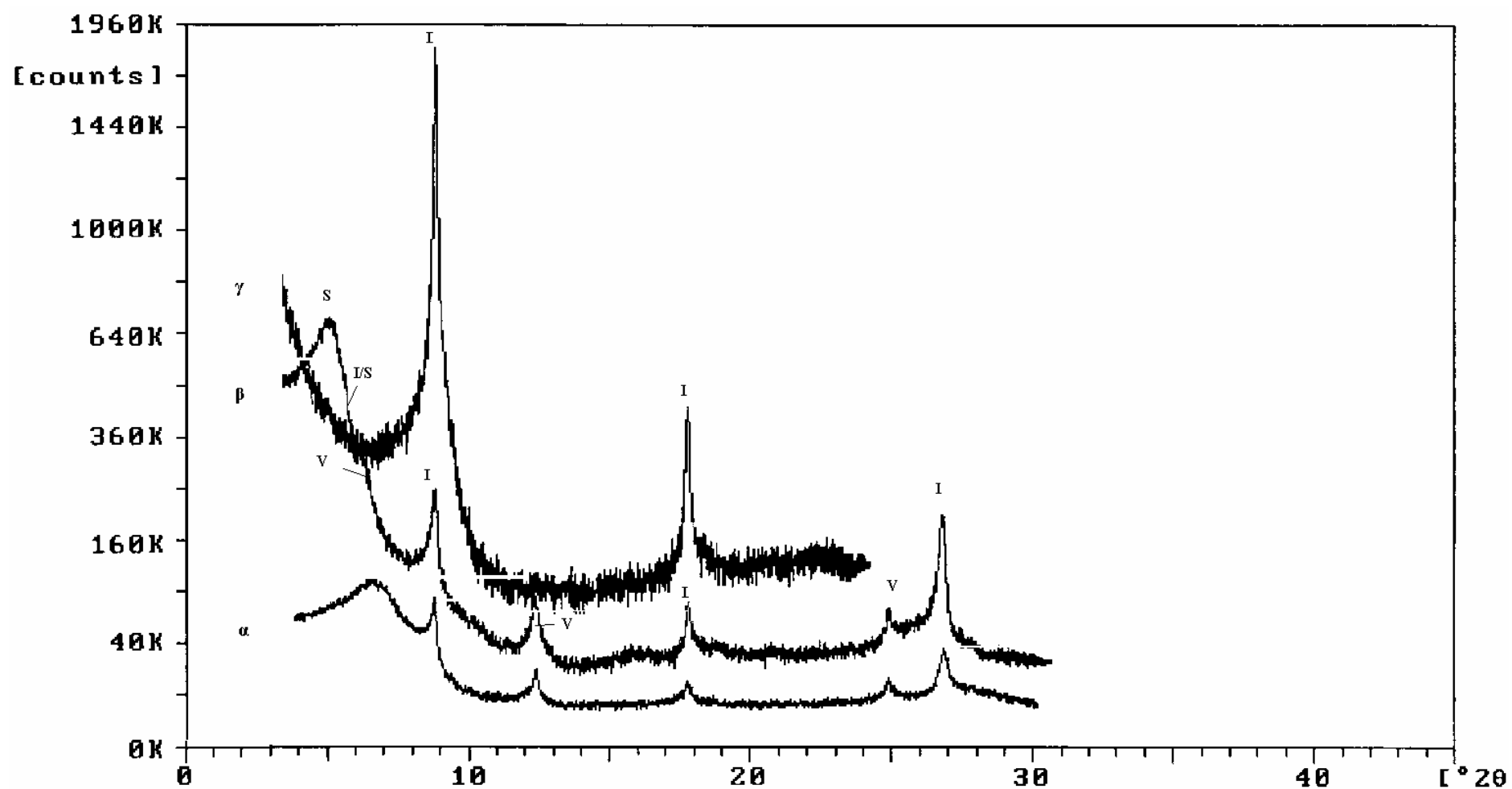
Σχ. 12β. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος <2 μm από παράλληλα προσανατολισμένο (α), διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (β) και πυρωμένο σε 550° C (γ) παρασκεύασμα δείγματος M12. V = βερμικουλίτης, V/S = βερμικουλίτης/σμεκτίτης, I = ιλλίτης, S = σμεκτίτης.



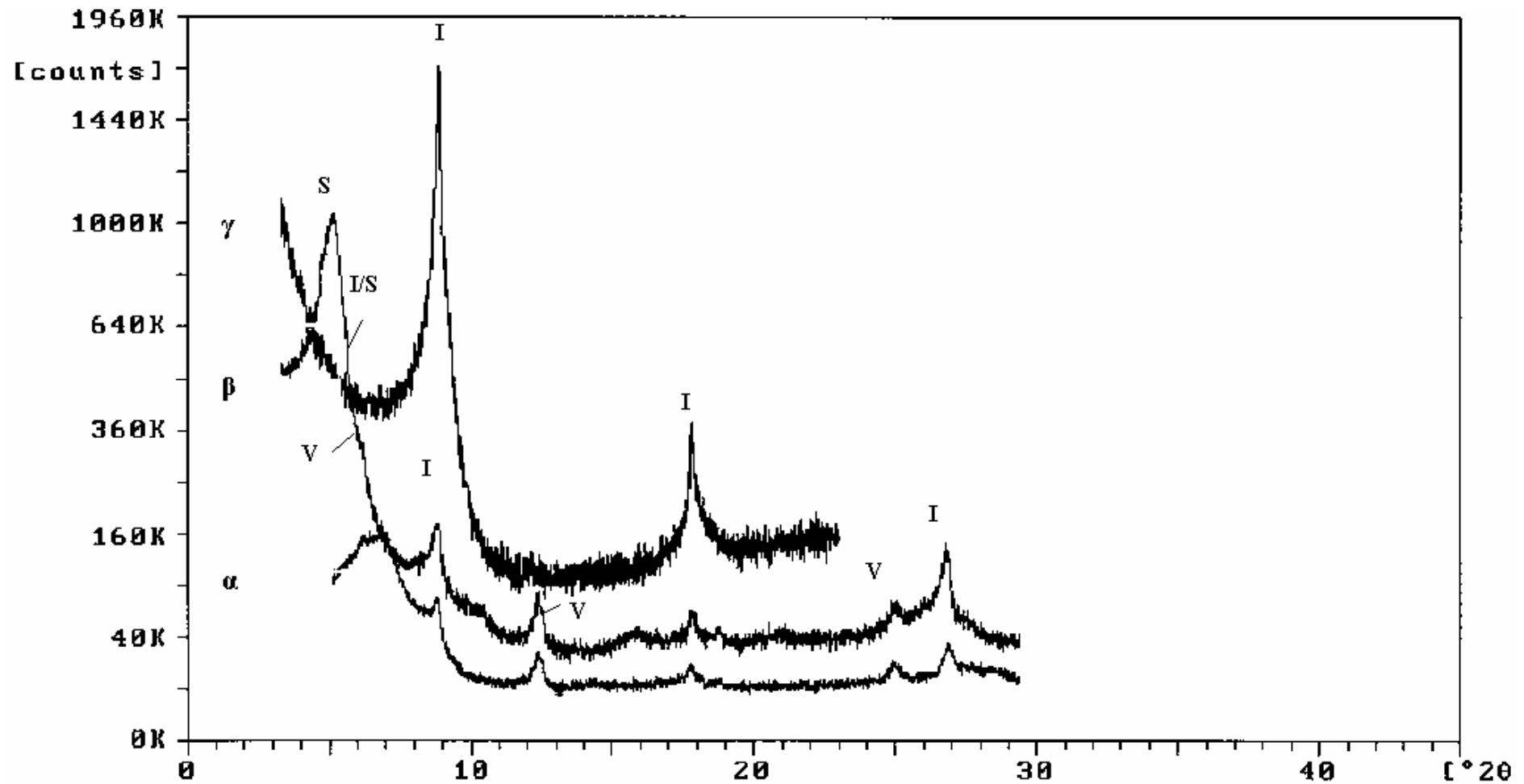
Σχ. 13β. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος $<2 \mu\text{m}$ από παράλληλα προσανατολισμένο (α), διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (β) και πυρωμένο σε 550°C (γ) παρασκεύασμα δείγματος M13. V = βερμικουλίτης, V/S = βερμικουλίτης/σμεκτίτης, I = ιλλίτης, S = σμεκτίτης.



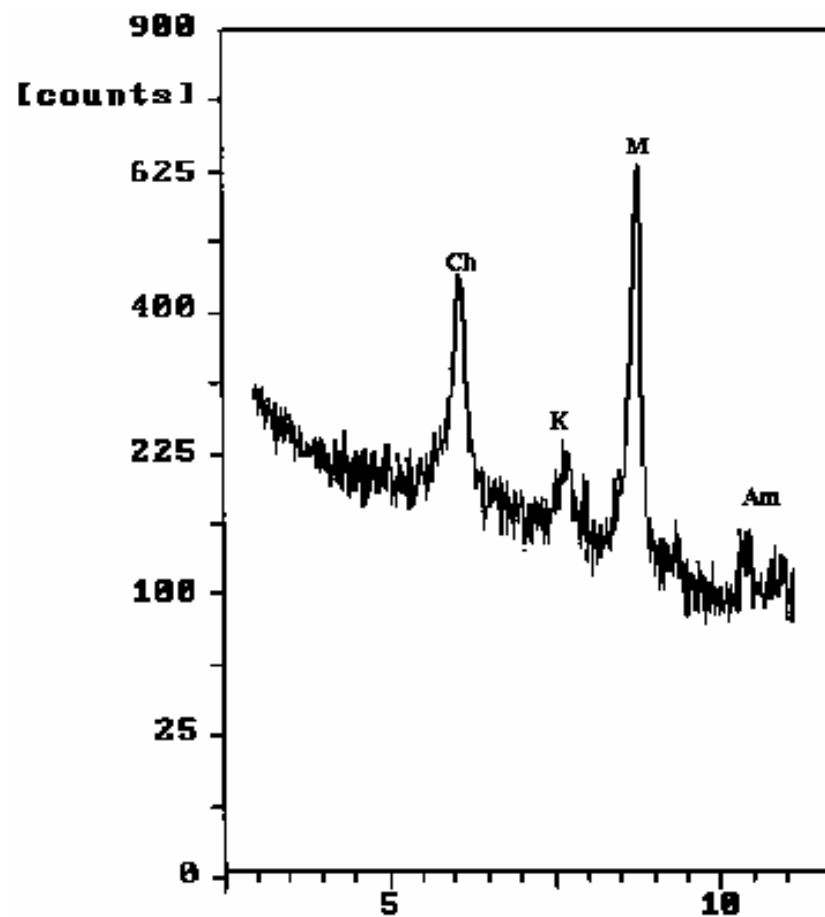
Σχ. 14β. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος $<2 \mu\text{m}$ από παράλληλα προσανατολισμένο (α), διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (β) και πυρωμένο σε 550°C παρασκεύασμα (γ) δείγματος M14. V = βερμικουλίτης, I = ιλλίτης, S = σμεκτίτης, I/S = ιλλίτης/σμεκτίτης.



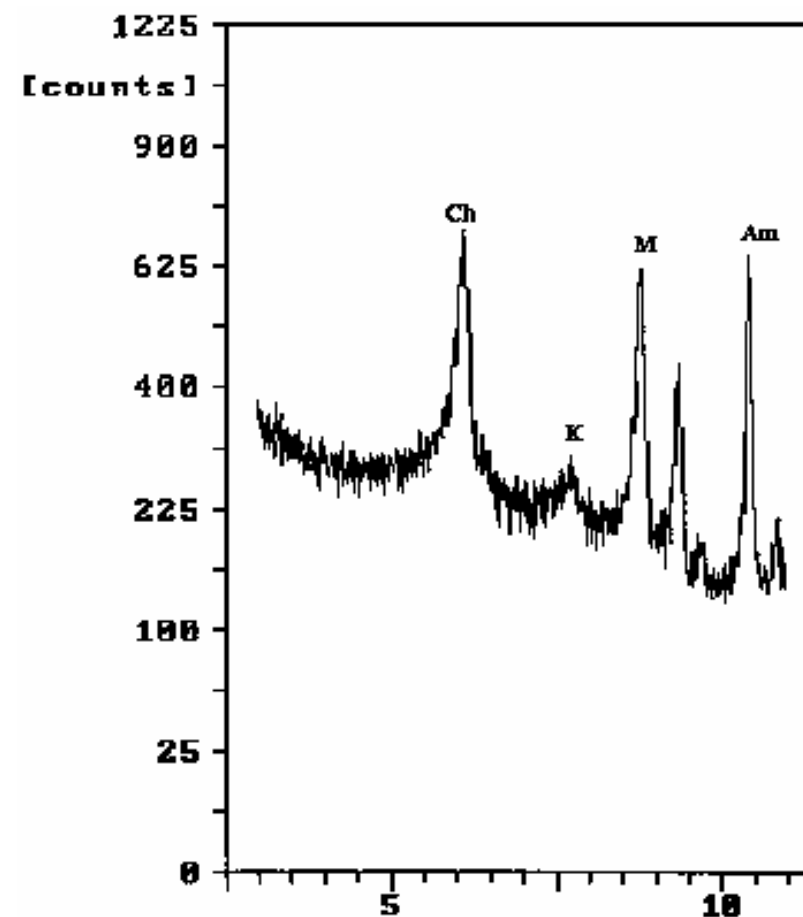
Σχ. 15β. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος $<2\ \mu\text{m}$ από παράλληλα προσανατολισμένο (α), διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (β) και πυρωμένο σε 550° C (γ) παρασκεύασμα δείγματος M15. V = βερμικουλίτης, I = ιλλίτης, S = σμεκτίτης, I/S = ιλλίτης/σμεκτίτης.



Σχ. 16β. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας κλάσματος <2 μm από παράλληλα προσανατολισμένο (α), διαποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (β) και πυρωμένο σε 550° C (γ) παρασκεύασμα δείγματος M16. V = βερμικουλίτης, I = ιλλίτης, S = σμεκτίτης, I/S = ιλλίτης/σμεκτίτης.

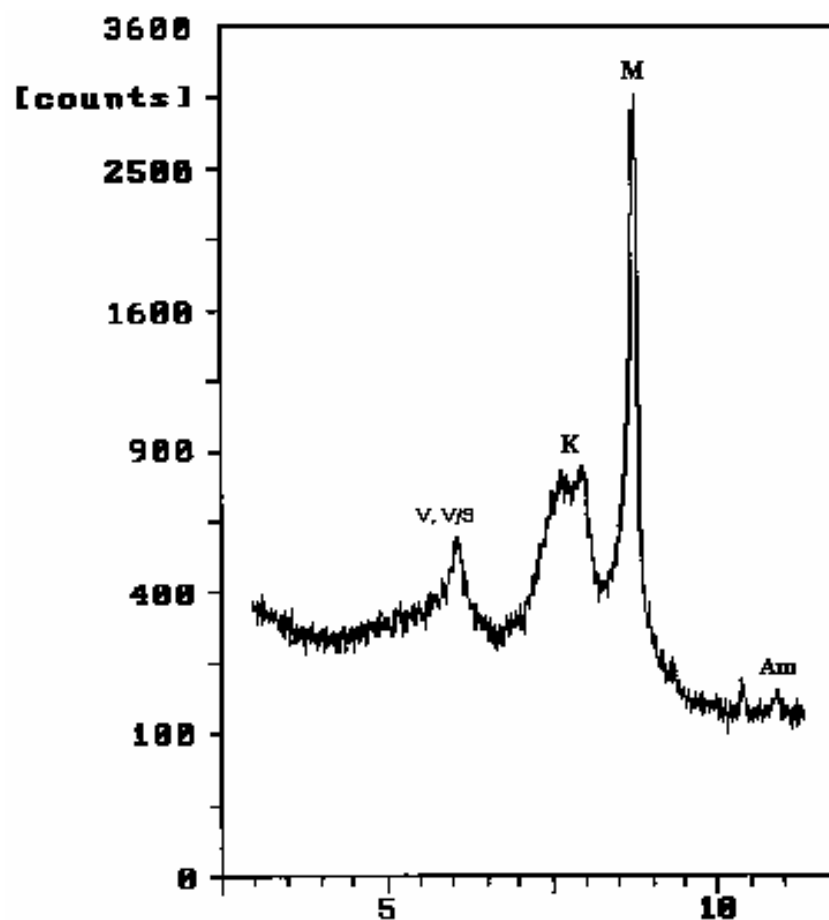


Δείγμα M1

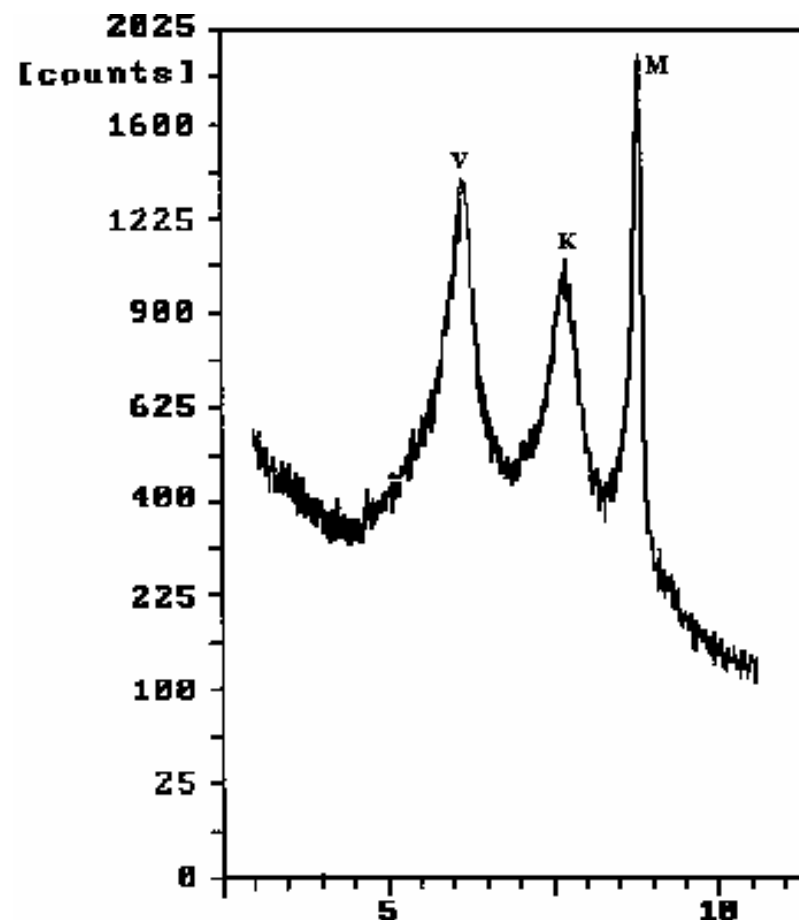


Δείγμα M2

Σχ. 1γ. Τμήματα διαγραμμάτων περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα, που δείχνουν την παρουσία καολινίτη μετά την κατεργασία με DMSO. Ch = χλωρίτης, K = καολινίτης, M = μοσχοβίτης, Am = αμφίβολος.

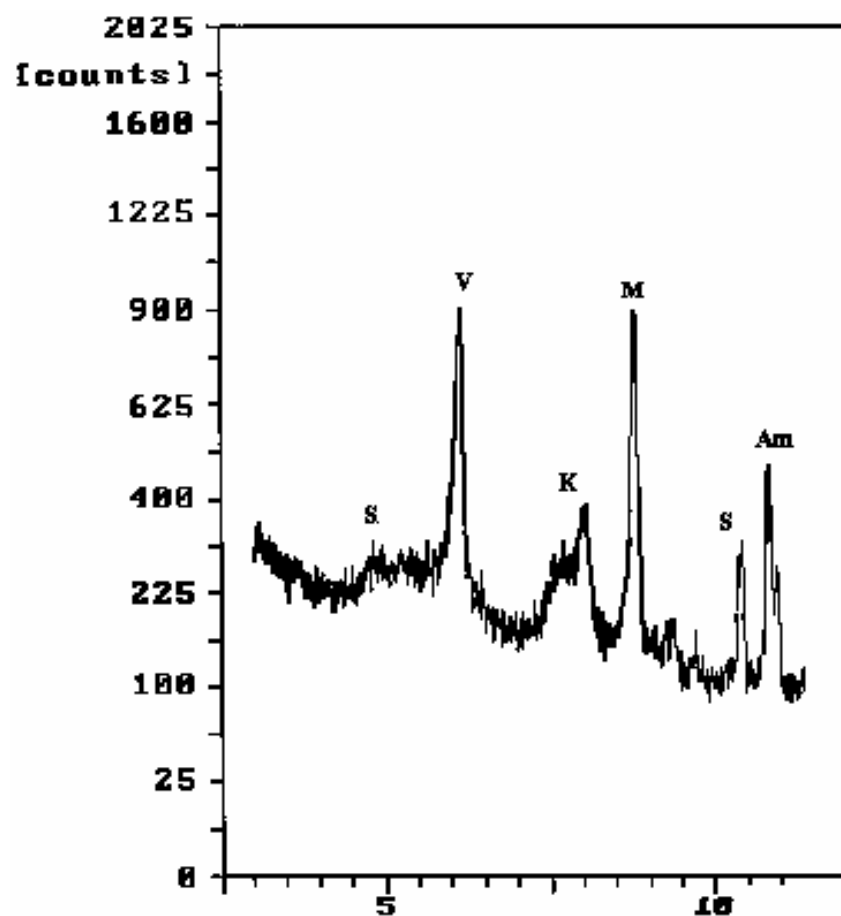


Δείγμα M3

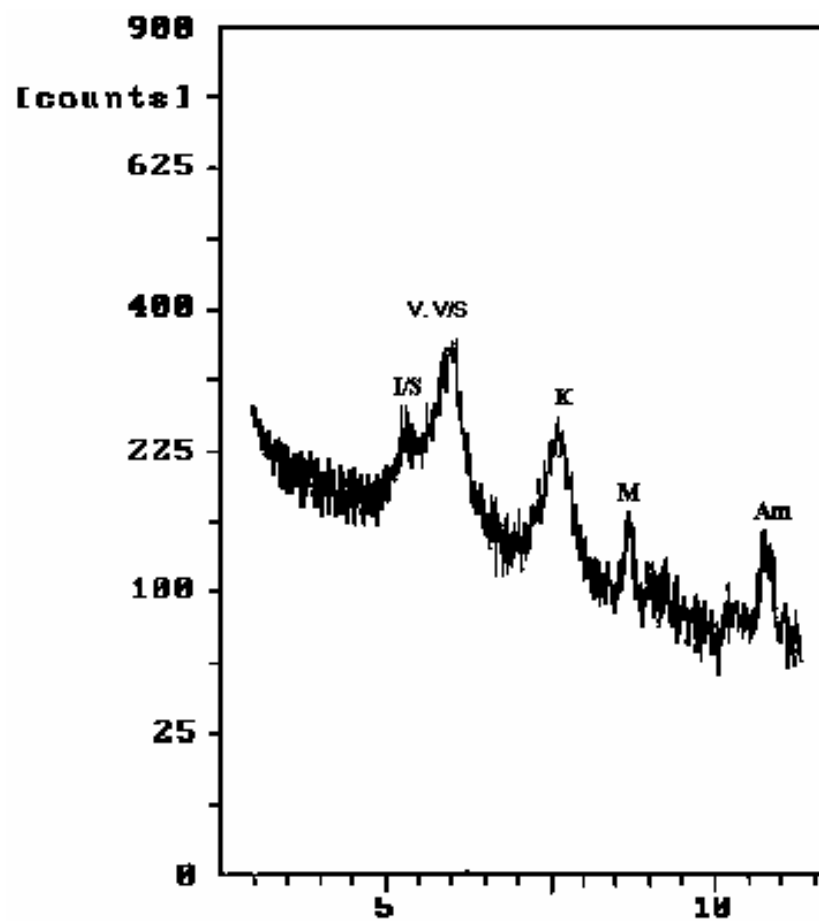


Δείγμα M4

Σχ. 2γ. Τμήματα διαγραμμάτων περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα, που δείχνουν την παρουσία καολινίτη μετά την κατεργασία με DMSO. V = βερμικουλίτης, V/S = βερμικουλίτης/σμεκτίτης, K = καολινίτης, M = μοσχοβίτης, Am = αμφίβολος.

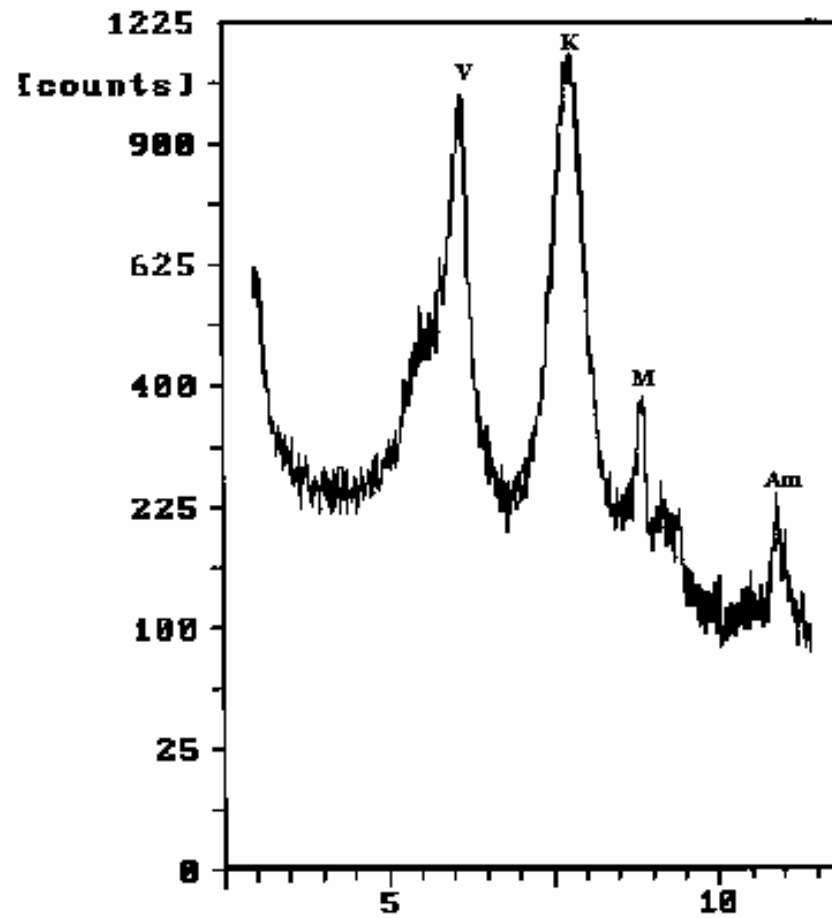


Δείγμα M5

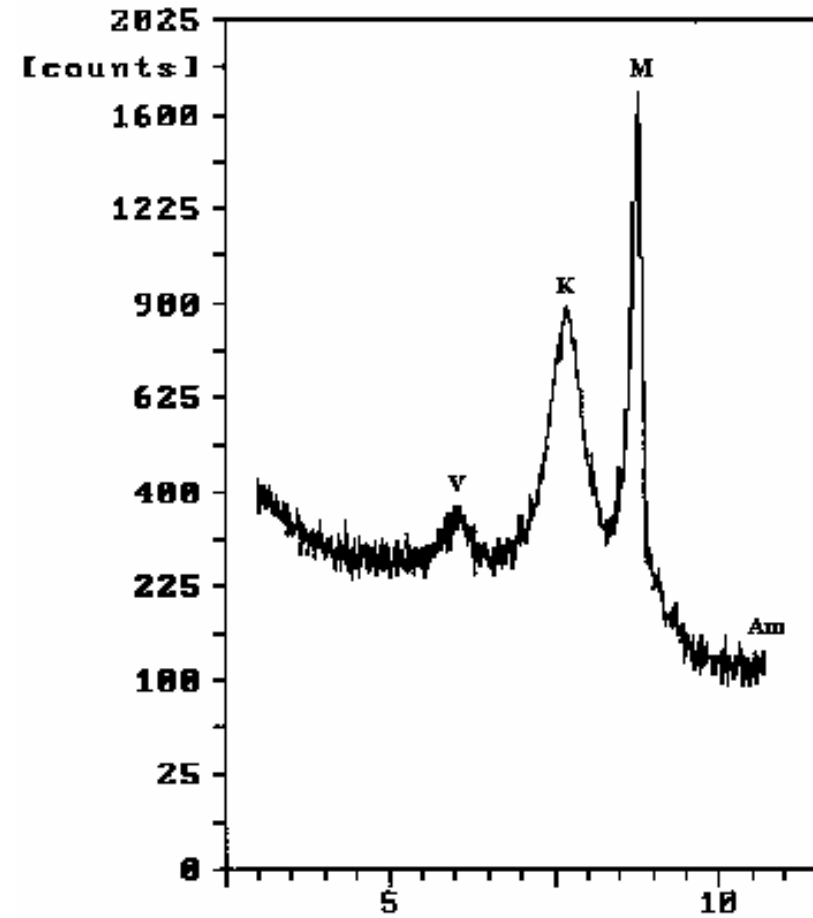


Δείγμα M6

Σχ. 3γ. Τμήματα διαγραμμάτων περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα, που δείχνουν την παρουσία καολινίτη μετά την κατεργασία με DMSO. V = βερμικουλίτης, S = σμεκτίτης, K = καολινίτης, M = μοσχοβίτης, V/S = βερμικουλίτης/σμεκτίτης, I/S = ιλλίτης/σμεκτίτης, Am = αμφίβολος.

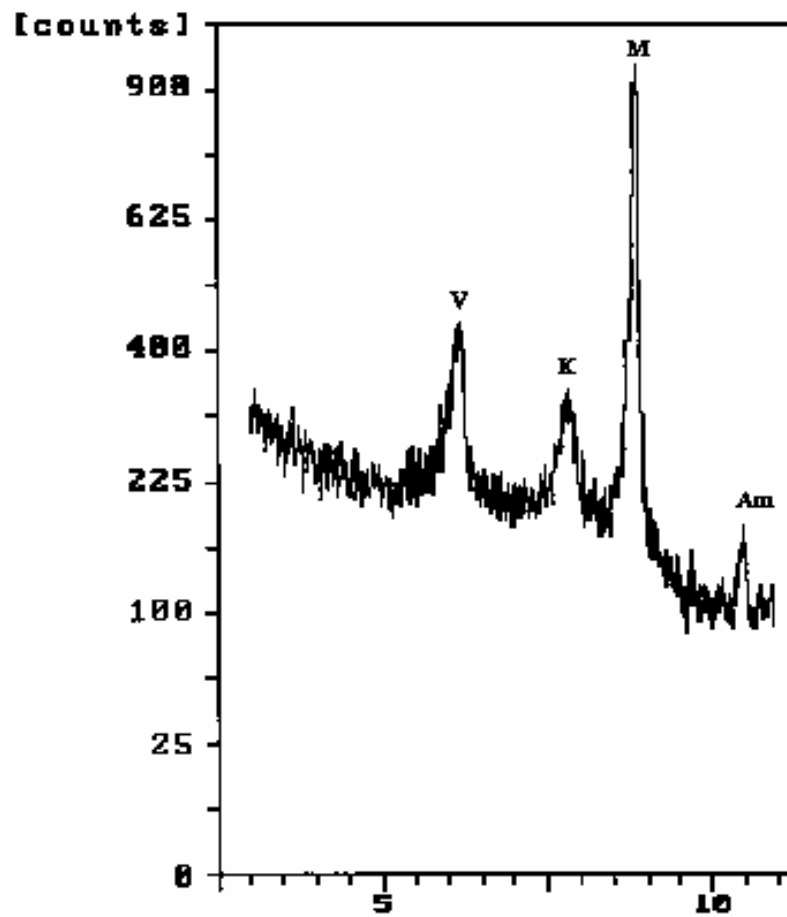


Δείγμα M7

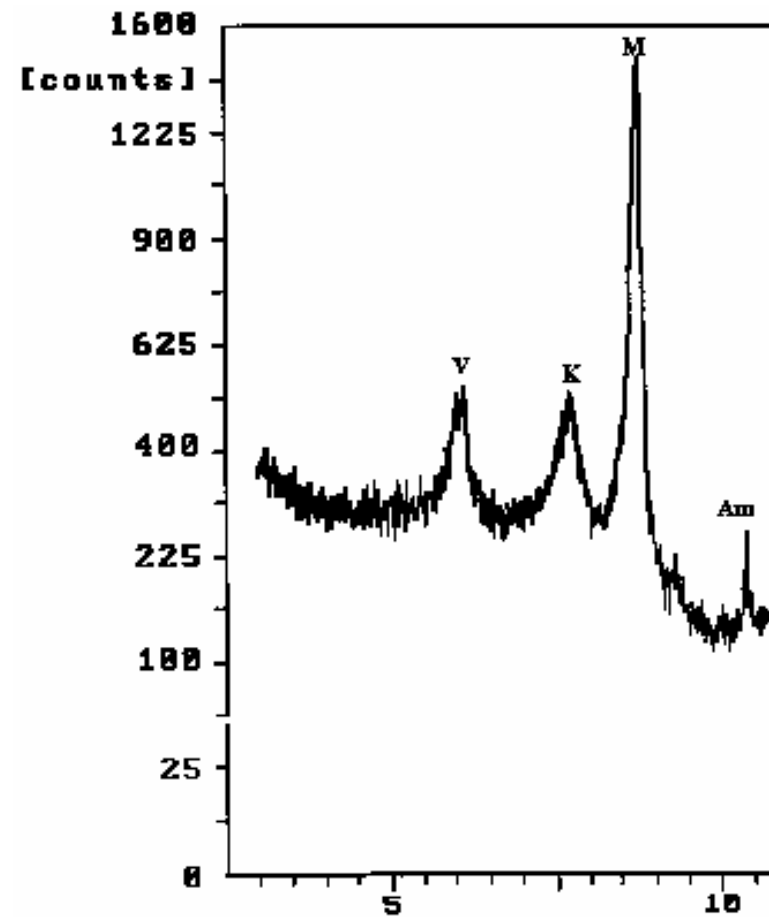


Δείγμα M8

Σχ. 4γ. Τμήματα διαγραμμάτων περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα, που δείχνουν την παρουσία καολινίτη μετά την κατεργασία με DMSO. V = βερμικουλίτης, K = καολινίτης, M = μοσχοβίτης, Am = αμφίβολος.

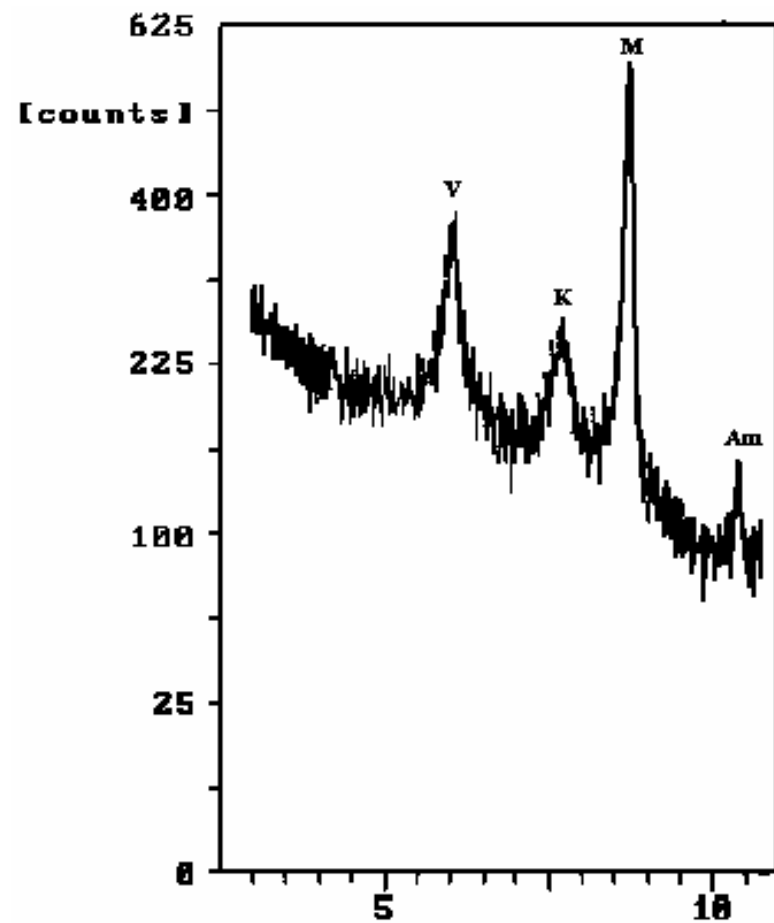


Δείγμα M9

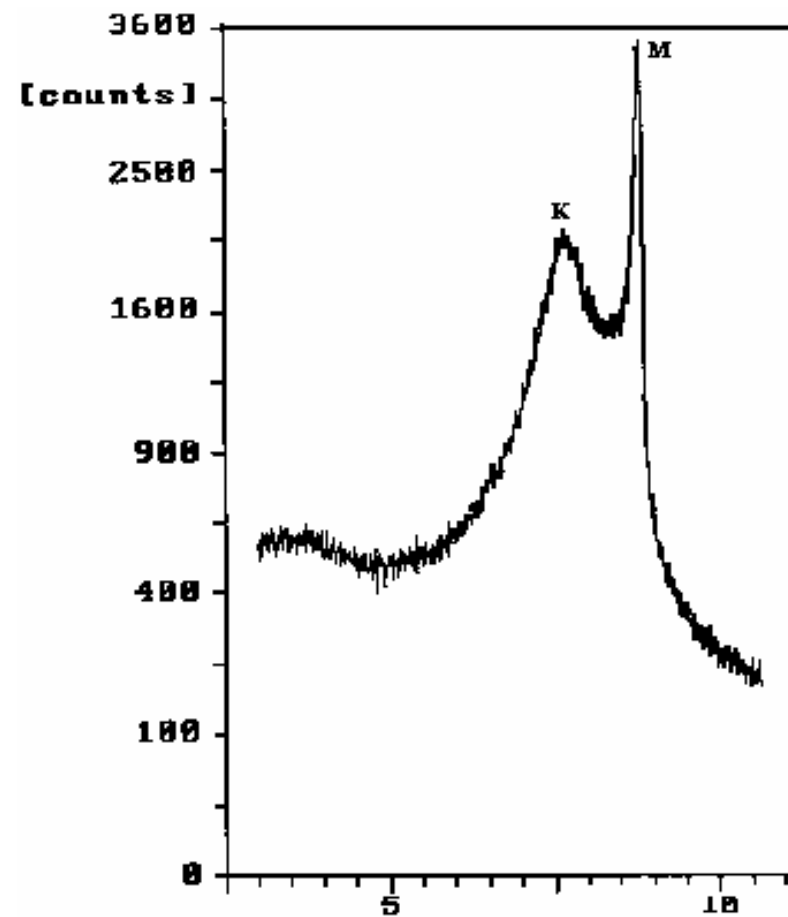


Δείγμα M10

Σχ. 5γ. Τμήματα διαγραμμάτων περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα, που δείχνουν την παρουσία καολινίτη μετά την κατεργασία με DMSO. V = βερμικουλίτης, K = καολινίτης, M = μοσχοβίτης, Am = αμφίβολος.

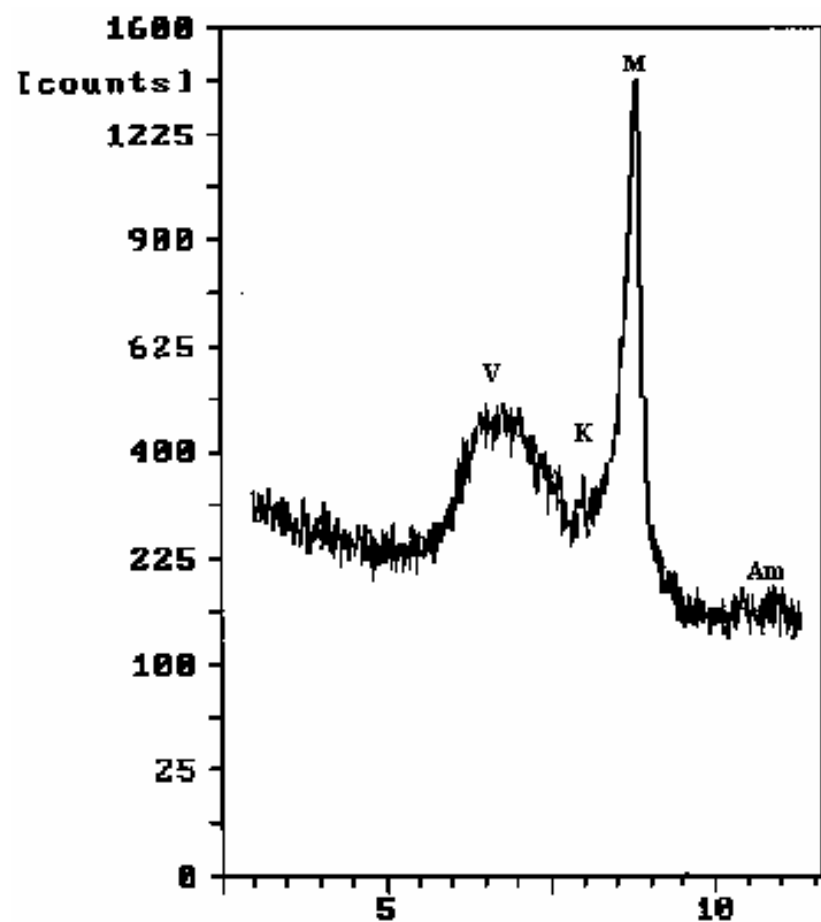


Δείγμα M11

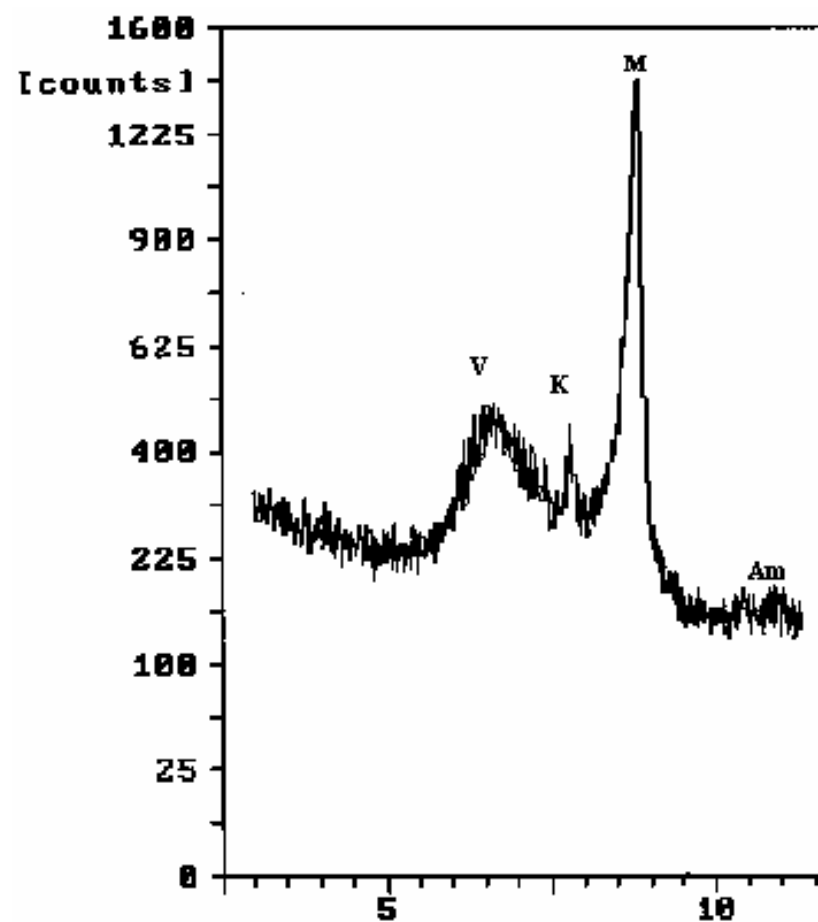


Δείγμα M12

Σχ. 6γ. Τμήματα διαγραμμάτων περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα, που δείχνουν την παρουσία καολινίτη μετά την κατεργασία με DMSO. V = βερμικουλίτης, K = καολινίτης, M = μοσχοβίτης, Am = αμφίβολος.

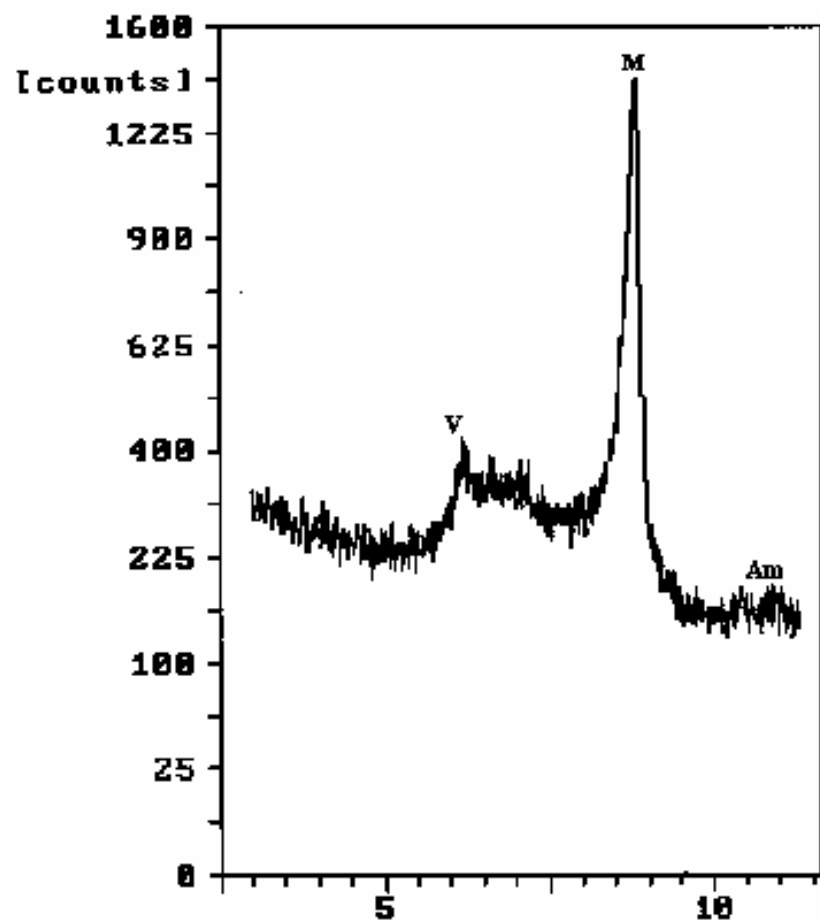


Δείγμα M13

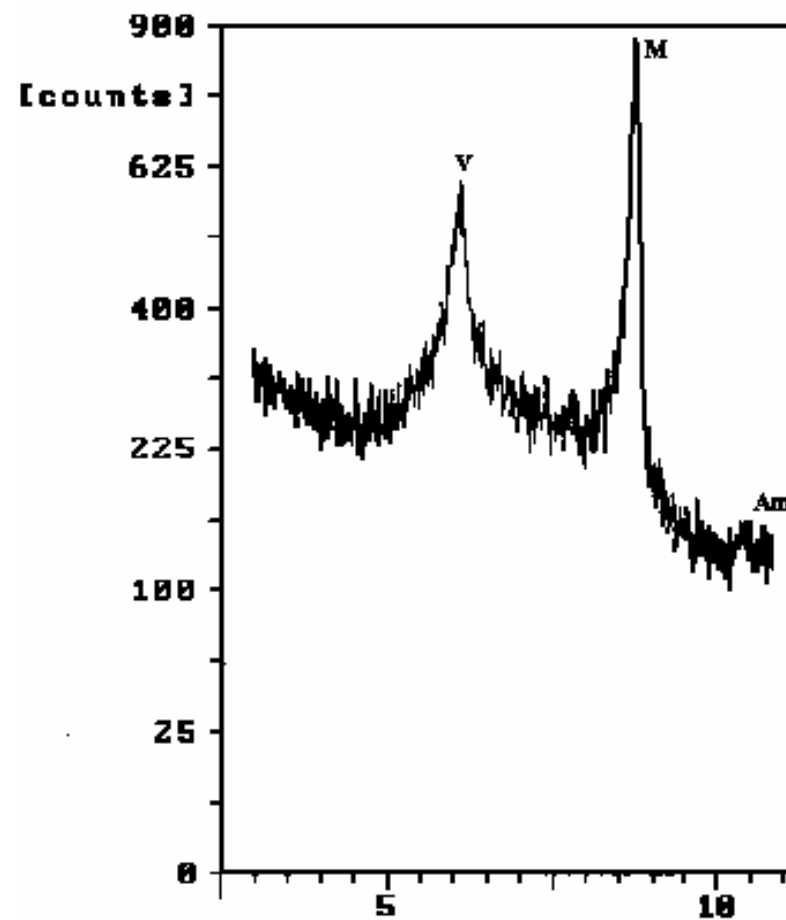


Δείγμα M14

Σχ. 7γ. Τμήματα διαγραμμάτων περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα, που δείχνουν την παρουσία καολινίτη μετά την κατεργασία με DMSO. V = βερμικουλίτης, K = καολινίτης, M = μοσχοβίτης, Am = αμφίβολος.



Δείγμα M15



Δείγμα M16

Σχ. 8γ. Τμήματα διαγραμμάτων περιθλασιμετρίας κλάσματος 63-2 μm από παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα, που δείχνουν την απουσία καολινίτη μετά την κατεργασία με DMSO. V = βερμικουλίτης, M = μοσχοβίτης, Am = αμφίβολος.