



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ



ΣΠΥΡΙΔΩΝ Γ. ΠΑΠΑΣΠΥΡΟΥ

Πτυχιούχος Γεωλόγος

Η ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ , ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ  
ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΠΡΙΝΟΥ-ΚΑΒΑΛΑΣ ΩΣ ΕΡΓΑΛΕΙΟ  
ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗΣ ΤΩΝ ΙΖΗΜΑΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΑΛΑΙΟ-  
ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΑΠΟΘΕΣΗΣ.

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ 'ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ',  
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: 'ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ-ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ'*

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

2018





ΣΠΥΡΙΔΩΝ Γ. ΠΑΠΑΣΠΥΡΟΥ

Πτυχιούχος Γεωλόγος

Η ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ , ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ  
ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΠΡΙΝΟΥ-ΚΑΒΑΛΑΣ ΩΣ ΕΡΓΑΛΕΙΟ  
ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗΣ ΤΩΝ ΙΖΗΜΑΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΑΛΑΙΟ-ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΩΝ  
ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΑΠΟΘΕΣΗΣ.

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας στο πλαίσιο του Προγράμματος Μεταπτυχιακών  
Σπουδών 'Γεωλογία και Περιβάλλον', Κατεύθυνση 'Ορυκτοί πόροι-Περιβάλλον'

Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 11/07/2018

**Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή**

Καθηγητής Ανδρέας Γεωργακόπουλος, Α.Π.Θ, Επιβλέπων

Καθηγητής Κωνσταντίνος Αλμπανάκης, Α.Π.Θ., Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής  
Επιτροπής

Επίκουρος Καθηγητής Νικόλαος Καντηράνης, Α.Π.Θ., Μέλος Τριμελούς  
Συμβουλευτικής Επιτροπής



© Σπυρίδων Γ. Παπασπύρου, Γεωλόγος, 2018

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

Η ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ, ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΠΡΙΝΟΥ-ΚΑΒΑΛΑΣ ΩΣ ΕΡΓΑΛΕΙΟ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗΣ ΤΩΝ ΙΖΗΜΑΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΑΛΑΙΟ-ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΑΠΟΘΕΣΗΣ.-  
Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

© Spyridon G. Papaspyrou, Geologist, 2018

All rights reserved.

MINERALOGICAL, PETROLOGICAL AND CHEMICAL COMPOSITION OF THE SEDIMENTS OF THE BASIN OF PRINOS-KAVALAS AS AN INDICATOR FOR INVESTIGATING THE SEDIMENTARY AND PALEOGEOGRAPHIC DEPOSITION CONDITIONS. - Master Thesis

Citation:

Παπασπύρου Γ. Σ., 2018. – Η Ορυκτολογική, Πετρολογική Και Χημική Σύσταση των ιζημάτων της Λεκάνης Πρίνου-Καβάλας ως εργαλείο διερεύνησης των ιζηματολογικών και παλαιο-γεωγραφικών συνθηκών απόθεσης.

Papaspyrou G. S., 2018 – Mineralogical, Petrological and Chemical Composition of the sediments of the Basin Of Prinos-Kavalas as an indicator for Investigating the Sedimentary and Paleogeographic Deposition conditions.

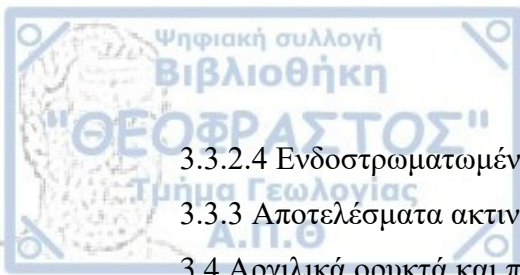
Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται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

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



## Περιεχόμενα

Εισαγωγή .....	σελ.7
Κεφάλαιο 1. Γεωλογία της περιοχής .....	σελ.9
1.1 Γεωλογία λεκάνης Πρίνου-Καβάλας .....	σελ.9
1.1.1 Προ-εβαποριτικοί σχηματισμοί .....	σελ.10
1.1.2 Εβαποριτικοί σχηματισμοί.....	σελ.10
1.1.3 Μετα-εβαποριτικοί σχηματισμοί .....	σελ.11
1.2 Γεωτεκτονική εξέλιξη λεκάνης Πρίνου .....	σελ.12
1.3 Λεκάνη απορροής του Νέστου .....	σελ.15
Κεφάλαιο 2. Εργαστηριακές αναλύσεις δειγμάτων .....	σελ.19
2.1 Χημικές κατεργασίες κατά Jackson .....	σελ.19
2.1.1 Απομάκρυνση ανθρακικών αλάτων.....	σελ.20
2.1.2 Απομάκρυνση οργανικής ύλης και $MnO_2$ .....	σελ.20
2.1.3 Απομάκρυνση υδροξειδίων και οξειδίων του σιδήρου.....	σελ.21
2.2 Κλασματοποίηση δειγμάτων .....	σελ.21
2.3 Μικροσκοπική μελέτη .....	σελ.22
2.4 Ορυκτολογική μελέτη .....	σελ.34
2.5 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (X-ray Fluorescence-XRF) ..	σελ.24
Κεφάλαιο 3. Αποτελέσματα αναλύσεων .....	σελ.27
3.1 Συγκολλητικά υλικά .....	σελ.27
3.1.1 Ανθρακικά συγκολλητικά υλικά.....	σελ.28
3.1.2 Οργανική ύλη και $MnO_2$ .....	σελ.29
3.1.3 Οξείδια και υδροξείδια του Fe.....	σελ.30
3.2 Κλασματοποίηση και λιθολογική ταξινόμηση .....	σελ.31
3.3 Ορυκτολογικά αποτελέσματα .....	σελ.41
3.3.1 Μικροσκοπική ανάλυση ορυκτών .....	σελ.41
3.3.2 Ακτινογραφική εξέταση ορυκτών.....	σελ.42
3.3.2.1 Μαρμαρυγίες .....	σελ.43
3.3.2.2 Ομάδα Σμεκτιτών .....	σελ.44
3.3.2.3 Χλώριτης.....	σελ.45



3.3.2.4 Ενδοστρωματωμένα ορυκτά .....	σελ.45
3.3.3 Αποτελέσματα ακτινογραφικών διαγραμμάτων .....	σελ.47
3.4 Αργιλικά ορυκτά και παλαιοκλιματικοί δείκτες .....	σελ.54
3.5 Χημική ανάλυση .....	σελ.62
3.6 Τεκτονικό περιβάλλον .....	σελ.68
Κεφάλαιο 4. Συμπεράσματα .....	σελ.75



## Εισαγωγή

Η λεκάνη Πρίνου-Καβάλας αποτελεί το μοναδικό παραγωγικό πετρελαϊκό πεδίο της Ελλάδας. Οι υδρογονάνθρακες ανευρίσκονται μέσα σε ψαμμίτες ηλικίας Κάτω-Μέσο Μειοκαίνου τουρβιδιτικής προέλευσης. Η οργανική ύλη έχει προέλθει από τους σχιστοπηλούς που βρίσκονται ανάμεσα στους ψαμμίτες και έχουν παρόμοια ηλικία και προέλευση. Μέσω της ανάλυσης των κύριων στοιχείων, την ορυκτολογική μελέτη, των χημικών κατεργασιών και της μελέτης των ιζηματολογικών χαρακτηριστικών των πετρωμάτων να προσδιοριστούν οι παλαιο-κλιματικές συνθήκες μέσω των οποίων η οργανική ύλη συγκεντρώθηκε στους σχιστοπηλούς.

Στην παρούσα διατριβή ειδίκευσης η ανάλυση του αργιλικού κλάσματος θεωρείται ένας από του καλύτερους τρόπους για να προσδιοριστεί το παλαιοκλίμα μίας περιοχής τροφοδοσίας ιζημάτων (Chamley, 1967; Hallam, 1984; Chamley, 1989; Chamley, 1997; Ruffell et al., 2002; Ahlberg et al., 2003; Deconinck et al., 2003; Fürsich et al., 2005). Οι αρχικές μελέτες αφορούσαν τα αργιλικά κλάσματα ωκεανών και το τρόπο κατανομής των αργιλικών ορυκτών σε σχέση με την απόσταση από την ξηρά (Biscaye, 1965). Εν συνεχεία η μελέτη πήγε ένα βήμα παραπέρα και ξεκίνησε η συσχέτιση των αργιλικών κλασμάτων των λεκανών ιζηματογένεσης με τα κλάσματα των περιοχών τροφοδοσίας. Το αποτέλεσμα αυτού του συσχετισμού ήταν ο προσδιορισμός των παλαιο-κλιματολογικών συνθηκών κατά την απόθεση των ιζημάτων (Hallam, 1984, Chamley, 1989, Hallam et al., 1991, Chamley, 1997, Ruffell et al., 2002).

Η τεκτονική και το κλίμα αποτελούν κρίσιμους παράγοντες για την εμφάνιση, την συγκέντρωση και την αποθήκευση των κοιτασμάτων υδρογονανθράκων. Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζουν την μεταφορά και την κατανομή των ιζημάτων μέσα στα οποία τα κοιτάσματα αυτά δημιουργούνται. Η μελέτη των ιζημάτων αυτών, είτε είναι μητρικά πετρώματα είτε ταμιευτήρες, μπορεί να μας δώσει σημαντικά δεδομένα για τις συνθήκες σχηματισμού και ως εκ τούτου να είναι χρήσιμα εργαλεία για τη μελέτη άλλων πετρελαιοπιθανών περιοχών.

Η ορυκτολογία και η γεωχημεία έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην αποτύπωση των παλαιο-κλιματολογικών συνθηκών απόθεσης και της συγκέντρωσης υψηλών ποσοστών οργανικής ύλης. Για αυτό το λόγο στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν ορυκτολογικές, πετρολογικές και χημικές αναλύσεις σε 14 δείγματα πυρήνα όλα εντός των ταμιευτήρων βάθους 2300-2800 μέτρων από την λεκάνη Πρίνου-Καβάλας για να προσδιοριστούν οι παλαιο-κλιματικές συνθήκες απόθεσης.



Στο κεφάλαιο 1 αναπτύσσεται η γεωλογία και η τεκτονική ιστορία της λεκάνης του Πρίνου-Καβάλας καθώς και η γεωλογία της κοιλάδας του Νέστου, η οποία αποτέλεσε την πηγή των κλαστικών υλικών που βρίσκονται εντός της λεκάνης του Πρίνου.

Στο κεφάλαιο 2 αναφέρονται όλες οι εργαστηριακές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη των ορυκτολογικών, πετρολογικών και χημικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων της διατριβής. Όλες οι προαναφερόμενες αναλύσεις έγιναν στα εργαστήρια του τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ..

Στο κεφάλαιο 3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν μέσω τριγωνικών διαγραμμάτων, πινάκων και φωτογραφιών καθώς και η επεξήγηση τους. Αναλυτικά παρουσιάζονται οι λιθολογικές τάξεις που υπάρχουν, οι αλλαγές των ορυκτολογικών και ιστολογικών χαρακτηριστικών σε σχέση με το βάθος και το τεκτονικό περιβάλλον απόθεσης των ιζημάτων.

Τέλος στο κεφάλαιο 4 αναπτύσσονται τα συμπεράσματα για τις παλαιοκλιματικές συνθήκες που επικρατούσαν κατά την περίοδο απόθεσης και μετά όπως αυτά προέκυψαν από την αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων.

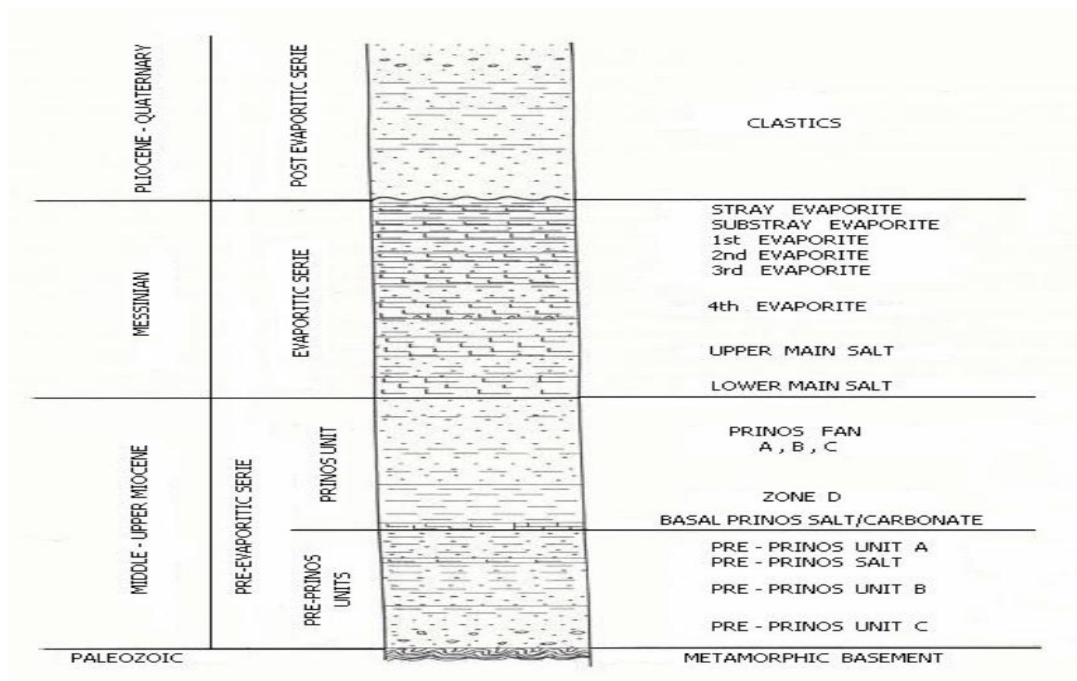


## Κεφάλαιο 1. Γεωλογία της περιοχής

### 1.1 Γεωλογία λεκάνης Πρίνου-Καβάλας

Το πετρελαϊκό πεδίο του Πρίνου βρίσκεται στην ιζηματογενή λεκάνη Πρίνου-Καβάλας, τοποθετημένο γεωλογικά στο νότιο άκρο της μάζας της Ροδόπης στο Βόρειο Αιγαίο πέλαγος. Η ιζηματογενής λεκάνη αυτή οριοθετείται από ρήγματα παρατάξεως Βορειοδυτικής και Νοτιοανατολικής διεύθυνσης. Τα ιζήματα που φιλοξενεί είναι ηλικίας Μειοκαίνου έως Πλειστοκαίνου και κατά την περίοδο αυτή αποτέθηκαν κλαστικά και εβαποριτικά στρώματα συνολικού πάχους κατά θέσεις έως και 5800 m. Η ιζηματογενής λεκάνη δημιουργήθηκε κατά το Μειόκαινο με τα πρώτα στάδια σχηματισμού της να εντοπίζονται στο Παλαιογενές όταν και άρχισε μία μετατόπιση της λεκάνης προς τα Νοτιοδυτικά, ενώ παράλληλα άρχισε και η βύθιση της. Κατά το Μειόκαινο η λεκάνη απομονώθηκε από την ανοικτή λεκάνη του Ορφανού μέσω της ράχης Νοτίου Καβάλας. Η απομόνωση αυτή οδήγησε στην απόθεση 7 εβαποριτικών κύκλων συνολικού πάχους κατά θέσεις έως 350 m. Η βύθιση της λεκάνης συνεχίστηκε μέχρι και το Πλειόκαινο δίνοντας την σημερινή μορφή της λεκάνης. (Γεωργακόπουλος 2008, 2010)

Τα ιζήματα της λεκάνης του Πρίνου-Καβάλας θα μπορούσαν να διαχωριστούν σε τρεις ομάδες, όλες καθοριζόμενες ως προς την σχέση τους με την απόθεση των εβαποριτικών οριζόντων όπως φαίνεται στο σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1 Στρωματογραφική στήλη της λεκάνης του Πρίνου. (Προέδρου, 2005)

### 1.1.1 Προ-εβαποριτικοί σχηματισμοί

Κάτω από τον κατώτερο εβαποριτικό ορίζοντα αποτέθηκε μία κλαστική σειρά πάχους 2100 m κατά την διάρκεια του Κάτω-Μέσου Μειοκαίνου. Οι προ εβαποριτικοί σχηματισμοί αποτελούνται από ηπειρωτικές αποθέσεις (κροκαλοπαγή που περιέχουν και πετρώματα του υποβάθρου, ψαμμίτες, πηλόλιθους και μεγάλου πάχους ανθρακούχες εμφανίσεις). Αυτοί οι σχηματισμοί προέρχονται από τα βορειοανατολικά και νοτιοδυτικά τμήματα της λεκάνης, με το πάχος αυτών να μειώνεται προς το κέντρο της λεκάνης. Υπερκείμενα και ασύμφωνα των σχηματισμών αυτών βρίσκονται θαλάσσια ιζήματα πηλολίθων με ενστρώσεις ψαμμιτών, αδρόκοκκων προς την περιφέρεια. Πάνω από την ζώνη αυτή υπάρχει μία ζώνη ασβεστολίθου, δολομίτη, και ανυδρίτη που εναλλάσσονται με κλαστικές ακολουθίες. Προς το κέντρο της λεκάνης του Πρίνου-Καβάλας ο ανυδρίτης αντικαθίσταται από αλίτη λόγω αύξησης του βάθους. Στο ανώτερο τμήμα των προ-εβαποριτικών σχηματισμών υπάρχει μία εκτεταμένη απόθεση σκούρου γκρι πηλολίθου με ενστρώσεις ψαμμίτη και υπερκείμενα αυτών αποτέθηκαν τουρβιδιτικές αποθέσεις λόγω της ρηγμάτωσης της λεκάνης. (Georgakopoulos 1998, Νταγκουνάκη 2009, Mertzanides 2010, Choustoulakis 2015)

### 1.1.2 Εβαποριτικοί σχηματισμοί

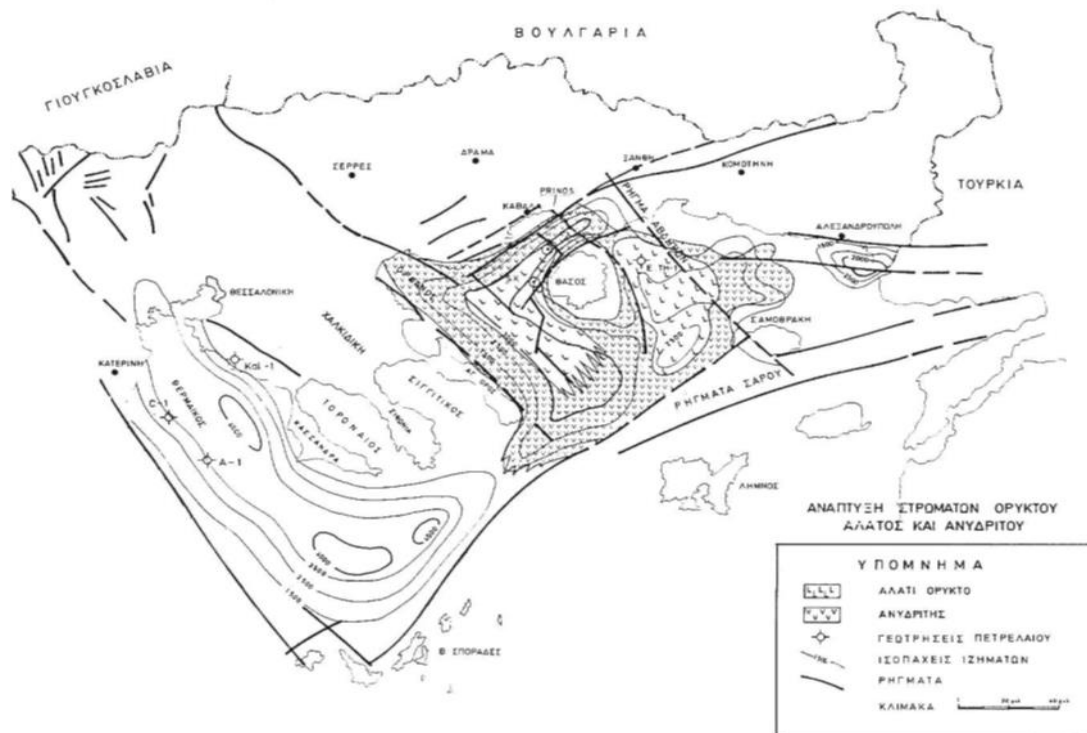
Οι εβαπορίτες της λεκάνης Πρίνου-Νέστου είναι ισόχρονοι με τις μεγάλες εβαποριτικές ομάδες που σχηματίστηκαν στην Μεσόγειο κατά το Άνω Μειόκαινο. Σχηματίστηκαν σε θερμοκρασίες άνω των 30°C όπου ευνοήθηκε περισσότερο ο σχηματισμός ανυδρίτη έναντι γύψου. Οι εβαπορίτες της λεκάνης δρουν σαν ένα εξαιρετικό κάλυμμα, το οποίο παγιδεύει τους υδρογονάνθρακες που σχηματίζονται στους προ-εβαποριτικούς σχηματισμούς (Γεωργακόπουλος 2000, Hunt 1996). Στη λεκάνη Πρίνου-Καβάλας αποτέθηκαν 800 m εβαποριτών (Σχ. 1.2) και κλαστικών ακολουθιών κατά την διάρκεια του Μειοκαίνου ενώ αναγνωρίζονται 7 εβαποριτικοί κύκλοι (Pollak 1979, Προέδρου 1979, Γεωργακόπουλος 2000).

Ο πρώτος κύκλος εβαποριτών από πάνω προς τα κάτω εμπεριέχει τον μη συνεκτικό εβαποριτικό στρώμα, που είναι ένα στρώμα λευκού χρώματος, μαλακό έως σχετικά συμπαγές, πάχους 10 m, αποτελούμενο από ανυδρίτη με ενστρώσεις άμμου. Αυτός ο ορίζοντας υπέρκειται ενός ανοικτού γκρι έως σκούρου γκρι χρώματος, μαλακού

και ασβεστολιθικού στρώματος αργίλου. Ο υποκείμενος σχηματισμός αποτελεί τον "πρώτο εβαποριτικό ορίζοντα", ο οποίος αποτελείται από διάφανο σκληρό αλίτη με κογγώδη θραυσμό. Κάτω από τον πρώτο εβαποριτικό ορίζοντα υπάρχει μία εναλλαγή αργίλων, άμμων και εβαποριτών με συνολικό πάχος 240 m. Οι άργιλοι είναι σκουρόχρωμοι γκρι, σκληροί ενίοτε μαλακοί μεταβαίνοντας σε ιλυόλιθους, με ενστρώσεις διάφανων-ημιδιαφανών, μεσόκοκκων-χονδρόκοκκων γαλακτόχρωμων άμμων. Εντός της αλληλουχίας των εβαποριτικών οριζόντων 2, 3 και 4, βρίσκονται στρώματα αλίτη και ίχνη ανυδρίτη. Το τέταρτο εβαποριτικό στρώμα αποτελείται κυρίως από διαφανή-ημιδιαφανή αλίτη. Στο στρώμα αυτό παρεμβάλλεται ασβεστιτική άργιλος ή και ιλύς. Κάτω από την ακολουθία αυτή υπάρχει ένα στρώμα γκρι αργίλου με ίχνη άμμου. Κάτω από τον τέταρτο εβαποριτικό ορίζοντα, βρίσκεται ένας καλά ανεπτυγμένος σχηματισμός εβαπορίτη, που ονομάζεται "*ανώτερο κύριο άλας*". Αποτελείται εξολοκλήρου από γαλακτόχρωμο αλίτη που εμφανίζει μεγάλους κρυστάλλους. Κάτω από αυτόν τον εβαποριτικό ορίζοντα αυτό υπάρχει μία αλληλουχία καστανών γκρι αργίλων και γαλακτόχρωμων, διαφανών, μεσόκοκκων-αδρόκοκκων άμμων με ίχνη σιδηροπυρίτη και ίχνη γλαυκονίτη. Ο υποκείμενος σχηματισμός είναι το "*κατώτερο κύριο άλας*" και αποτελεί τον πιο παχύ και καλά ανεπτυγμένο εβαποριτικό ορίζοντα της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας. Το μέγιστο πάχος του ανέρχεται σε 75 m, ενώ περιέχει αλίτη και βαρύτη. Στο κατώτατο τμήμα του σχηματισμού υπάρχει ένα στρώμα σχιστοπηλού 10 m που θεωρείται υπερσυμπιεσμένη άργιλος, καθώς πιστεύεται ότι περιέχει ρευστά σε υψηλή πίεση. (Pollak 1979, Προέδρου 1979, Γεωργακόπουλος 2000, Μιχελάκη 2010)

### 1.1.3 Μετα-εβαποριτικοί σχηματισμοί

Κατά την διάρκεια Πλειοκαίνου-Πλειστοκαίνου αποτέθηκε μία κλαστική αλληλουχία που αποτελείται από άμμους και άργιλο. Η αλληλουχία αυτή αποτελείται από γαλακτόχρωμη, μεσόκοκκη-αδρόκοκκη, υπογωνιώδη σε περιπτώσεις απολιθωματοφόρα άμμο με ίχνη μοσχοβίτη. Η άμμος αυτή υπέρκειται μίας λεπτόκοκκης έως μεσόκοκκης άμμου, με υποστρόγγυλους κόκκους και ίχνη γλαυκονίτη και λεπτές ενστρώσεις ανοικτού-μέσου γκρι χρώματος ελαφρώς ασβεστολιθική και με εγκλείσματα σιδηροπυρίτη και ορισμένα στρώματα αργίλου. Οι παραπάνω σχηματισμοί έχουν ένα συνολικό πάχος 1370 m. Εν συνεχεία και σε μεγαλύτερο βάθος υπάρχει μία γαλακτόχρωμη, μεσόκοκκη μέχρι αδρόκοκκη άμμος, που σε κάποια σημεία μεταπίπτει σε ιλυόλιθο με αργιλικό συγκολλητικό υλικό.



Σχήμα 1.2 Εβαποριτικοί σχηματισμοί στην λεκάνη Πρίνου-Καβάλας. (Λαλεχός, 2006)

Αυτή η άμμος εμπεριέχει κόκκους ασβεστόλιθου, ανοικτού γκρι χρώματος, σε περιπτώσεις απαλό πορτοκαλί/λευκό, σκληρό και σε περιπτώσεις μετατρέπεται σε δολομίτη. Στο κάτω μέρος των μεταεβαποριτικών σχηματισμών και πάνω από τους εβαποριτικούς σχηματισμούς υπάρχει ένα στρώμα δείκτης, μία μάργα, ανοικτού έως μετρίου γκρι χρώματος, μαλακή, κολλώδης, ασβεστολιθική έως πολύ ασβεστολιθική, σταθερή έως πολύ σταθερή, με σκούρες αργιλικές ενστρώσεις. Το μέγιστο πάχος όλων των μετά-εβαποριτικών σχηματισμών φτάνει τα 2700 m (Pollak, 1979, Γεωργακόπουλος 2000, Νταγκουνάκη 2009, Μιχελάκη 2010).

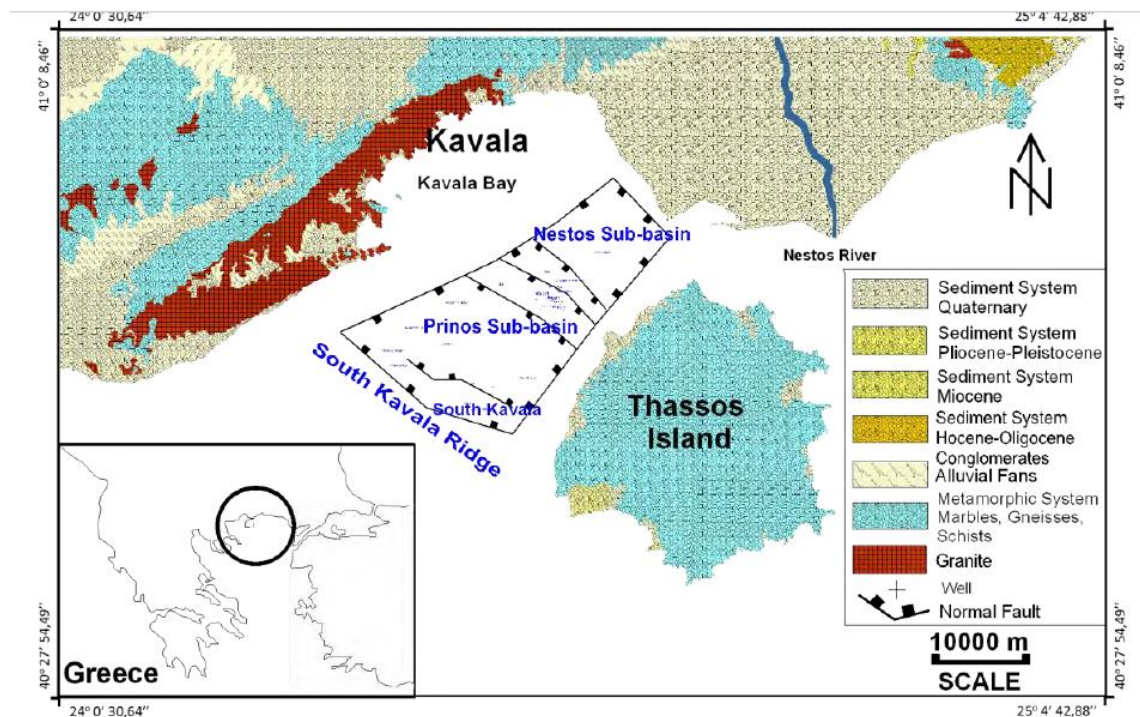
## 1.2 Γεωτεκτονική εξέλιξη λεκάνης Πρίνου

Η λεκάνη του Πρίνου θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως μία τυπική τεκτονική τάφρος, όπου τα ρήγματα που την οριοθετούν κλίνουν προς το κέντρο αυτής, ενώ παράλληλα σφραγίζουν την λεκάνη αποτρέποντας την διαφυγή των υδρογονανθράκων. (Mavromatidis et al., 2004).

Η ταφρογενής λεκάνη του Πρίνου βρίσκεται στο νοτιότερο άκρο της προ-άλπικης μάζα της Ροδόπης. Παρέμεινε πάνω από το επίπεδο της θάλασσας κατά την διάρκεια της Τηθύος και κατά το Μέσο Μειόκαινο άρχισε να βυθίζεται λόγω της εφελκυστικής

αλπικής τεκτονικής, η οποία οδήγησε στην ρήξη της πλάκας του Αιγαίου. Η οριζόντια ολισθήση τεκτονική του Βορείου Αιγαίου άφησε ανέπαφη την λεκάνη του Πρίνου καθώς και τις γειτονικές με αυτήν Μειοκαινικές λεκάνες. Η κατακόρυφη εφελκυστική τεκτονική είναι ο κύριος παράγοντας στον σχηματισμό και ανάπτυξη αυτών των λεκανών.

Περιθωριακά, μεγάλου μήκους και μεγάλης κλίμακας ρήγματα βαρύτητας ποικίλων γωνιών περικλείουν την λεκάνη σε ΒΑ-ΝΔ και ΒΔ-ΝΑ διεύθυνση από το δέλτα του Νέστου στο Βορρά μέχρι το κέρασ της Νοτίου Καβάλας στον νότο (Σχ. 1.3). Αυτά τα ρήγματα, πολύ συχνά σε μία κλιμακωτή μορφή, οδήγησαν στην ταφρογενετική εξέλιξη της λεκάνης του Πρίνου. Πολλά από τα ρήγματα αυτά είναι ακόμα ενεργά. Πολλά εσωτερικά ρήγματα, έχοντας κυρίως μία ΒΔ-ΝΑ διεύθυνση που διασχίζουν την λεκάνη ελέγχουν τον μηχανισμό παγίδευσης των υδρογονανθράκων.



Σχήμα 1.3 Γεωλογικός χάρτης περιβαλλόντων πετρωμάτων Πρίνου-Καβάλας (Kiomourtzi et al., 2007, 2016).

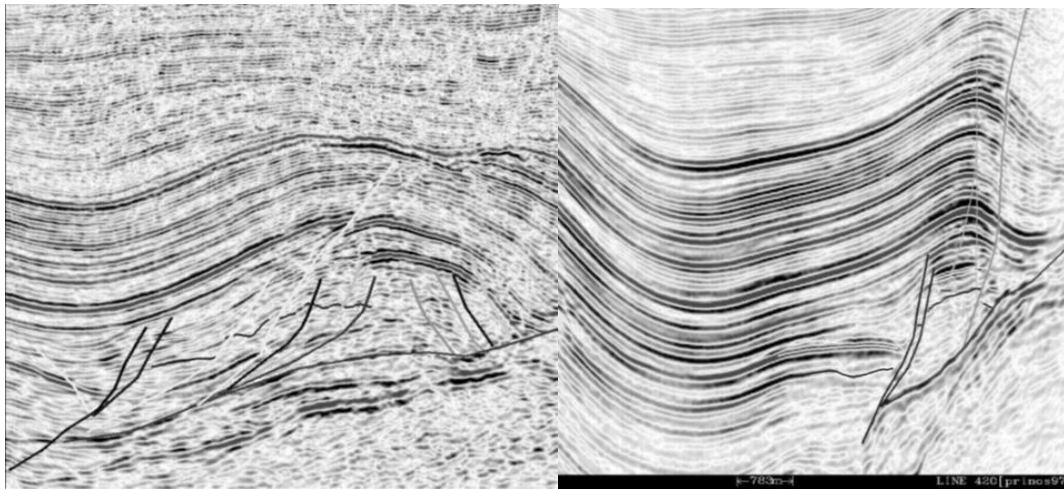
Συγγενετικά με αυτά τα ρήγματα σχηματίστηκαν αντίκλινα. Ο σχηματισμός του αντικλίνου έγινε ταυτόχρονα με την ιζηματογένεση που έδωσε ποικίλους λιθολογικούς σχηματισμούς, άλλαξε την μορφολογία της λεκάνης και την χώρισε σε δύο υπολεκάνες. Περιφερειακά ρήγματα με παρόμοιες κατευθύνσεις δημιούργησαν και αυτά αντικλινικές δομές εξαιτίας της κίνησης των τεμαχών. Εξαιτίας αυτού πολύ συχνά εμφανίζεται συμπίεση των παγίδων στα περιθώρια της λεκάνης.

Η ταφρογενής λεκάνη του Πρίνου με μήκος 38 km και ένα μέσο πλάτος περίπου 20 km μεταξύ των νήσων Θάσου και Θαλασσοπούλας και της απέναντι στεριάς διαχωρίζεται σε δύο υπολεκάνες από ένα τοπογραφικό επίπεδο μεγάλου ύψους στην περιοχή Αμμώδης. Το βάθος της θάλασσας δεν ξεπερνά τα 50 m. Η βόρεια υπολεκάνη σχηματίζει την υπολεκάνη Νέστου και η νότια υπολεκάνη, που είναι πιο βαθιά, είναι η υπολεκάνη Πρίνου (Σχ. 1.3). Κατά μήκος του νοτίου άκρου αυτού του υβώματος αναπτύχθηκε με μία προοδευτική ιζηματογένεση ένα σύστημα ΒΔ-ΝΑ παράλληλων ρηγμάτων οριζόντιας μετατόπισης με διεύθυνση κλίσης στα νότια προς το κέντρο της λεκάνης ακολουθώντας το τοπογραφικό ανάγλυφο. Επιπροσθέτως οριζόντιες μετατοπίσεις βοηθήθηκαν από την απόθεση εβαποριτών οριζόντων περιπλέκοντας ακόμη περισσότερο την τεκτονική της περιοχής. Μία τέτοια τεκτονική έφερε υποκείμενο του σχηματισμού ‘Κατώτερο κύριο άλας’ το πεδίο του Πρίνου ενώ ο υπερκείμενος σχηματισμός μετακινήθηκε νότια σχηματίζοντας το αντίκλινο-1. Ως εκ τούτου θα μπορούσαμε να πούμε πως οι παγίδες υδρογονανθράκων προέκυψαν από αντίκλινα ανατροπής μπροστά από συγγενετικά ρήγματα. Τυπικά παραδείγματα τα αντίκλινα στο πεδίο του Πρίνου και του Έψιλον που ανήκουν στην ίδια κατηγορία (Σχ. 1.4).

Το πεδίο Νοτίου Καβάλας νότια του Νέστου στο βόρειο τμήμα του έχει μία παρόμοια δομή με αυτή των αντικλίνων ως προς τα περιθωριακά ρήγματα. Η ενεργοποίηση των ρηγμάτων γινόταν παράλληλα με την ιζηματογένεση. Μια τέτοια κίνηση τεμαχών είχε ως αποτέλεσμα οι σχηματισμοί του Πρίνου να βρεθούν υποκείμενοι των εβαποριτών ενώ οι υπερκείμενοι σχηματισμοί μετατοπίστηκαν νότια σχηματίζοντας το μεγάλο αντίκλινο Βορείου Πρίνου-1. Σε αυτή την πολύ ρηγματωμένη περιοχή η πλειονότητα των παγίδων πετρελαίου παρουσιάζουν παρόμοια δομή αντικλίνου. Λόγω της συμπίεσης των πτερύγων φαινόμενα ολίσθησης εμφανίζονται πολύ συχνά. Ένα μεγάλο ρήγμα διεύθυνσης Α-Δ με κίνηση δεκάδων έως εκατοντάδων μέτρων διασχίζει το νότιο τμήμα και οδηγεί στην δημιουργία της παγίδας πετρελαίου με τη συμμετοχή του ρήματος της Καλληράχης σε συνδυασμό με το ΒΑ-ΝΔ διεύθυνσης περιφερειακό ρήγμα. (Proedrou, Papaconstantinou 2004).

Η λεκάνη του Πρίνου ήταν ανοικτή προς το Νότο στην ανοικτή θάλασσα κατά το πρώτο στάδιο της ιζηματογένεσης. Σταδιακά το ύψωμα της Καβάλας, μεταξύ της Θάσου και της απέναντι στεριάς, άρχισε να αναδύεται και να οδηγεί στην απομόνωση από την θάλασσα και τον μετασχηματισμό της λεκάνης με χαρακτηριστικά λιμνοθάλασσας κατά το Μεσσήνιο. Κατά τον ίδιο τρόπο, στην Θαλασσοπούλα στην Νοτιοανατολική πλευρά,

υπήρχε ύβωμα που λειτουργούσε μερικώς με τον ίδιο τρόπο, αλλά συμμετείχε στον ολοκληρωτικό αποκλεισμό της λεκάνης. (Proedrou, Papaconstantinou 2004)



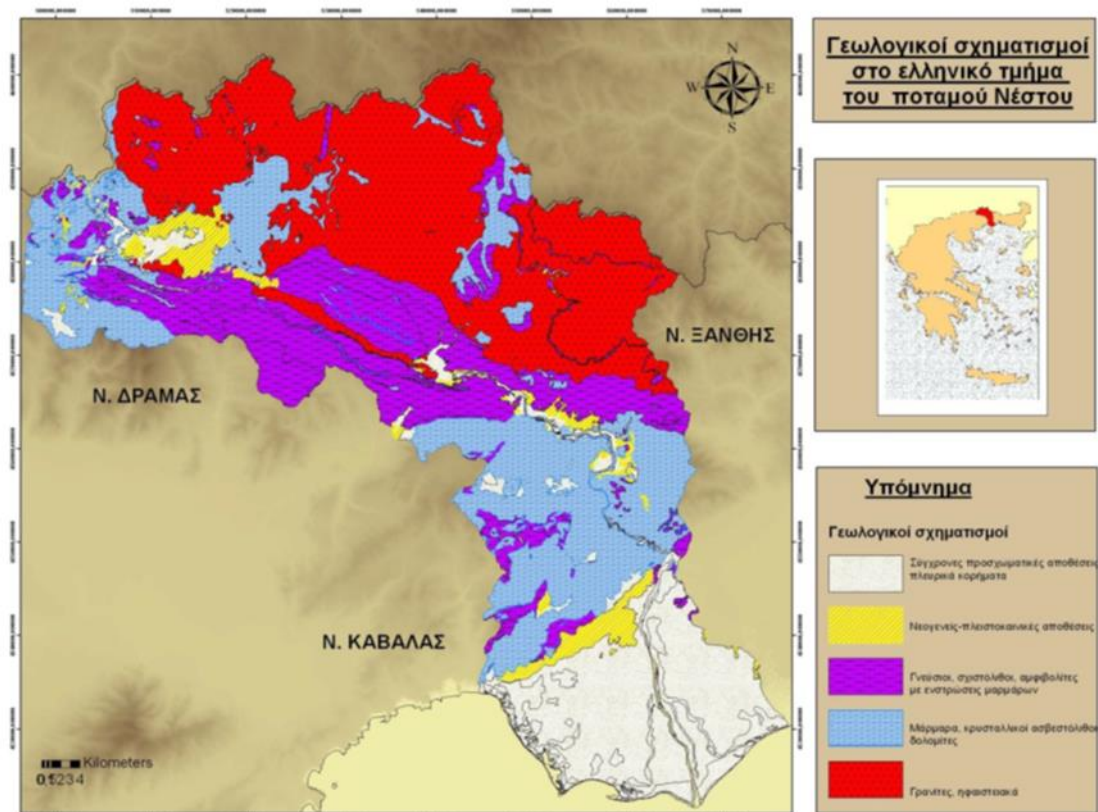
Σχήμα 1.4 Αντικλινικές δομές στο πεδίο του Πρίνου (αριστερά) και του Έψιλον (δεξιά) (Kioumourtzi et al., 2007).

### 1.3 Λεκάνη απορροής του Νέστου

Η λεκάνη απορροής του Νέστου (Σχ. 1.5) ξεκινά από τη Βουλγαρία και στο Ελληνικό χώρο καταλήγει ανατολικά της Καβάλας όπου αναπτύσσεται το δέλτα του ποταμού το οποίο καλύπτει μία περιοχή 450 km<sup>2</sup> (στην στεριά) σε έναν άξονα ΑΒΑ-ΔΝΔ. Το υποθαλάσσιο τμήμα του δέλτα του ποταμού Νέστου αποτελεί την λεκάνη του Πρίνου. Διαχωρίζεται από την λεκάνη της Ξάνθης-Κομοτηνής μέσω της ράχης Αβδήρων-Φαναρίου που αποτελείται από μεταμορφωμένα πετρώματα. Η λεκάνη οριοθετείται από δύο ρήγματα με διευθύνσεις Β70° Β160°. Σύμφωνα με τον Χιώτη (1993), ο σχηματισμός της λεκάνης του Νέστου και του Πρίνου οφείλεται σε μία ΒΑ-ΝΔ εκτατική τεκτονική συνοδευόμενη από μία μετάπτωση 12 km κατά μήκος του δεξιόστροφου οριζόντιου ρήγματος Καβάλας-Κομοτηνής-Ξάνθης. Στην περιοχή αυτή, μία πρώτη εκτατική φάση (Ολιγόκαινο) δημιούργησε μία πρώτη λεκάνη με κλίση Β50°. Η δομή αυτή διαμελίστηκε από εκτατικά ρήγματα Β120-140°. Κατά το Τεταρτογενές ένα νέο εκτατικό γεγονός με διεύθυνση Β-Ν ενίσχυσε την σημερινή εικόνα και ενεργοποίησε ρήγματα με διεύθυνση Β70°. (Kolios et al. 2007)

Το υπόβαθρο της περιοχής αποτελείται από μεταμορφωμένα πετρώματα της μάζας της Ροδόπης (γνεύσιοι, αμφιβολίτες και μάρμαρα) και έχει παραμορφωθεί από πολλά τεκτονικά επεισόδια. Από γεωφυσικές έρευνες και γεωτρήσεις γνωρίζουμε ότι

πάνω από το υπόβαθρο αυτό βρίσκονται ασύμφωνα ιζηματογενή πετρώματα Μειοκαινικής ηλικίας (μάργες, ψαμμίτες, πηλόλιθοι, λιγνίτες, άργιλοι, κροκαλοπαγή και ανυδρίτες) που χαρακτηρίζουν ένα περιβάλλον μίας υπάρχουσας λιμνοθάλασσας. Η τυπική στρωματογραφική στήλη για την λεκάνη του Νέστου αποτελείται από 800-900 μέτρα Πλειοκαινικά-Τεταρτογενή ιζήματα στο επάνω τμήμα και 700-900 μέτρα Μειοκαινικά ιζήματα στο κατώτερο τμήμα. Η ιζηματογενή λεκάνη του Νέστου άρχισε να δημιουργείται στο τέλος του Κάτω Μειοκαίνου, μετά τη κύρια συμπιεστική φάση του Ηωκαίνου. Η ιζηματογένεση ξεκίνησε με κλαστικές- δελταϊκές ηπειρωτικές αποθέσεις εναλλασσόμενες με λεπτόκοκκους ψαμμίτες, πηλόλιθους και αργίλους. Αυτά ακολουθήθηκαν από κροκαλοπαγή με ενστρώσεις λιγνιτών (Μέσο-Ανω Μειοκαίνο). (Lalechos 1986, Kolios et al. 2007)



Σχήμα 1.5 Γεωλογικοί σχηματισμοί της λεκάνης Νέστου στον Ελληνικό χώρο. (Petallas et al., 2005).

Κατά το Άνω Μειόκαινο η ιζηματογένεση συνεχίστηκε με μία εβαποριτική ακολουθία αποτελούμενη από ανυδρίτες με εναλλαγές λεπτών στρωμάτων ψαμμίτη, αργίλου και μάργας. Τα Πλειο-Τεταρτογενή ιζήματα χαρακτηρίζονται ως δελταϊκές αποθέσεις, αποτιθέμενες ασύμφωνα πάνω στις προηγούμενες σειρές. Οι σχηματισμοί





αυτοί αποτελούνται από χαλαρούς ψαμμίτες και αργίλους στα περιθώρια της λεκάνης και λιμναία ιζήματα στο κέντρο της λεκάνης. Το συνολικό πάχος της ακολουθίας αυτής είναι 3500-4000 m.



## Κεφάλαιο 2. Εργαστηριακές αναλύσεις δειγμάτων

Για την πετρογραφική μελέτη της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκαν 14 δείγματα από τον πυρήνα της γεώτρησης PB-14. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται τα βάθη ανάκτησης καθώς και ο χαρακτηρισμός των πετρωμάτων που έγινε κατά την ανάλυση του πυρήνα της γεώτρησης.

Πίνακας 2.1 Δείγματα υπό εξέταση πετρωμάτων, βάθος ανάκτησης και περιγραφής αυτών.

Δείγμα	Βάθος (m)	Περιγραφή
S1	2576,20-2577,05	Ψαμμίτης
S2	2579,55-2580,50	Ψαμμίτης
S3	2592,30-2593,20	Ψαμμίτης
S4	2598,00-2599,00	Ψαμμίτης
S5	2637,30-2638,24	Άργιλος
S6	2650,70-2651,60	Άργιλος
S7	2664,60-2665,55	Ψαμμίτης
S8	2722,10-2723,00	Ψαμμίτης
S9	2743,80-2744,35	Άργιλος
S10	2795,60-2796,50	Ψαμμίτης
S11	2802,00-2803,00	Άργιλος
S12	2817,70-2818,60	Άργιλος
S13	2825,77-2826,60	Άργιλος
S14	2832,20-2833,10	Ψαμμίτης

### 2.1 Χημικές κατεργασίες κατά Jackson

Στόχος των κατεργασιών κατά Jackson είναι η απομάκρυνση των διαλυτών ηλεκτρολυτών και των δισθενών εναλλακτικών κατιόντων, καθώς και η απομάκρυνση των χημικών συγκολλητικών ουσιών και ο υπολογισμός της ποσότητας αυτών. Επίσης είναι το πρώτο στάδιο για να παραληφθούν ακτινοδιαγράμματα των τριών κλασμάτων των ιζηματογενών πετρωμάτων, άμμου-ίλους-αργίλου, όπως και να κατασκευαστούν προσανατολισμένα δείγματα των αργιλικών κλασμάτων καθώς με την απομάκρυνση όλων αυτών των ανεπιθύμητων υλικών ενισχύεται ο βαθμός παράλληλου προσανατολισμού των κρυστάλλων των φυλλοπυριτικών ορυκτών και ως εκ τούτου αυξάνεται η ένταση τους στα περιθλασιογράμματα.

Η κατεργασία ξεκινά με την λήψη 20 γραμμαρίων αντιπροσωπευτικού δείγματος από κάθε ένα δείγμα της γεώτρησης. Για να γίνει αυτό απαιτήθηκε η θραύση των

δειγμάτων και η κονιοποίηση τους σε γουδί. Από το υλικό που προέκυψε, ελαττώθηκε το βάρος του δείγματος μέσω της τεταρτόμησης για την λήψη του αντιπροσωπευτικού δείγματος 20 g από το συνολικό δείγμα.

Τα δείγματα αυτά τοποθετήθηκαν σε φιάλες φυγοκέντρισης των 250 ml, ενώ για την κατεργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο ρυθμιστικά διαλύματα:

- 1) Ρυθμιστικό διάλυμα 1N οξικού νατρίου ( $\text{NaOAc}$ )-οξικού οξέος ( $\text{HOAc}$ ) με  $\text{pH}=5$ . Σε 1800 ml απιονισμένου  $\text{H}_2\text{O}$  διαλύουμε 54 ml  $\text{HOAc}$  και 164 g  $\text{NaOAc}$ . Η ρύθμιση του  $\text{pH}$  στο 5 γίνεται με τη προσθήκη  $\text{NaOAc}$  ή  $\text{HOAc}$ . Συμπληρώνουμε μέχρι τα 2000 ml με απιονισμένο  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 2) Ρυθμιστικό διάλυμα 0,3M κιτρικού νατρίου ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )-1M διττανθρακικού νατρίου ( $\text{NaHCO}_3$ ) με  $\text{pH}=7,3$ . Διαλύουμε 188 g κιτρικού νατρίου, 21 g διττανθρακικού νατρίου και 175 g χλωριούχου νατρίου περίπου σε 2000 ml απιονισμένου  $\text{H}_2\text{O}$ . Συμπληρώνουμε με απιονισμένο  $\text{H}_2\text{O}$  μέχρι τα 2500 ml.

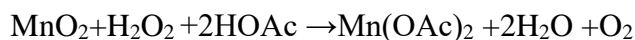
### 2.1.1 Απομάκρυνση ανθρακικών αλάτων

Για την απομάκρυνση των ανθρακικών αλάτων αρχικά τοποθετήθηκε σε κάθε φιάλη 100 ml ρυθμιστικού διαλύματος 1N οξικού νατρίου-οξικού οξέος. Μετά από ανάδευση το διάλυμα της κάθε φιάλης τοποθετήθηκε σε υδρόλουτρο στους  $80^\circ\text{C}$  όπου χωνεύτηκε για 30 λεπτά με συχνές αναδεύσεις. Έπειτα ακολούθησαν τρεις φυγοκεντρικές πλύσεις με το ρυθμιστικό διάλυμα οξικού νατρίου-οξικού οξέος.

### 2.1.2 Απομάκρυνση οργανικής ύλης και οξειδίου του μαγγανίου ( $\text{MnO}_2$ )

Μετά την απομάκρυνση των ανθρακικών ενώσεων από τα δείγματα σε κάθε φιάλη τοποθετήθηκαν 20 ml απιονισμένου ύδατος και τοποθετήθηκαν στο υδρόλουτρο. Εκεί προστέθηκαν 30 ml υπεροξειδίου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), σε έξι δόσεις των 5 ml, με συνεχείς αναδεύσεις. Η ένταση της αντίδρασης είναι έντονη σε δείγματα πλούσια σε οργανική ύλη, όπως αυτά της παρούσας διατριβής ειδικεύσης. Μετά την προσθήκη και της τελευταίας δόσης του  $\text{H}_2\text{O}_2$  οι φυγοκεντρικές φιάλες καλύφθηκαν με ύαλο και παρέμειναν στο υδρόλουτρο για τρεις ώρες. Μετά το πέρας των τριών ωρών, προστέθηκε ρυθμιστικό διάλυμα με  $\text{pH}=5$  έως του σημείου των 100 ml και τα δείγματα τοποθετήθηκαν στην φυγόκεντρο. Έπειτα πραγματοποιήθηκαν άλλες δύο

φυγοκεντρίσεις μία με το ρυθμιστικό διάλυμα pH=5 και μία με μεθανόλη (CH<sub>3</sub>OH). Μετά το πέρας της διεργασίας αυτής το σκούρο χρώμα των αρχικών υλικών που οφείλεται στην οργανική ύλη έχει εξαφανιστεί όπως και το MnO<sub>2</sub> λόγω της αντίδρασης:



### 2.1.3 Απομάκρυνση υδροξειδίων και οξειδίων του σιδήρου

Μετά την κατά σειρά απομάκρυνση ανθρακικών αλάτων και οργανικής ύλης, εν συνεχεία πραγματοποιήθηκε η απομάκρυνση των οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου (Fe). Στις φιάλες φυγοκέντρισης προστέθηκαν 15 ml κορεσμένου διαλύματος χλωριούχου νατρίου (NaCl) και απιονισμένου νερού μέχρι το σημείο των 150 ml. Τα δείγματα αναδεύτηκαν και τοποθετήθηκαν στην φυγόκεντρο. Μετά την απόχυση, προστέθηκαν 100 ml ρυθμιστικού διαλύματος με pH=7,3 και οι φιάλες μεταφέρθηκαν στο υδρόλουτρο. Στο υδρόλουτρο και μόλις η θερμοκρασία φτάσει τους 75-80°C, εισήχθησαν 4 g διθειονικού νατρίου (NaHSO<sub>4</sub>) και ακολούθησε ανάδευση του υλικού. Μετά από παραμονή των δειγμάτων στο υδρόλουτρο για 15 λεπτά ακολουθεί φυγοκέντριση και απόχυση. Εν συνεχεία πραγματοποιούνται άλλες δύο φυγοκεντρίσεις, μία με το ρυθμιστικό διάλυμα pH=7,3 και μία με μεθανόλη (CH<sub>3</sub>OH).

## 2.2 Κλασματοποίηση δειγμάτων

Για την παραλαβή του κλάσματος της άμμου (>2 mm) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ελεύθερης πτώσης ενώ της ιλύος και της αργίλου η φυγοκεντρική επιτάχυνση. Πριν από κάθε φυγοκέντριση και ελεύθερη πτώση το κάθε δείγμα υπέστη έντονη ανάδευση. Για τον αποχωρισμό του κλάσματος άμμου από την ιλύ και την άργιλο με γυάλινη ράβδο ενώ για τον αποχωρισμό της ιλύος από την άργιλο χρησιμοποιήθηκε δονητής υπερήχων. Ο χρόνος χρήσης του δονητή υπερήχων δεν υπερέβη το 1 λεπτό για να αποφευχθεί η θρόμβωση των κόκκων, λόγω της υπερθέρμανσης του αιωρήματος. Για την μέθοδο της ελεύθερης πτώσης χρησιμοποιήθηκαν τα νομογράμματα κατά Tanner και Jackson (1947) όπως φαίνονται στο Σχήμα 6. Η εκτίμηση της διαύγειας του υπερκείμενου κλάσματος για την ολοκλήρωση της απόληψης είναι υποκειμενική. Ο διαχωρισμός των ορυκτών δεν μπορεί να είναι τέλειος ώστε να ληφθεί κλάσμα ενός μόνο ορυκτού.

Η ταχύτητα καθίζησης  $U$  (cm/s) ενός κόκκου σύμφωνα με τον νόμο του Stokes (Blatt et al. 1972) πυκνότητας  $d_s$  (g/cm<sup>3</sup>) και διαμέτρου  $D$  (cm) μέσα σε ένα υγρό πυκνότητας  $d$  (g/cm<sup>3</sup>) και ιξώδους  $n$  (poises) είναι:

$$U=(d_s-d).g.D^2/18n$$

Όπου  $g$ =επιτάχυνση της βαρύτητας (cm/s<sup>2</sup>), ενώ ως πυκνότητα των κόκκων λαμβάνεται μέση τιμή λόγω της παρουσίας διαφορετικών ορυκτών. Συγκεκριμένα για κλάσματα κόκκων με διάμετρο  $>2 \mu\text{m} \rightarrow d_s=2,65$  (g/cm<sup>3</sup>) ενώ για κλάσματα  $<2 \mu\text{m} \rightarrow d_s=2,5$  (g/cm<sup>3</sup>).

Τα κλάσματα κόκκων της παρούσας διατριβής όπως και οι χρόνοι απόληξης σε θερμοκρασία 20°C φαίνονται στον Πίνακα 2.2.

Κατά το τέλος κάθε βήματος της χημικής κατεργασίας τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φούρνο σε θερμοκρασία περίπου 110°C, στέγνωσαν, ζυγίστηκαν και υπολογίστηκε η εκατοστιαία αναλογία κατά βάρος κάθε κλάσματος καθώς και το ποσοστό των ανθρακικών αλάτων, της οργανικής ύλης και των οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου.

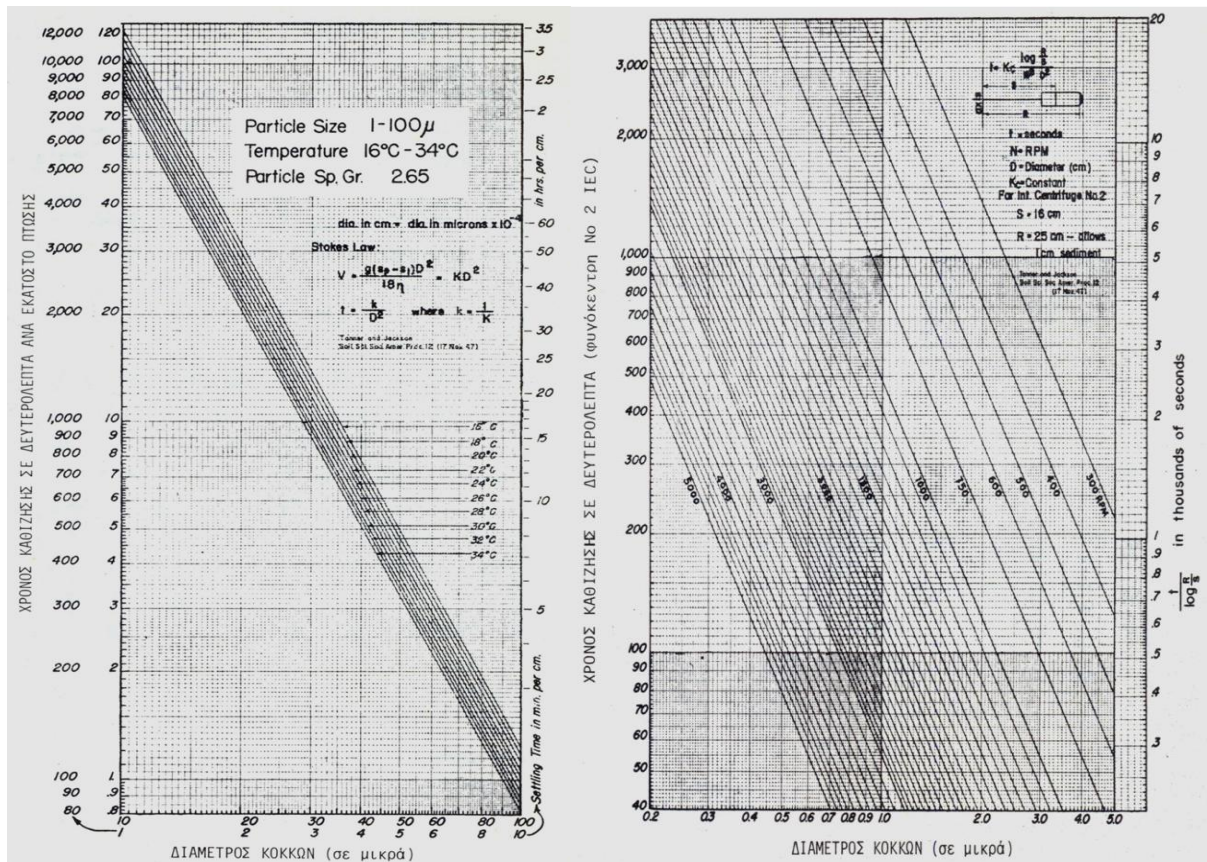
Πίνακας 2.2 Κλάσματα κόκκων και χρόνος απόληξης αυτών. (Τσιραμπίδης, 2008).

Κλάσμα	Διάμετρος κόκκων (μm)	Χρόνος απόληξης	Μέθοδος απόληξης
Άμμος	>63	↓4 cm:12 sec	Ελεύθερη πτώση
Ιλύς	63-2	↓1000 rpm:3 min	Φυγοκεντρική επιτάχυνση
Άργιλος	<2	↓1000 rpm:3 min	Φυγοκεντρική επιτάχυνση

### 2.3 Μικροσκοπική μελέτη

Από τα 14 δείγματα της γεώτρησης PB-14 επιλέχθηκαν τρία δείγματα (S1, S8, S14) για μικροσκοπική ανάλυση και προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης και των ιστολογικών χαρακτηριστικών (στρογγυλότητα, σφαιρικότητα κόκκων, μέσο μέγεθος κόκκων, κ.λπ.) των δειγμάτων. Τα τρία δείγματα αντιπροσωπεύουν το μικρότερο (2562,2-2577,05 m), το μέσο (2722,1-2723 m) και το μεγαλύτερο βάθος (2832,2-2833,1 m) της γεώτρησης από τα δείγματα που ήταν διαθέσιμα. Η μικροσκοπική εξέταση έγινε

σε πολωτικό μικροσκόπιο ZEISS στο εργαστήριο του τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ.



Σχήμα 2.1 Νομογράμματα χρόνου καθίζησης σωματιδίων με επιτάχυνση της βαρύτητας (αριστερά) και με φυγοκεντρική επιτάχυνση (δεξιά). (Tanner & Jackson, 1947).

## 2.4 Ορυκτολογική μελέτη

Για τις ανάγκες της παρούσας διατριβής ειδικεύσης χρησιμοποιήθηκε το περιθλασιόμετρο τύπου Philips P.W.1820/00 του τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ με μικροεπεξεργαστή P.W.1710/00. Οι ρυθμίσεις του μηχανήματος ήταν 35 kV και 25 mA χρησιμοποιώντας ακτινοβολία χαλκού ( $\text{CuK}_\alpha$ ) και φίλτρο Ni για την παραγωγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Η γωνία σάρωσης  $2\theta$  ήταν  $3^\circ$  έως  $63^\circ$  και η ταχύτητα σάρωσης  $1,2^\circ/\text{min}$ . Χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό πρόγραμμα P.C.-A.P.D. (1994) για την αυτόματη λήψη και επεξεργασία των δεδομένων της σάρωσης σε ψηφιακή μορφή. Η ταυτοποίηση του ορυκτού έγινε από τη βάση δεδομένων I.C.D.D.P.D.F. data.

Από τα κλάσματα που προέκυψαν από τις χημικές κατεργασίες κατά Jackson (άμμο-ιλύ-άργιλο), παρελήφθη τυχαίο δείγμα 10 g μέσω τεταρτόμησης για κάθε ένα από αυτά. Το δείγμα αυτό κονιοποιήθηκε και ομογενοποιήθηκε και κατασκευάστηκαν τυχαία προσανατολισμένα παρασκευάσματα για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των κλασμάτων.

Από το κλάσμα της αργίλου των δειγμάτων S5, S6 και S12 που αντιστοιχούν λιθολογικά στην τάξη των πηλολίθων κατασκευάστηκαν επίσης τα εξής παρασκευάσματα για τον προσδιορισμό των αργιλικών ορυκτών:

- Παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα όπου ενισχύεται η ένταση των ανακλάσεων (001) των φυλοπυριτικών ορυκτών.
- Παρασκευάσματα διαποτισμένα με αιθυλενογλυκόλη ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), για να αυξηθούν οι ενδοστοιβαδικές αποστάσεις και να υπάρξει μετατόπιση των ανακλάσεων στο περιθλασιόγραμμα.
- Παρασκευάσματα ύστερα από πύρωση στους  $550^\circ\text{C}$  για 2 ώρες, για να διακριθεί ο χλωρίτης από τον σμεκτίτη, ο βερμικουλίτης και τα ενδοστρωματωμένα ορυκτά ιλλίτη/σμεκτίτη (I/S).

## 2.5 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (X-ray Fluorescence-XRF)

Με τη μέθοδο αυτή γίνεται ένας προσδιορισμός των χημικών στοιχείων (κύριων και ιχνοστοιχείων) που συμμετέχουν στη δομή ενός δείγματος. Για να επιτευχθεί αυτό το δείγμα βομβαρδίζεται από ακτίνες-X, οι οποίες προσπίπτουν στο δείγμα και ανακλώνται. Από την διέγερση που προκαλείται στο δείγμα λόγω των ακτίνων-X παράγονται δευτερογενείς ακτίνες-X (φθορίζουσες) από το υπό εξέταση δείγμα προς το περιβάλλον με μήκη κύματος που προσδιορίζουν το είδος των ατόμων που βρίσκονται στη χημική σύσταση του δείγματος.

Η βάση της θεωρίας της μεθόδου XRF είναι πως το κάθε χημικό στοιχείο εκπέμπει μια χαρακτηριστική ακτινοβολία με μοναδικό μήκος κύματος όταν υπάρχει μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου από στοιβάδα υψηλότερης ενέργειας σε χαμηλότερης. Η ακτινοβολία αυτή δρα ως το δακτυλικό αποτύπωμα του χημικού στοιχείου και έτσι μπορεί να γίνει η ταυτοποίηση του. Το κάθε χημικό στοιχείο έχει καταναείμει τα ηλεκτρόνια του γύρω από το πυρήνα σε στοιβάδες κάθε μία από τις οποίες απαιτεί ένα συγκεκριμένο ποσό ενέργειας για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου. Η ενέργεια των ακτίνων-X που στέλνονται στο δείγμα κατά τη μέθοδο είναι μεγαλύτερη από την



ενέργεια που συγκρατεί το ηλεκτρόνιο στη στιβάδα. Όταν όμως υπάρχει αλλαγή στη δομή του ατόμου, και ένα ηλεκτρόνιο από μία εσωτερική στιβάδα απομακρύνεται, τότε αντικαθίσταται από ένα άλλο ηλεκτρόνιο του ατόμου από στιβάδα υψηλότερης ενέργειας. Η μετάπτωση αυτή σε στιβάδα διαφορετικής ενέργειας προκαλεί την παραγωγή και εκπομπή ακτίνων-X, που όπως προαναφέρθηκε είναι χαρακτηριστικές του κάθε ατόμου.(Papachristodoulou et al. 2007)

Για τον υπολογισμό πέρα από την ταυτοποίηση των χημικών στοιχείων και των ποσοστών αυτών στο δείγμα, εξετάζεται και το χρονικό διάστημα που εκπέμπεται η δευτερογενής ακτίνα-X. Ως εκ τούτου γίνεται υπολογισμός της εκπομπής της κάθε ακτίνας για το ίδιο χρονικό διάστημα υπολογίζοντας το ποσοστό της ακτινοβολίας ανά μονάδα χρόνου. Συνεπώς πέρα από την ερμηνεία των κορυφών της ενέργειας των ακτίνων-X, ερμηνεύουμε και το ποσοστό της ακτινοβολίας που εκπέμπεται ώστε να καταλήξουμε σε ακριβή ποσοστά της χημικής σύστασης του υπό εξέταση δείγματος.

Η μέθοδος XRF χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα δείγματα της διατριβής για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των δειγμάτων της γεώτρησης σε κύρια στοιχεία (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, K, Na, P). Για τον προσδιορισμό αυτό ποσότητα από το ολικό δείγμα κονιοποιήθηκε και κατασκευάστηκε υαλοποιημένο δισκίο με αναλογία δείγματος/υλικό τήξης 1/8 και σε θερμοκρασία 1200°C. Σαν υλικό τήξης χρησιμοποιήθηκε μίγμα τετραβορικού λιθίου ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) 34% και μεταβορικού οξέος ( $\text{LiBO}_2$ ) 66% ενώ η υαλοποίηση έγινε σε συσκευή τήξης τύπου Vulcan (FLUXANA, Deutschland).

Η ανάλυση έγινε στο Διατμηματικό εργαστήριο της Σχολής Θετικών Επιστημών του Α.Π.Θ.. Τα υαλοποιημένα δισκία αναλύθηκαν σε συνθήκες λειτουργίας 60 kV και 45 mA για τον προσδιορισμό των κύριων στοιχείων υπό μορφή οξειδίων. Το φασματόμετρο λειτουργεί με λυχνία Rh, σύστημα πέντε κρυστάλλων: LIF200, LIF220, LIF420, XS-55 και PET και δύο ανιχνευτές: ένα ανιχνευτή ροής αερίου (gas proportional counter) και ένα ανιχνευτή σπινθήρων (scintillation counter). Ο ανιχνευτής αερίου χρησιμοποιεί μίγμα αερίου που αποτελείται από 90% αργό (Ar) και μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ). Το φασματόμετρο βαθμονομήθηκε με βάση τα πρότυπα: G2(γρανίτης), GSN(γρανίτης), JR-1(ρυόλιθος), JG-3(γρανοδιорίτης), MAN(γρανίτης), ACE(γρανίτης) και RGM-1(ρυόλιθος).



## Κεφάλαιο 3. Αποτελέσματα αναλύσεων

### 3.1 Συγκολλητικά υλικά

Τα συγκολλητικά υλικά αποτελούνται από κρυσταλλικές ή/και άμορφες φάσεις που καθιζάνουν χημικά από τα ρευστά των πόρων. Τα συγκολλητικά υλικά επηρεάζουν σχεδόν όλα τα ιζηματογενή πετρώματα και είναι η κύρια διαδικασία μέσω της οποίας τα κλαστικά υλικά συμπαγοποιούνται.

Η συγκόλληση ή τσιμεντοποίηση των ιζημάτων ξεκινά σχεδόν άμεσα μετά την απόθεση τους σε μικρά βάθη. Όσο οι φυσικοχημικές συνθήκες το επιτρέπουν η διαδικασία της συγκόλλησης μπορεί να γίνει και σε μεγάλα βάθη με την βύθιση των ιζημάτων. Τα ρευστά που κινούνται ανάμεσα στους κόκκους ενός ιζήματος μεταφέρουν στην δομή τους χημικά στοιχεία τα οποία προέρχονται από την διάλυση κόκκων του ιζήματος. Κάτω από κατάλληλες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας τα ρευστά αποφορτίζονται από τα χημικά στοιχεία που κουβαλούν και τα αποθέτουν ως συγκολλητικά υλικά. Μέσω της διαδικασίας αυτής το ίζημα μετατρέπεται σε πέτρωμα με καθορισμένη δομή, πορώδες και διαπερατότητα. Η απόθεση του συγκολλητικού υλικού μπορεί να αλλάξει το αρχικό πορώδες και διαπερατότητα του ιζήματος καθορίζοντας την δυνατότητα αυτού να φιλοξενεί ή μη υδρογονάνθρακες. (Worden et al. 2003, Ali et al. 2010)

Πάνω από 40 ορυκτά έχουν ταυτοποιηθεί ως συγκολλητικά υλικά, αλλά τα πιο κοινά είναι ο ασβεστίτης, τα πολύμορφα του πυριτίου (κρυσταλλικά και άμορφα), ο ανυδρίτης, ο δολομίτης, ο αιματίτης, οι άστριοι, ο σιδηρίτης, η γύψος, τα αργιλικά ορυκτά, οι ζεόλιθοι και ο βαρύτης.

Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα υπολογισμού των συγκολλητικών ουσιών των εξεταζόμενων δειγμάτων της γεώτρησης PB-14. Από τα αποτελέσματα αυτά προέκυψαν οι εξής παρατηρήσεις:

Η μεγαλύτερη παρουσία συγκολλητικών υλικών παρουσιάζεται στο δείγμα S6 με τιμή 27,7%, ενώ η μικρότερη στο δείγμα S10 με τιμή 4,5% κ.β. Τα ανθρακικά άλατα παρουσιάζουν την μέγιστη τιμή στο δείγμα S6 με 17,3% και την μικρότερη τιμή στο δείγμα S10 με 2,6% κ.β. Το  $MnO_2$  και η οργανική ύλη παρουσιάζουν ελάχιστο στο δείγμα S14 με τιμή 0,9%, ενώ μέγιστο στο S6 με τιμή 3,1% κ.β. Τέλος, τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου παρουσιάζουν την μέγιστη τιμή στο δείγμα S6 με 7,4% και την ελάχιστη τιμή στο S7 με 0,8% κ.β.

Από την συσχέτιση του βάθους των δειγμάτων με τα ποσοστά του κάθε συγκολλητικού υλικού (Σχ. 3.1.) παρατηρείται μία κοινή συμπεριφορά για όλα τα συγκολλητικά υλικά. Συγκεκριμένα, παρατηρούνται τέσσερις περιοχές σε βάθη 2576-2599 m, 2664-2723 m, 2796 m και 2832 m με τα ελάχιστα ποσοστά συγκολλητικής ύλης και τρεις περιοχές σε βάθη 2637-2652 m, 2744 m και 2802-2826 m. με τα μέγιστα.

Πίνακας 3.1 Κατανομή των συγκολλητικών υλικών (% κ.β.) των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Δείγμα	Βάθος (m)	Ανθρακικά άλατα	Οργανική ύλη και MnO <sub>2</sub>	Οξειδία-υδροξείδια του σιδήρου	Σύνολο
S1	2576,20-2577,05	4,9	1,4	1,5	7,9
S2	2579,55-2580,50	2,9	1,0	1,3	5,2
S3	2592,30-2593,20	4,4	1,2	1,0	6,7
S4	2598,00-2599,00	4,7	1,2	1,3	7,2
S5	2637,30-2638,24	11,8	2,9	5,5	20,2
S6	2650,70-2651,60	17,3	3,1	7,4	27,7
S7	2664,60-2665,55	3,4	1,1	0,8	5,3
S8	2722,10-2723,00	3,2	1,0	1,2	5,4
S9	2743,80-2744,35	8,3	2,5	1,7	12,6
S10	2795,60-2796,50	2,6	1,1	0,8	4,5
S11	2802,00-2803,00	11,6	1,9	3,5	17,1
S12	2817,70-2818,60	11,2	2,8	6,0	20,0
S13	2825,77-2826,60	13,2	2,0	5,3	20,6
S14	2832,20-2833,10	2,8	0,9	0,9	4,5

Πιο αναλυτικά για κάθε κατηγορία συγκολλητικών υλικών έχουμε:

### 3.1.1 Ανθρακικά συγκολλητικά υλικά

Τα ανθρακικά συγκολλητικά υλικά παρουσιάζουν υψηλές τιμές στα δείγματα S6 17,3%, S13 13,2, S5 11,8%, S11 11,6%, S12 11,2%, S9 8,3%. Ελάχιστες τιμές παρουσιάζονται στα δείγματα S1 4,9%, S3 4,4%, S4 4,7%, S7 3,4%, S8 3,2%, S2 2,9%, S14 2,8% και S10 2,6% .

Ο Ιωακειμίδης (2015) μελετώντας τρήματα παραγωγικών γεωτρήσεων από τη λεκάνη Πρίνου-Καβάλας διαπίστωσε ότι τα ανθρακικά συγκολλητικά υλικά κυμαίνονται μεταξύ 3,4% και 14,3% κ.β. με τις μέγιστες ποσότητες να παρατηρούνται σε βάθη 2635-2640 m.

Σύμφωνα με τον Tucker (2001) τα ανθρακικά συγκολλητικά υλικά στους ψαμμίτες αποτελούνται κατά κύριο λόγο από ασβεστίτη, δολομίτη, ανκερίτη και σιδηρίτη, ενώ ο μαγνησίτης και ο ροδοχρωσίτης απαντώνται σπάνια. Τα ανθρακικά συγκολλητικά υλικά μπορούν να δημιουργηθούν τόσο από διαλύματα που προκύπτουν από το ίδιο το πέτρωμα μέσω της διάλυσης ανθρακικών βιοκλαστών, ηφαιστειοκλαστικών κόκκων και πλαγιοκλάστων πλούσιων σε ασβέστιο, όσο και από την διαλυτοποίηση ανθρακικών πετρωμάτων και εβαποριτών στα περιβάλλοντα πετρώματα. Η χημική σύσταση των ρευστών των πόρων καθώς και ο τρόπος ροής των ρευστών μέσα στους πόρους είναι από τους σημαντικότερους παράγοντες για τον σχηματισμό των ανθρακικών συγκολλητικών υλικών. Ο σχηματισμός αυτός λαμβάνει χώρα όταν υπάρξει κορεσμός της ρευστής φάσης των πόρων σε ανθρακικό ασβέστιο ( $\text{CaCO}_3$ ). Σε μικρά βάθη ο κορεσμός αυτός μπορεί να οφείλεται στην εξάτμιση, ενώ σε μεγαλύτερα βάθη στην αύξηση του pH και της θερμοκρασίας.

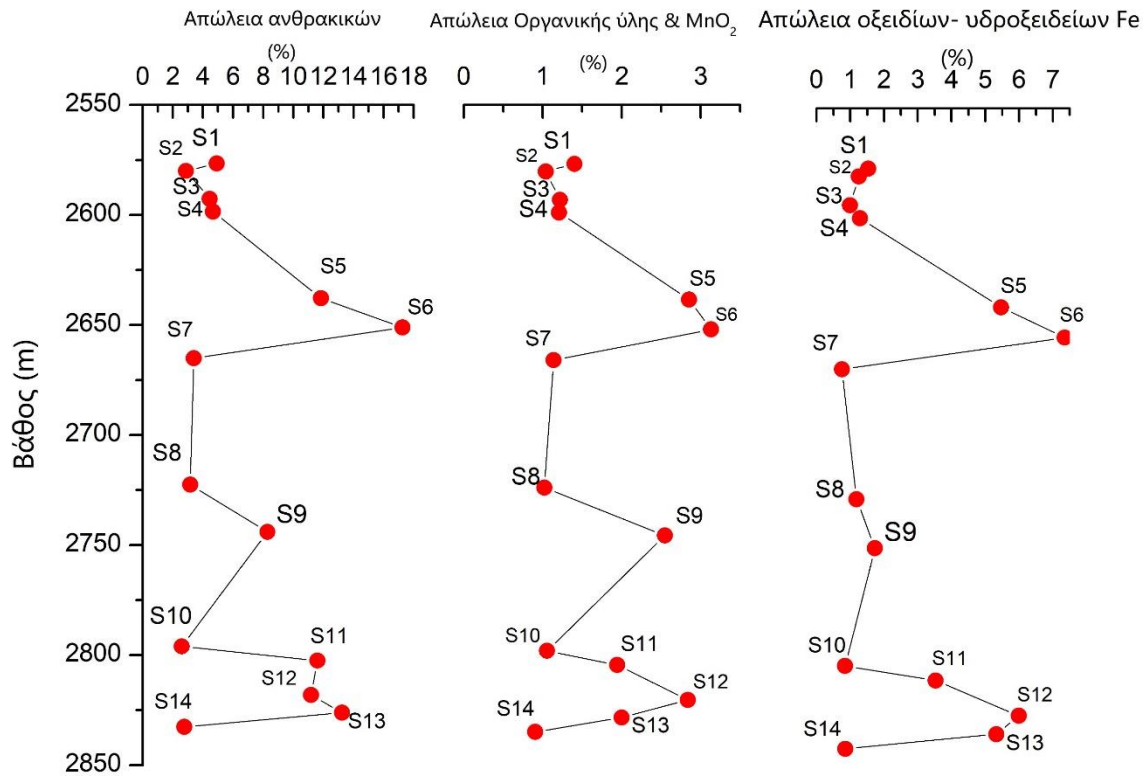
### 3.1.2 Οργανική ύλη και $\text{MnO}_2$

Η οργανική ύλη και το  $\text{MnO}_2$  παρουσιάζουν στα εξεταζόμενα δείγματα παρόμοια συμπεριφορά με τα ανθρακικά συγκολλητικά υλικά. Οι υψηλότερες τιμές παρατηρούνται στα δείγματα: Οι μεγαλύτερες τιμές παρατηρούνται στα δείγματα: S6 3,1%, S5 2,9%, S12 2,8%, S9 2,5%, S13 2% και S11 1,9%. Οι χαμηλότερες τιμές παρατηρούνται στα δείγματα: S1 1,4%, S3 1,2%, S4 1,2%, S7 1,1%, S10 1,1%, S2 1%, S8 1% και S14 0,9%.

Ο Ιωακειμίδης (2015) μελετώντας τμήματα παραγωγικών γεωτρήσεων από τη λεκάνη Πρίνου-Καβάλας διαπίστωσε ότι η οργανική ύλη και το  $\text{MnO}_2$  κυμαίνονται μεταξύ 1,1 και 4,5% κ.β. με τις μέγιστες ποσότητες να παρατηρούνται σε βάθη 2635-2640m

Η οργανική ύλη που υπάρχει μέσα στα ιζήματα αντιπροσωπεύει τα απομεινάρια του φυτοπλαγκτόν, ζωοπλαγκτόν καθώς και των ανώτερων ζωικών και φυτικών οργανισμών που εγκλωβίστηκαν μέσα στα ιζήματα. Η διατήρηση της οργανικής ύλης μέσα στα πετρώματα είναι μια δύσκολη διαδικασία που απαιτεί κατάλληλες φυσικοχημικές και γεωλογικές συνθήκες. Μια γρήγορη βύθιση της περιοχής και ανοξικές συνθήκες θα διατηρήσουν την οργανική ύλη στο μεγαλύτερο ποσοστό της. Οι διάφορες βιοχημικές και χημικές αλλαγές που συμβαίνουν στο πέτρωμα κατά τα στάδια της διαγένεσης θα οδηγήσουν στον σχηματισμό ενός αδιάλυτου υλικού, του

κηρογόνου, που αποτελεί τον πρόδρομο των υδρογονανθράκων. Οι ανοξικές συνθήκες που απαιτούνται για την διατήρηση της οργανικής ύλης απαντώνται σε μεγαλύτερο βαθμό σε πιο λεπτόκοκκα πετρώματα, όπως οι πηλόλιθοι, τα οποία μέσω της πιο μικρής διαπερατότητας που παρουσιάζουν προστατεύουν την οργανική ύλη από την αλληλεπίδραση της με το οξυγόνο που φέρουν τα ρευστά των πόρων (Boggs, 2009).



Σχήμα 3.1 Διαγράμματα κατανομής των συγκολλητικών υλικών σε σχέση με το βάθος.

### 3.1.3 Οξείδια και υδροξείδια του Fe

Η κατανομή των οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου με το βάθος φαίνεται στο σχήμα 3.1 και παρουσιάζει παρόμοια πορεία με τα άλλα συγκολλητικά υλικά. Αναλυτικά, υψηλότερες τιμές παρουσιάζονται στα δείγματα S6 7,4%, S12 6%, S5 5,5%, S13 5,3% και S11 3,5%. Οι μικρότερες τιμές παρουσιάζονται στα δείγματα S9 1,7%, S1 1,5%, S2 1,3%, S4 1,3%, S8 1,2%, S3 1%, S14 0,9%, S7 0,8% και S10 0,8%.

Ο Ιωακειμίδης (2015) μελετώντας τμήματα παραγωγικών γεωτρήσεων από τη λεκάνη Πρίνου-Καβάλας διαπίστωσε ότι τα οξείδια και υδροξείδια του Fe κυμαίνονται

μεταξύ 0,8% και 3,4% κ.β. με τις μέγιστες ποσότητες να παρατηρούνται σε βάθη 2755-2760 m.

Η παρουσία των οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου μπορεί να προέρχεται είτε από κλαστικές πηγές, όπου μέσω της χημικής αποσάθρωσης συγκεντρώνονται σε μεγάλες ποσότητες είτε μέσω διαγενετικών διαδικασιών. Σε αυτές τις περιπτώσεις σίδηρος παρέχεται από την διάλυση πυριτικών ορυκτών όπως του ολιβίνη, των αμφιβόλων, των πυροξένων, του χλωτίτη, του βιοτίτη και σιδηρούχων μεταλλικών ορυκτών και ανθρακικών αλάτων. Εάν το περιβάλλον είναι οξειδωτικό τότε ο σίδηρος σχηματίζει κρυστάλλους αιματίτη. Εάν οι συνθήκες είναι αναγωγικές ο σίδηρος μπορεί να εισέλθει στην δομή αργιλικών ορυκτών προσφέροντας ένα πράσινο χρώμα στα ιζήματα ή με τη συνεισφορά θείου από την οργανική ύλη να δώσει σε ένα έντονα αναγωγικό περιβάλλον σιδηροπυρίτη (Tucker, 2001).

Οι παραπάνω αναγωγικές συνθήκες επικρατούν σε ένα θαλάσσιο περιβάλλον σχηματισμού πηλόλιθων, κυρίως με τη δράση τουρβιδικών ρευμάτων, εντός των οποίων ευνοείται και η συγκέντρωση και διατήρηση της οργανικής ύλης. Αυτή η οργανική ύλη, στα στάδια της διαγένεσης που ακολουθούν, θα δώσει υγρούς ή αέριους υδρογονάνθρακες ανάλογα με τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (Boggs, 2009).

### 3.2 Κλασματοποίηση και λιθολογική ταξινόμηση

Από τα αποτελέσματα την κλασματοποίησης των δειγμάτων της γεώτρησης PB-14 προέκυψαν τα ποσοστά των κλασμάτων άμμου (2mm-63μm), ιλύος (63μm-2μm) και αργίλου (<2μm) για κάθε δείγμα (Πίν.3.2). Με τα αποτελέσματα αυτά έγινε η ταξινόμηση τους σε διάφορες λιθολογικές τάξεις. Στη παρούσα διατριβή έγινε χρήση των τριγωνικών διαγραμμάτων του Sheppard (1954) όπως τροποποιήθηκε από τον Schlee (1973) και των Folk et al. (1970) απουσία κροκάλων. Στα διαγράμματα αυτά οι λιθολογικές τάξεις καθορίζονται από τα ποσοστά των κλασμάτων άμμου, ιλύος και αργίλου.

Με βάση τη λιθολογική ταξινόμηση του Sheppard (1954) τα δείγματα S1, S2, S3, S4, S7, S8, S10 και S14 χαρακτηρίζονται ως άμμοι (Σχ. 3.2). Τα δείγματα S5, S9, S11 και S13 χαρακτηρίζονται ως ιλυώδεις άμμοι και τα δείγματα S6 και S12 χαρακτηρίζονται ως αμμώδεις ιλύες.

Πίνακας 3.2 Ποσοστά (%κ.β) άμμου-ιλύς-αργίλου όπως προέκυψαν μετά τις χημικές διεργασίες κατά Jackson για κάθε εξεταζόμενο δείγμα της γεώτρησης PB-14.

Δείγμα	Βάθος (m)	Άμμος	Ιλύς	Αργίλος
S1	2576,20-2577,05	80,10	17,58	2,32
S2	2579,55-2580,50	89,96	7,25	2,80
S3	2592,30-2593,20	90,43	6,95	2,63
S4	2598,00-2599,00	89,17	8,40	2,43
S5	2637,30-2638,24	47,69	36,93	15,38
S6	2650,70-2651,60	29,44	51,66	18,91
S7	2664,60-2665,55	92,78	5,53	1,69
S8	2722,10-2723,00	91,83	6,72	1,45
S9	2743,80-2744,35	60,38	37,72	1,90
S10	2795,60-2796,50	94,89	4,73	0,38
S11	2802,00-2803,00	54,77	39,31	5,92
S12	2817,70-2818,60	36,08	56,15	7,77
S13	2825,77-2826,60	56,17	33,80	10,03
S14	2832,20-2833,10	91,37	7,00	1,63

Με βάση την λιθολογική ταξινόμηση του Folk et al. (1970) τα δείγματα S1, S2, S4, S9, S11 και S13 χαρακτηρίζονται ως ιλυοαμμώδη, τα δείγματα S3, S7, S10 και S14 ως άμμοι και τα δείγματα S5, S6 και S12 χαρακτηρίζονται ως αμμοϊλυώδη (Σχ. 3.3).

Από το διάγραμμα τόσο του Sheppard (1954) όσο και του Folk et al. (1970) γίνεται αντιληπτό ότι τα δείγματα S5, S6 και S12 ανήκουν στην λιθολογική τάξη των πηλών αφού το άθροισμα του ποσοστού ιλύς+άργιλος σε αυτά τα δείγματα ξεπερνά το 50% κ.β όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.4. Αντίθετα, τα υπόλοιπα δείγματα της συγκεκριμένης εργασίας (S1, S2, S3, S4, S7, S8, S9, S10, S11, S13 και S14) κατατάσσονται στη λιθολογική τάξη των άμμων αφού το ποσοστό του κλάσματος άμμου στα δείγματα αυτά είναι πάνω από 50% κ.β. Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της λιθολογικής ταξινόμησης εμφανίζονται στο Πίνακα 3.3.

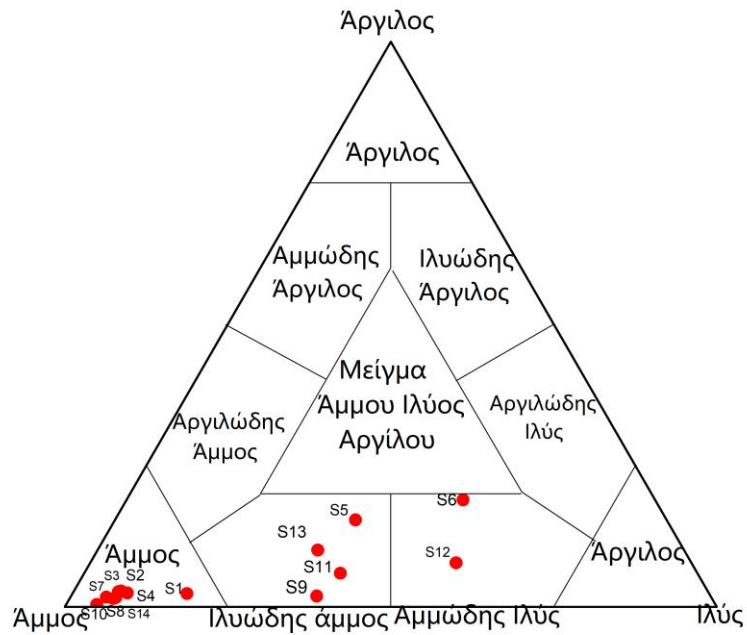
Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι υπάρχει συμφωνία μεταξύ των δύο λιθολογικών κατατάξεων και ως εκ τούτου όλα τα δείγματα, εκτός των S5, S6 και S12 που είναι πηλοί, ταξινομούνται ως άμμοι και μπορούν να αξιολογηθούν περαιτέρω ως ψαμμίτες. Αντίθετα τα τρία δείγματα που είναι πηλοί θα αξιολογηθούν ως πηλόλιθοι.



Οι ψαμμίτες κατατάσσονται γενικά σε δύο κατηγορίες, τους κλαστικούς και ηφαιστειοκλαστικούς ψαμμίτες. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι ψαμμίτες που προήλθαν από την διάβρωση και την αποσάθρωση πυριγενών, μεταμορφωμένων και ιζηματογενών πετρωμάτων, ενώ στη δεύτερη κατηγορία περιέχουν κατά κύριο λόγο ηφαιστειακής προέλευσης κλαστικά υλικά, συμπεριλαμβανομένου γυαλιού (Boggs, 2009).

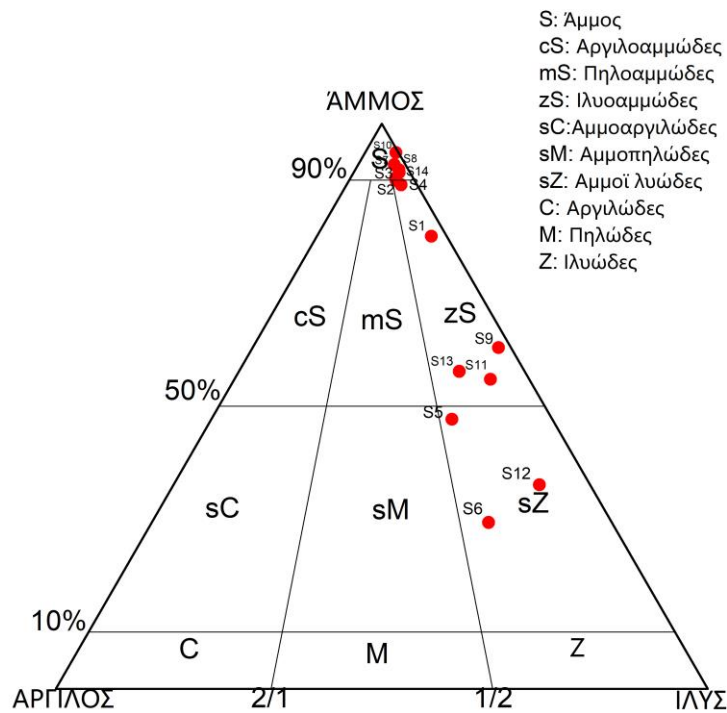
Πίνακας 3.3 Λιθολογική ταξινόμηση των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Δείγμα	Βάθος (m)	Sheppard (1954)	Folk et al. (1970)
S1	2576,20-2577,05	Άμμος	Ιλοσαμμώδες
S2	2579,55-2580,50	Άμμος	Ιλοσαμμώδες
S3	2592,30-2593,20	Άμμος	Άμμος
S4	2598,00-2599,00	Άμμος	Ιλοσαμμώδες
S5	2637,30-2638,24	Ιλυώδης Άμμος	Αμμοϊλυώδες
S6	2650,70-2651,60	Αμμόδης Ιλύς	Αμμοϊλυώδες
S7	2664,60-2665,55	Άμμος	Άμμος
S8	2722,10-2723,00	Άμμος	Άμμος
S9	2743,80-2744,35	Ιλυώδης Άμμος	Ιλοσαμμώδες
S10	2795,60-2796,50	Άμμος	Άμμος
S11	2802,00-2803,00	Ιλυώδης Άμμος	Ιλοσαμμώδες
S12	2817,70-2818,60	Αμμόδης Ιλύς	Αμμοϊλυώδες
S13	2825,77-2826,60	Ιλυώδης Άμμος	Ιλοσαμμώδες
S14	2832,20-2833,10	Άμμος	Άμμος



Sheppard et al. 1954

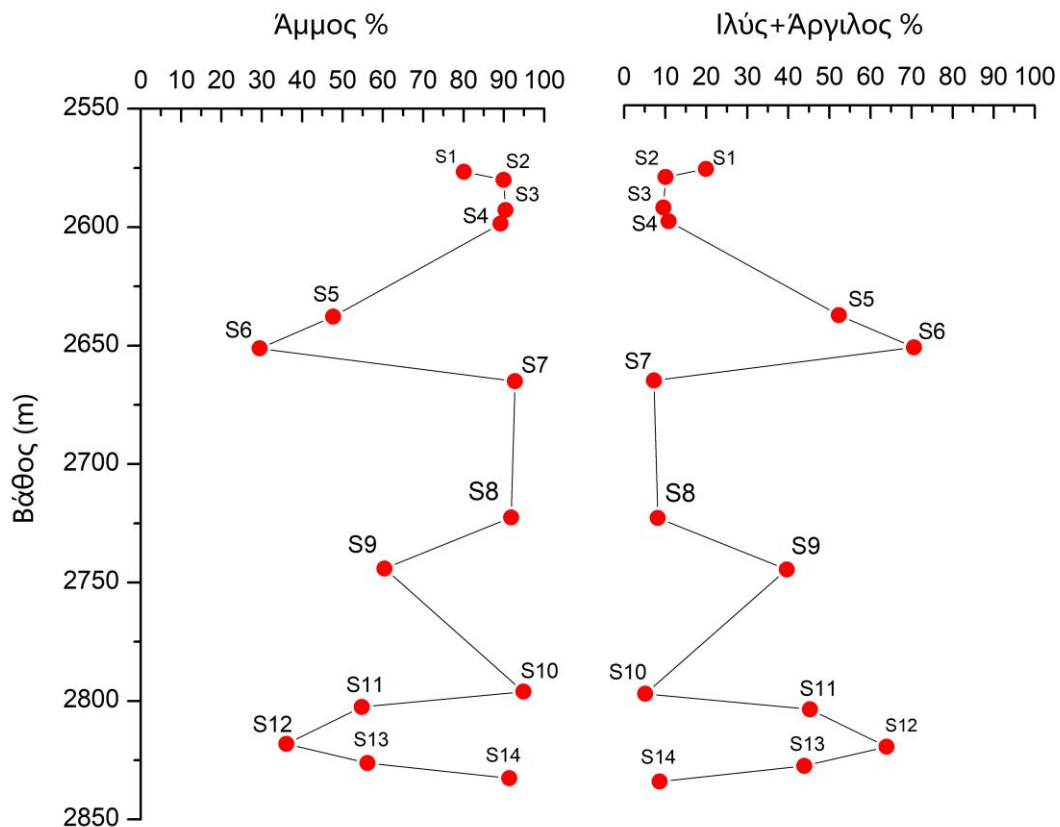
Σχήμα 3.2 Λιθολογική ταξινόμηση των εξεταζόμενων δειγμάτων κατά Sheppard et al. (1954).



S: Άμμος  
cS: Αργιλοαμμώδεις  
mS: Πηλοαμμώδεις  
zS: Ιλυοαμμώδεις  
sC: Αμμοαργιλώδεις  
sM: Αμμοπηλώδεις  
sZ: Αμμοί λυώδεις  
C: Αργιλώδεις  
M: Πηλώδεις  
Z: Ιλυώδεις

Folk et al. 1970

Σχήμα 3.3 Λιθολογική ταξινόμηση των εξεταζόμενων δειγμάτων κατά Folk et al. (1970).



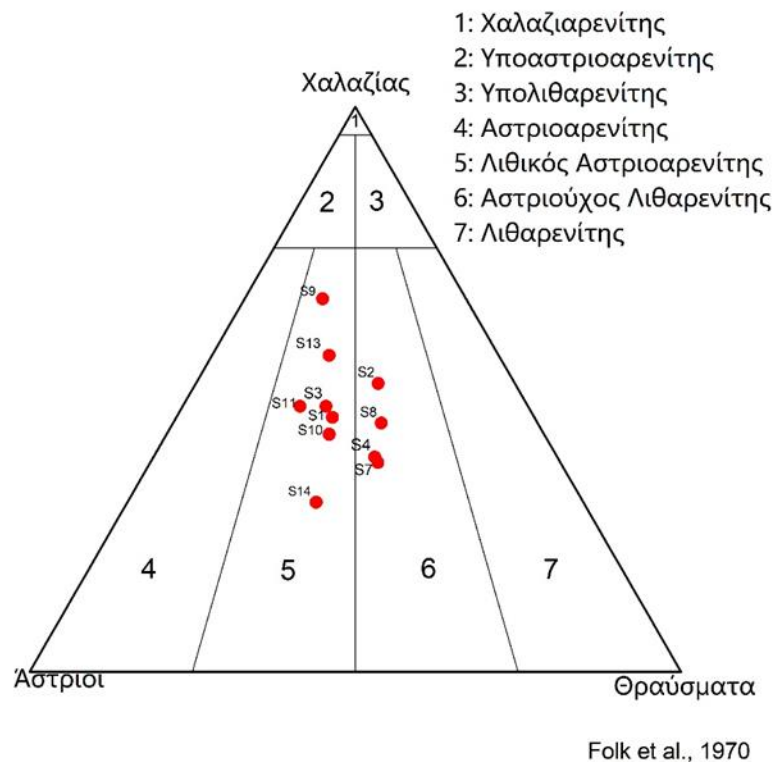
Σχήμα 3.4 Κατανομή του κλάσματος της άμμου και του πηλού (ιλύς+αργίλος) με το βάθος.

Η σύσταση των ψαμμιτών χαρακτηρίζεται από την παρουσία κατά κύριο λόγο χαλαζία, αστρίων και θραυσμάτων. Υπάρχουν και άλλα ορυκτά που συναντώνται στους ψαμμίτες όπως οι μαρμαρυγίες, οι αμφίβολοι, ο χλωρίτης, κ.α., όμως το ποσοστό συμμετοχή είναι συνήθως μικρό και για αυτό δεν λαμβάνονται υπόψη στην ταξινόμηση αυτών. Η ταξινόμηση των ψαμμιτών γίνεται μέσω τριγωνικών διαγραμμάτων όπου λαμβάνονται υπόψη τα ποσοστά συμμετοχής των χαλαζία, αστρίων και λιθικών θραυσμάτων ενώ η διαφορά τους έγκειται στον αν θα συμπεριληφθεί στην ταξινόμηση το υλικό πλήρωσης. Ως υλικό πλήρωσης ορίζεται το κλαστικό υλικό με μέγεθος  $< 0,03$  mm (30  $\mu$ m). (Boggs 2009).

Σύμφωνα με το τριγωνικό διάγραμμα των Folk et al. (1970) στην ταξινόμηση των ψαμμιτών δεν λαμβάνεται υπόψη το υλικό πλήρωσης, και προκύπτει ότι (Σχ. 3.5) τα δείγματα S1, S3, S9, S10, S11, S12, S13 και S14 χαρακτηρίζονται ως λιθικοί αστριοαρενίτες ενώ τα δείγματα S2, S4, S7 και S8 ως αστριούχοι λιθαρενίτες.

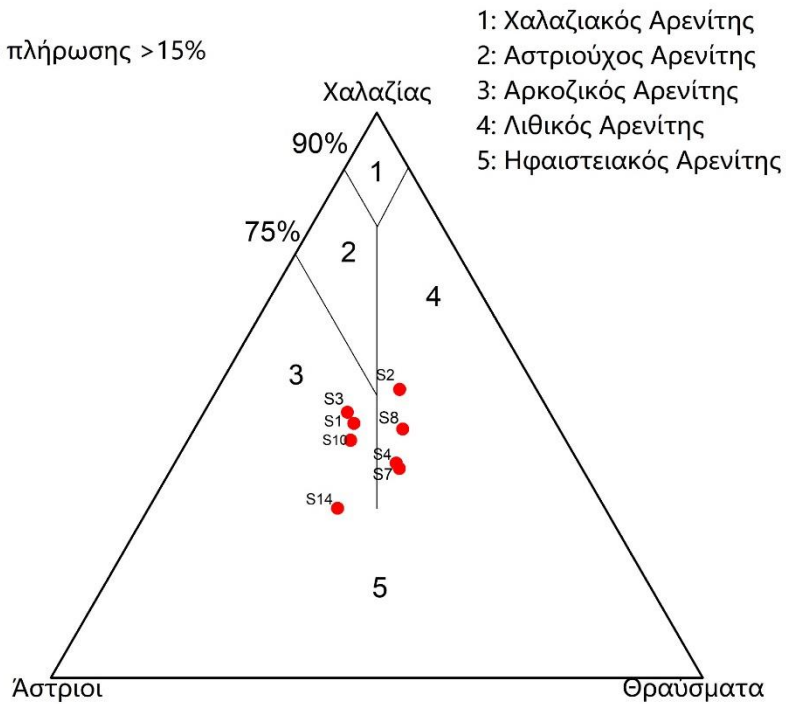
Σύμφωνα με την ταξινόμηση των Williams et al. (1954) ψαμμίτες με υλικό πλήρωσης <15% ονομάζονται αρενίτες ενώ ψαμμίτες με υλικό πλήρωσης >15% βάκες. Έτσι, οι εξεταζόμενοι αρενίτες με βάση τα αντίστοιχα τριγωνικά διαγράμματα (Σχ. 3.6) ταξινομούνται ως αρκοζικοί, δείγματα S1, S3, S10 και S14, και ως λιθικοί, δείγματα S2, S4, S7 και S8. Στα αντίστοιχα διαγράμματα ταξινόμησης για τους βάκες το δείγμα S9 κατατάσσεται ως αστριούχος βάκης, ενώ τα δείγματα S11 και S13 χαρακτηρίζονται ως αρκοζικοί βάκες.

Σύμφωνα με την ταξινόμηση των Pettijohn et al. (1973) ψαμμίτες με υλικό πλήρωσης <15% ονομάζονται αρενίτες ενώ ψαμμίτες με υλικό πλήρωσης >15% γραουβάκες. Έτσι, οι εξεταζόμενοι αρενίτες με βάση τα αντίστοιχα τριγωνικά διαγράμματα (Σχ. 3.7) ταξινομούνται ως αρκοζικοί αρενίτες τα δείγματα S1, S3, S10 και S14 και ως λιθικοί αρενίτες τα δείγματα S2, S4, S7 και S8. Όσον αφορά τους εξεταζόμενους γραουβάκες, τα δείγματα S9, S11 και S13 χαρακτηρίζονται ως αστριούχοι γραουβάκες.



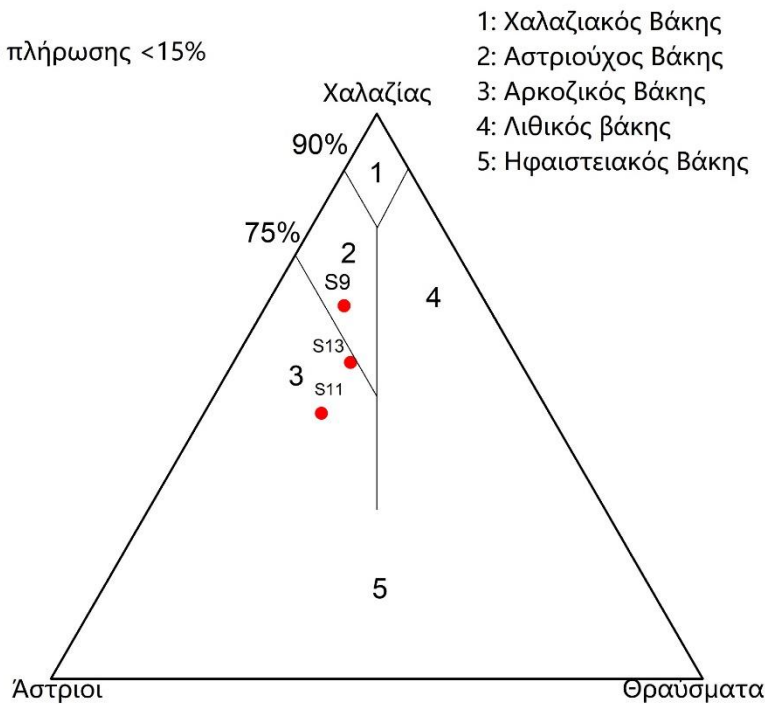
Σχήμα 3.5 Τριγωνικό διάγραμμα ταξινόμησης ψαμμιτών κατά Folk et al. (1970).

Υλικό πλήρωσης >15%



Williams et al., 1954

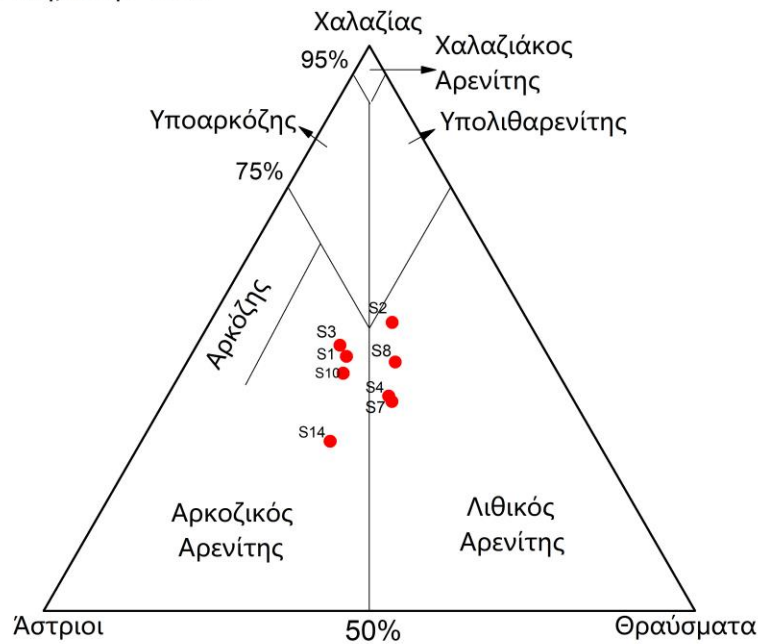
Υλικό πλήρωσης <15%



Williams et al., 1954

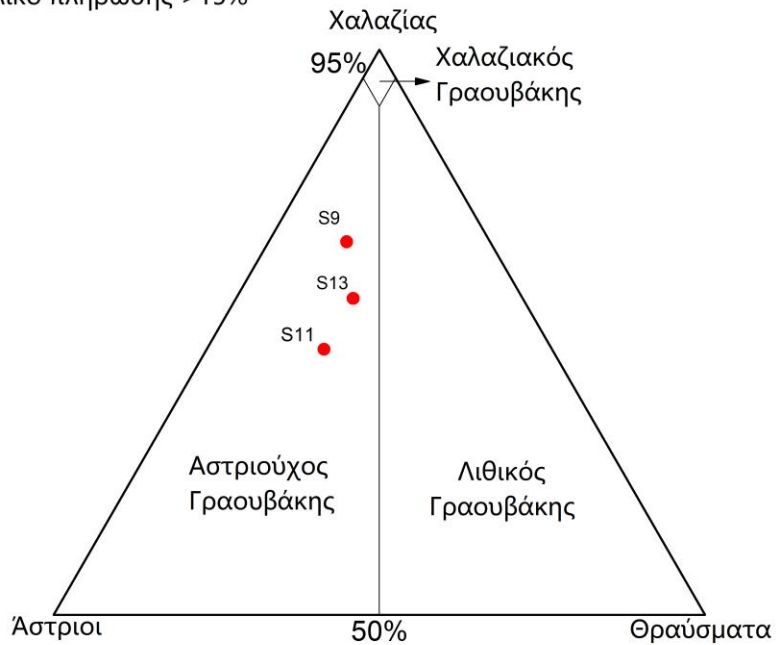
Σχήμα 3.6 Τριγωνικά διαγράμματα ταξινόμησης ψαμιτών κατά Williams et al. (1954).

Υλικό πλήρωσης <15%



Pettijohn et al., 1973

Υλικό πλήρωσης >15%



Pettijohn et al., 1973

Σχήμα 3.7 Τριγωνικά διαγράμματα ταξινόμησης ψαμμιτών κατά Pettijohn et al. (1973).

Στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ταξινόμησης των εξεταζόμενων ψαμμιτικών δειγμάτων. Όπως προκύπτει, τα εξεταζόμενα δείγματα είναι στην πλειοψηφία τους αρενίτες, ενώ οι ταξινομήσεις είναι σε πολύ καλή συμφωνία μεταξύ τους.

Πίνακας 3.4 Ταξινόμηση των εξεταζόμενων ψαμμιτικών δειγμάτων.

Δείγμα	Βάθος (m)	Williams et al. 1954	Pettijohn et al. 1973	Folk et al. 1970
S1	2576,20-2577,05	Αρκοζικός Αρενίτης	Αρκοζικός Αρενίτης	Λιθικός Αστριοαρενίτης
S2	2579,55-2580,50	Λιθικός Αρενίτης	Λιθικός Αρενίτης	Αστριούχος Λιθαρενίτης
S3	2592,30-2593,20	Αρκοζικός Αρενίτης	Αρκοζικός Αρενίτης	Λιθικός Αστριοαρενίτης
S4	2598,00-2599,00	Λιθικός Αρενίτης	Λιθικός Αρενίτης	Αστριούχος Λιθαρενίτης
S7	2664,60-2665,55	Λιθικός Αρενίτης	Λιθικός Αρενίτης	Αστριούχος Λιθαρενίτης
S8	2722,10-2723,00	Λιθικός Αρενίτης	Λιθικός Αρενίτης	Αστριούχος Λιθαρενίτης
S9	2743,80-2744,35	Αστριούχος Βάκης	Αστριούχος Γραουβάκης	Λιθικός Αστριοαρενίτης
S10	2795,60-2796,50	Αρκοζικός Αρενίτης	Αρκοζικός Αρενίτης	Λιθικός Αστριοαρενίτης
S11	2802,00-2803,00	Αρκοζικός Βάκης	Αστριούχος Γραουβάκης	Λιθικός Αστριοαρενίτης
S13	2825,77-2826,60	Αρκοζικός Βάκης	Αστριούχος Γραουβάκης	Λιθικός Αστριοαρενίτης
S14	2832,20-2833,10	Αρκοζικός Αρενίτης	Αρκοζικός Αρενίτης	Λιθικός Αστριοαρενίτης

Ως πηλόλιθοι ορίζονται τα κλαστικά ιζηματογενή πετρώματα, που αποτελούνται από κόκκους μικρότερους των 63  $\mu\text{m}$ . Πρόκειται για τα πιο διαδεδομένα ιζηματογενή πετρώματα καθώς αποτελούν το 45-55% του συνόλου των ιζηματογενών πετρωμάτων όλων των κατηγοριών (Tucker, 2009). Μπορούν να αποτεθούν σχεδόν σε όλα τα περιβάλλοντα απόθεσης και η ορυκτολογία τους αποτελείται κυρίως από αργιλικά ορυκτά και χαλαζία. Καθώς αυτά τα πετρώματα έχουν κλαστικό χαρακτήρα η ορυκτολογία των αργιλικών ορυκτών που συμμετέχουν μπορούν να μας δώσουν πληροφορίες για της συνθήκες απόθεσης και το παλαιοκλίμα της περιοχής. Αυτού του είδους τα δεδομένα θα εξαχθούν, μεταξύ άλλων, στην συγκεκριμένη εργασία προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά το παλαιοκλίμα της λεκάνης του Πρίνου.

Η ταξινόμηση τους βασίζεται στην δομή και την υφή του εκάστοτε πετρώματος και όχι στην ορυκτολογία των κλαστικών υλικών που το αποτελούν. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα πολλοί γεωλόγοι να χρησιμοποιούν επιθετικούς προσδιορισμούς στην ονοματολογία των πετρωμάτων αυτών όπως είναι το χρώμα ή το είδος του συγκολλητικού υλικού.

Οι προτεινόμενες όμως ταξινομήσεις των πηλολίθων στηρίζονται στην σχετική αναλογία του ποσοστού ιλύος-αργίλου και στην παρουσία ή απουσία ελασματοειδούς δομής ή μαζώδους δομής και στη στρώση. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν οι ταξινομήσεις των Pickard et al. (1971) και Potter et al. (1980).

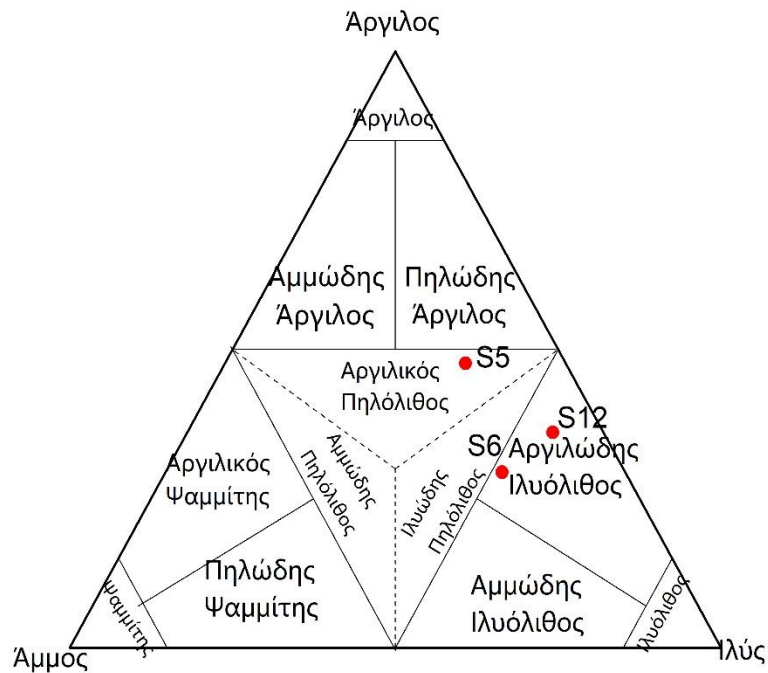
Η ταξινόμηση κατά Potter et al. (1980) στηρίζεται κυρίως στη μακροσκοπική παρατήρηση και ιδιαίτερα στη δομή και εμφάνιση του πετρώματος, ενώ η μόνη αναλογία που χρησιμοποιεί στην αξιολόγηση του πετρώματος είναι αυτή της ιλύος με την άργιλο. Από την ταξινόμηση αυτή (Πίν. 3.5) τα δείγματα S5, S6 και S12 χαρακτηρίζονται ως φυλλώδη ιλυόλιθοι. Τα δείγματα των πηλολίθων για την ταξινόμηση κατά Potter et al. (1980) φαίνονται στο Παράρτημα.

Σε αντίθεση με την ταξινόμηση των Potter et al. (1980) η ταξινόμηση των Pickard et al. (1971) ακολουθεί την λογική της ταξινόμησης των δειγμάτων με βάση τα ποσοστά άμμου-ιλύος-αργίλου σε τριγωνικό διάγραμμα (Σχήμα 3.8). Σύμφωνα με το διάγραμμα αυτό τα δείγματα S6 και S12 χαρακτηρίζονται ως αργιλώδεις ιλυόλιθοι, ενώ το δείγμα S5 ως αργιλικός πηλόλιθος.

Πίνακας 3.5 Ταξινόμηση πηλολίθων Potter et al. (1980).

Συστατικά μεγέθους αργίλου (%)	0-32	33-65	66-100
Φυσική εμφάνιση	τραχύς	πηλώδης	λιπαρός
ΜΗ ΑΠΟΣΚΛΗΡΥΜΕΝΟΙ			
Πάχος στρωμάτων >10 mm	Στρωματώδης ιλύς	Στρωματώδης πηλός	Στρωματώδης αργιλοπηλός
Πάχος φύλλων <10 mm	Φυλλώδης ιλύς	Φυλλώδης πηλός	Φυλλώδης αργιλοπηλός
ΑΠΟΣΚΛΗΡΥΜΕΝΟΙ			
Πάχος στρωμάτων >10 mm	Στρωματώδης ιλυόλιθος	Πηλόλιθος	Αργιλόλιθος
Πάχος φύλλων <10 mm	Φυλλώδης ιλυόλιθος	Σχιστοπηλός	σχιστάργιλος





Pickard et al., 1971

Σχήμα 3.8 Τριγωνικό διάγραμμα ταξινόμησης πηλολίθων κατά Pickard et al. (1971).

### 3.3 Ορυκτολογικά αποτελέσματα

#### 3.3.1 Μικροσκοπική ανάλυση

Για τις ανάγκες της συγκεκριμένης διατριβής κατασκευάστηκαν τρεις λεπτές τομές από ψαμμιτικούς ορίζοντες για την μικροσκοπική παρατήρηση των ιστολογικών και ορυκτολογικών χαρακτηριστικών των εξεταζόμενων πετρωμάτων. Τα δείγματα S1 (2576,2-2577,05 m), S8 (2722,1-2723 m) και S14 (2832,2-2833,1 m) επιλέχθηκαν για το σκοπό αυτό καθώς αντιπροσωπεύουν το ελάχιστο, μέσο και μέγιστο βάθος των διαθέσιμων ψαμμιτικών δειγμάτων και πιθανώς να παρουσιάζουν διαγενετικές μεταβολές. Η κατασκευή των λεπτών τομών, η μικροσκοπική μελέτη και φωτογράφιση των ιστολογικών και ορυκτολογικών χαρακτηριστικών των εξεταζόμενων ψαμμιτικών δειγμάτων έγινε στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-

Κοιτασματολογία του τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ.. Αντιπροσωπευτικές μικροσκοπικές εικόνες των δειγμάτων βρίσκονται στο Παράρτημα.

Το δείγμα S1 αποτελείται από υποστρογγυλεμένους κόκκους με μέτρια ταξινόμηση και μέσο μέγεθος κόκκων 0,04 mm, ενώ ο μεγαλύτερος κόκκος που παρατηρήθηκε έχει μέγεθος 1,75 mm. Οι κόκκοι στο δείγμα S1 μετρήθηκαν σε ποσοστό 72%, τα θραύσματα 20% και το υλικό πλήρωσης 8%. Ορυκτολογικά αποτελείται από χαλαζία (37%), πλαγιόκλαστο (15%), μικροκλινή (5%), ορθόκλαστο (5%), μοσχοβίτη (6%) και βιοτίτη (4%). Οι κρύσταλλοι των καλιούχων αστρίων και τα πλαγιόκλαστα παρουσιάζουν καολινίωση. Το υλικό πλήρωσης είναι ασβεστίτικο, ενώ το πέτρωμα τόσο ιστολογικά, όσο και ορυκτολογικά χαρακτηρίζεται ως ανώριμο.

Το δείγμα S8 αποτελείται από υποστρογγυλεμένους κόκκους με φτωχό έως μέτρια ταξινόμηση και μέσο μέγεθος κόκκων 0,77 mm, ενώ ο μεγαλύτερος κόκκος που παρατηρήθηκε έχει μέγεθος 2,1 mm. Οι κόκκοι στο δείγμα S8 μετρήθηκαν σε ποσοστό 70%, τα θραύσματα 25% και το υλικό πλήρωσης 5%. Ορυκτολογικά αποτελείται από χαλαζία (35%), ορθόκλαστο (15%), πλαγιόκλαστο (10%) μικροκλινή (4%), μοσχοβίτη (3%) και βιοτίτη (3%). Το υλικό συγκόλλησης είναι ασβεστίτικο, ενώ το πέτρωμα τόσο ιστολογικά, όσο και ορυκτολογικά χαρακτηρίζεται ως ανώριμο.

Το δείγμα S14 αποτελείται από υποστρογγυλεμένους κόκκους με μέτρια ταξινόμηση και μέσο μέγεθος κόκκων 0,69 mm, ενώ ο μεγαλύτερος κόκκος που παρατηρήθηκε έχει μέγεθος 2,2 mm. Οι κόκκοι στο δείγμα S14 μετρήθηκαν σε ποσοστό 68%, τα θραύσματα 25% και το υλικό πλήρωσης 7%. Ορυκτολογικά αποτελείται από χαλαζία (26%), ορθόκλαστο (15%), πλαγιόκλαστο (14%) μικροκλινή (6%), μοσχοβίτη (3%), βιοτίτη (2%), γλωρίτης (1%) και αμφίβολος (1%). Το υλικό συγκόλλησης είναι αιματιτικό, ενώ το πέτρωμα τόσο ιστολογικά, όσο και ορυκτολογικά χαρακτηρίζεται ως ανώριμο (Weller 1960).

### 3.3.2 Ακτινογραφική εξέταση ορυκτών

Την κλασματοποίηση, μετά τις κατεργασίες κατά Jackson, των εξεταζόμενων δειγμάτων και την παραλαβή των τριών κλασμάτων άμμου, ιλύος και αργίλου ακολούθησε η παρασκευή ομογενοποιημένων δειγμάτων κάθε κλάσματος για την ακτινογραφική μελέτη αυτών. Έτσι για κάθε δείγμα της γεώτρησης προέκυψαν τρία ακτινοδιαγράμματα, ένα για κάθε κλάσμα κλαστικού υλικού. Στα δείγματα των πηλολίθων (S5, S6, S12) έγινε επιπλέον μελέτη της ορυκτολογίας του αργιλικού

κλάσματος για τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των αργιλικών ορυκτών που παίζουν καθοριστικό ρόλο στο προσδιορισμό του παλαιοκλίματος της περιοχής του Πρίνου.

Για την αναγνώριση των ορυκτών συστατικών των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι κύριες σταθερές πλέγματος  $d$  (Πιν. 3.6) όπως αυτές δίνονται από τους Klug and Alexander (1974), Hower et al. (1976) και Moore and Reynolds (1997). Τα αργιλικά ορυκτά αναγνωρίστηκαν από το κλάσμα της αργίλου από περιθλασιογράμματα που προέκυψαν από ειδικά προετοιμασμένα παράλληλα παρασκευάσματα τα οποία ακολούθως τοποθετήθηκαν σε ατμούς αιθυλενογλυκόλης για 48 ώρες και κατόπιν υπέστησαν πύρωση στους  $550\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ . Μέσα από αυτές τα αργιλικά ορυκτά διαχωρίστηκαν και έγιναν ξεκάθαρες οι κορυφές ανάκλασης αυτών. Εν συνεχεία παρατίθενται τα χαρακτηριστικά των αργιλικών ορυκτών που αποτελούν βασικούς λίθους για τον προσδιορισμό του παλαιοπεριβάλλοντος.

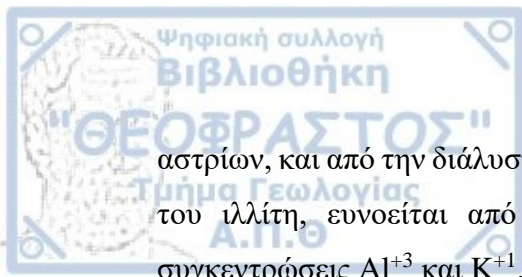
Πίνακας 3.6 Κορυφές περίθλασης ορυκτών που βρέθηκαν στα εξεταζόμενα δείγματα.

Ορυκτό	Γωνία $2\theta^{\circ}$	$d$ (Å)	Απαριθμήσεις/ δευτερόλεπτο (cps)
Χαλαζίας	20,8	4,26	765
Πλαγιόκλαστο	28,0	3,18	1350
Ορθόκλαστο	27,5	3,24	1350
Ασβεστίτης	29,4	3,04	1370
Δολομίτης	31,0	2,88	1150
Σύνολο Αργιλικών	19,7	4,50	260
Σμεκτίτης (003)	16,1	5,5	0,81MIF
Ιλλίτης ή Μαρμαρυγίες(002)	17,7	5,0	0,51MIF
Καολινίτης(002)	24,9	3,58	2,19MIF
Χλωρίτης(004)	25,2	3,53	2,19MIF

### 3.3.2.1 Μαρμαρυγίες

Τα ορυκτά της ομάδας των μαρμαρυγιών είναι υδροξυλιωμένες φυλλοπυριτικές ενώσεις του Fe ή Mg και Al. Η δομή τους αποτελείται από δύο σειρές τετραέδρων πυριτίου και μία σειρά οκταέδρων Fe ή Mg και Al που βρίσκεται ανάμεσα στις σειρές των τετραέδρων. Το κενό που δημιουργείται από τις στοιβάδες αυτές καλύπτεται από μονοσθενή κατιόντα και αποτελεί την ενδοστοιβάδα.

Ως ιλλίτης στην παρούσα διατριβή ορίζεται το σύνολο των μαρμαρυγιών που απαντάται στο κλάσμα της αργίλου, δηλαδή σε κοκομετρικά μεγέθη μικρότερα των 2  $\mu\text{m}$ . Ο ιλλίτης προέρχεται από την αποσάθρωση των πυριτικών ορυκτών, κυρίως των



αστρίων, και από την διάλυση του μοσχοβίτη. Ο σχηματισμός των ορυκτών της ομάδας του ιλλίτη, ευνοείται από αλκαλικές συνθήκες περιβάλλοντος και από υψηλές συγκεντρώσεις  $Al^{+3}$  και  $K^{+1}$ .

Τα περιθλασιογράμματα της ομάδας των μαρμαρυγιών χαρακτηρίζονται από δύο ισχυρές ανακλάσεις στα 10 και 3,3 Å. Στα δείγματα του ιλλίτη οι κορυφές αυτές παρουσιάζονται περισσότερο ευρείες. Οι ανακλάσεις αυτές παραμένουν αναλλοίωτες τόσο μετά από επεξεργασία σε θάλαμο με ατμούς αιθυλενογλυκόλης, όσο και μετά από θερμική κατεργασία στους 550°C. Για τον προσδιορισμό ύπαρξης βιοτίτη ή γλαυκονίτη έναντι του μοσχοβίτη σημαντικό ρόλο παίζει η ανάκλαση στα 5 Å. Στους μαρμαρυγίες με μεγάλη περιεκτικότητα σε Fe η ανάκλαση είναι μικρή ενώ αντίθετα στο μοσχοβίτη είναι ισχυρή.

### 3.3.2.2 Ομάδα Σμεκτιτών

Η ομάδα των σμεκτιτών περιλαμβάνει υδροξυλιωμένα δευτερογενή ένυδρα φυλλοπηριτικά ορυκτά του Al, Fe και Mg. Αν και η δομή προσομοιάζει με αυτή των μαρμαρυγιών με στοιβάδες σε διάταξη 2:1, αντικαταστάσεις στην οκταεδρική και τετραεδρική θέση του πλέγματος από κατιόντα μικρότερου σθένους έχουν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση αρνητικών φορτίων. Η ενδοστοιβάδα των σμεκτιτών καταλαμβάνεται από μονοσθενή ή δισθενή κατιόντα και από μόρια  $H_2O$ .

Η αναγνώριση των ορυκτών της ομάδας του σμεκτίτη είναι μία δύσκολη διαδικασία μέσα από περιθλασιογράμματα επειδή η σταθερά πλέγματος  $d(001)$  δεν είναι σταθερή. Εξαρτάται από τον βαθμό ενυδάτωσης, την φύση του ενδοστοιβαδικού κατιόντος, το φορτίο της στοιβάδας και τη σχετική υγρασία (Moore and Reynolds 1997). Με την θερμική επεξεργασία τους δείγματος στους 550 °C αφαιρείται το νερό από τη δομή του σμεκτίτη και η ανάκλαση μειώνεται από τα 15-17 Å στα 10 Å.

Ο σμεκτίτης προέρχεται από την εξαλλοίωση των συστατικών των μητρικών πετρωμάτων ή την μετατροπή των μαρμαρυγιών και του χλωρίτη. Τα πρωτογενή ορυκτά καθορίζουν και τον τύπο του σμεκτίτη που θα δημιουργηθεί. Η μετατροπή μαρμαρυγία σε σμεκτίτη ευνοείται από τιμές pH μεγαλύτερες του 6, υψηλές συγκεντρώσεις Si, Ca και Mg και χαμηλές K και Al. Για να προκύψει σμεκτίτης από χλωρίτη θα πρέπει να υπάρχουν οξειδωτικές συνθήκες και έντονη έκπλυση για την απομάκρυνση των υδροξειδίων από τον χλωρίτη. Γενικά ο σμεκτίτης παρουσιάζει μείωση σε σχέση με το βάθος, καθώς η παρουσία του επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό



από την διαγένεση, δείχνοντας αφή τάση μείωσης με αύξηση των συνθηκών διαγένεσης.

### 3.3.2.3 Χλωρίτης

Τα ορυκτά της ομάδας αυτής παρουσιάζουν μία διάταξη στοιβάδων τύπου 2:1:1 και αποτελούν υδροξυλιωμένες φυλλοπυριτικές ενώσεις του Al, Fe και Mg. Το τμήμα της δομής 2:1 που προσομοιάζει με των μαρμαρυγιών χαρακτηρίζεται ως τριοκταεδρικό, όταν στις οκταεδρικές θέσεις υπάρχει ο Fe και το Mg, ενώ όταν υπάρχει το Al είναι διοκταεδρικό. (Brown, 1961). Σε σύγκριση με τους μαρμαρυγίτες, στους χλωρίτες τον ενδοστοιβαδικό χώρο καταλαμβάνει ένα στρώμα βρουσίτη  $[Mg(OH)_2]$  στη θέση των ιόντων καλίου ( $K^+$ ).

Η αναγνώριση του χλωρίτη απαιτεί την ταυτοποίηση διαδοχικά των ανακλάσεων στα 14,2 Å, 7,1 Å, 4,7 Å και 3,6 Å. Σε χλωρίτες με αυξημένη περιεκτικότητα σε Fe οι άρτιας τάξης (2η, 4η, 6η κ.ά.) ανακλάσεις είναι χαμηλότερης έντασης από εκείνες των πλούσιων σε Mg χλωριτών (Τσιραμπίδης, 1993). Πρόβλημα παρουσιάζεται στην διάκριση του μαγνησιούχου χλωρίτη από τον καολινίτη επειδή οι κορυφές ανάκλασης στα 7,1 Å και 3,6 Å ταυτίζονται, παρόλα αυτά η παρουσία ανάκλαση στα 14,2 Å καθιστά εφικτή αυτή τη διάκριση. Για τον διαχωρισμό του χλωρίτη από τον σμεκτίτη χρησιμοποιείται ο εμποτισμός του δείγματος σε αιθυλενογλυκόλη που οδηγεί στη μετατόπιση της κύριας κορυφής του σμεκτίτη χωρίς να παρατηρείται καμία μεταβολή στον χλωρίτη.

Ο χλωρίτης αποτελεί ένα τυπικό ορυκτό των μεταμορφωμένων πετρωμάτων. Στα ιζηματογενή πετρώματα προέρχεται είτε από τα μητρικά πετρώματα είτε από εξαλλοίωση του βιοτίτη ή άλλων σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών.

### 3.3.2.4 Ενδοστρωματωμένα ορυκτά

Ως ενδοστρωματωμένα ορυκτά χαρακτηρίζονται τα ορυκτά στην δομή των οποίων περιέχονται στοιβάδες από δύο ή περισσότερα φυλλοπυριτικά ορυκτά. Η μικτή αυτή δομή έχει ως αποτέλεσμα να προκύπτουν περιθλασιογράμματα τα οποία διαφέρουν από αυτά των επί μέρους ορυκτών που συμμετέχουν, επηρεάζονται όμως σημαντικά από τις αναλογίες και τον τύπο των φυλλοπυριτικών ορυκτών που συμμετέχουν στη δομή των ενδοστρωματωμένων.

Υπάρχουν δύο κατηγορίες ενδοστρωματωμένων ορυκτών αυτή με κανονική ενδοστρωμάτωση και με τυχαία ενδοστρωμάτωση. Οι μεικτές δομές με κανονική ενδοστρωμάτωση αποτελούνται από εναλλασσόμενες ακολουθίες στοιβάδων, όπου τα επί μέρους συστατικά συμπεριφέρονται ως μία ενιαία δομική μονάδα. Στις μεικτές δομές με τυχαία ενδοστρωμάτωση οι στοιβάδες τοποθετούνται στο χώρο τυχαία και σε τυχαίες αναλογίες δίχως κανόνες. Στη κανονική ενδοστρωμάτωση η σταθερά πλέγματος της βασικής κυψελίδας είναι μεγαλύτερη και το πάχος της ισούται με το άθροισμα των σταθερών των στοιβάδων που περιέχονται ή και πολλαπλάσια αυτής. Αντίθετα στην τυχαία ενδοστρωμάτωση δεν παρουσιάζεται ενιαία κυψελίδα ενώ απουσιάζουν ανακλάσεις ανώτερης τάξης καθιστώντας δύσκολη την αναγνώριση τους.

Για τη διάκριση των αργιλικών ορυκτών και τον προσδιορισμό των μεταξύ τους αναλογιών γίνεται με τη χρήση μιας σειράς ειδικών παρασκευασμάτων που προετοιμάζονται για το σκοπό αυτό. Αναλυτικά, γίνονται διαδοχικά οι παρακάτω κατεργασίες:

- A) Προετοιμάζεται από υδατικό αιώρημα κάθε δείγματος παράλληλα προσανατολισμένο παρασκεύασμα. Τα παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα (Oriented) βοηθούν στην ενίσχυση των βασικών ανακλάσεων (κυρίως των 001) των φυλλοπυριτικών ορυκτών. Επειδή σ' αυτά τα παρασκευάσματα οι ρυθμοί καθίζησης των αργιλικών ορυκτών δεν διαφέρουν σημαντικά, οι σχετικές αναλογίες των ανακλάσεών τους δεν επηρεάζονται ουσιαστικά κατά τη διάρκεια της μεθόδου αυτής προετοιμασίας. Τα δείγματα αφήνονται να στεγνώσουν σε θερμοκρασία δωματίου και κατόπιν σαρώνονται με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD).
- B) Παρασκευάσματα διαποτισμένα με αιθυλενογλυκόλη (Glycolated). Αφού σαρωθούν τα παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα τοποθετούνται σε θάλαμο με ατμούς αιθυλενογλυκόλης για τουλάχιστον 24 ώρες. Ορισμένα αργιλικά ορυκτά (π.χ. σμεκτίτες) προσροφούν στο πλέγμα τους μόρια αυτού του διπολικού υγρού, αυξάνοντας τις ενδοστοιβαδικές τους αποστάσεις, με αποτέλεσμα τη μετατόπιση των ανακλάσεων τους στο περιθλασιόγραμμα. Τα διπολικά μόρια προτιμώνται στη μελέτη των αργιλικών ορυκτών, γιατί συντελούν στην αύξηση των εντάσεων της δεύτερης, τρίτης κ.λπ. ανάκλασής τους και στην ανάπτυξη, σε θερμοκρασία δωματίου, σχετικά σταθερών συμπλεγμάτων δύο στρωμάτων μεταξύ όλων των ποικιλιών των διοκταεδρικών σμεκτιτών. Τα γλυκοποιημένα παρασκευάσματα σαρώνονται αμέσως μόλις απομακρυνθούν από το θάλαμο, διότι

οι ατμοί της αιθυλενογλυκόλης είναι ιδιαίτερα πτητικοί και τα αργιλικά ορυκτά σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση.

Γ) Παρασκευάσματα πυρωμένα στους 550 °C (Heated). Τα γλυκοποιημένα παρασκευάσματα μετά την ολοκλήρωσης της σάρωσής τους στο περιθλασίμετρο τοποθετούνται σε φούρνο που ελέγχεται ηλεκτρονικά και σταδιακά επιτυγχάνεται θερμοκρασία 550 °C ( $\pm 2$  °C). Στη θερμοκρασία αυτή παραμένουν για 2,5 ώρες. Κατόπιν απομακρύνονται από το φούρνο και ψύχονται σε θερμοκρασία δωματίου και σαρώνονται με XRD. Η κατεργασία αυτή πραγματοποιείται όταν χρειάζεται να γίνει διάκριση του χλωρίτη από τα υπόλοιπα αργιλικά ορυκτά. Η ανάκλαση πρώτης τάξης του χλωρίτη αυξάνει σε ένταση και μετατοπίζεται ελαφρά από τα  $\sim 14,3\text{\AA}$  στα  $\sim 13,9\text{\AA}$ , ενώ όλων των άλλων από τα 12,5-15,5 $\text{\AA}$  στα 10 $\text{\AA}$  περίπου.

### 3.3.3 Αποτελέσματα ακτινογραφικών διαγραμμάτων

Στους Πίνακες 3.7 και 3.8 δίνονται τα αποτελέσματα, ενώ στα σχήματα 3.9-3.11 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά περιθλασιογράμματα από τα εξεταζόμενα δείγματα. Τα περιθλασιογράμματα όλων των δειγμάτων βρίσκονται στο Παράρτημα. Οι ορυκτές φάσεις που αναγνωρίστηκαν στα ακτινοδιαγράμματα είναι χαλαζίας, πλαγιόκλαστο, καλιούχοι άστριοι, ασβεστίτης, δολομίτης, και το σύνολο των αργιλικών ορυκτών.

Ο χαλαζίας στο κλάσμα της άμμου (2.000–63 $\mu\text{m}$ ) κυμαίνεται μεταξύ 22% κ.β. (δείγμα S9) και 58% κ.β. (δείγμα S2). Στο κλάσμα της ιλύος (63–2 $\mu\text{m}$ ) κυμαίνεται μεταξύ 16% κ.β. (δείγμα S9) και 66% κ.β. (δείγματα S2 και S8), ενώ στο κλάσμα της αργίλου (<2 $\mu\text{m}$ ) κυμαίνεται μεταξύ 23% κ.β. (δείγμα S14) και 61% κ.β. (δείγμα S11).

Τα πλαγιόκλαστα στο κλάσμα της άμμου (2.000–63 $\mu\text{m}$ ) κυμαίνονται μεταξύ 9% κ.β. (δείγμα S7) και 32% κ.β. (δείγμα S11). Στο κλάσμα της ιλύος (63–2 $\mu\text{m}$ ) κυμαίνονται μεταξύ 6% κ.β. (δείγμα S9) και 21% κ.β. (δείγμα S1), ενώ στο κλάσμα της αργίλου (<2 $\mu\text{m}$ ) κυμαίνονται μεταξύ 4% κ.β. (δείγμα S13) και 17% κ.β. (δείγμα S9).

Οι K-άστριοι στο κλάσμα της άμμου (2.000–63 $\mu\text{m}$ ) κυμαίνονται μεταξύ 15% κ.β. (δείγμα S13) και 44% κ.β. (δείγμα S1). Στο κλάσμα της ιλύος (63–2 $\mu\text{m}$ ) κυμαίνονται μεταξύ 4% κ.β. (δείγμα S13) και 19% κ.β. (δείγμα S1), ενώ στο κλάσμα της αργίλου (<2 $\mu\text{m}$ ) κυμαίνονται μεταξύ 0% κ.β. (δείγματα S9, S11 και S13) και 26% κ.β. (δείγμα S10).

Ο ασβεστίτης στο κλάσμα της άμμου (2.000–63 $\mu$ m) κυμαίνεται μεταξύ 0% κ.β. (δείγματα S1, S2, S3, S4, S7, S8, S9, S11, S13 και S14) και 4% κ.β. (δείγμα S10). Στο κλάσμα της ιλύος (63–2 $\mu$ m) κυμαίνεται μεταξύ 0% κ.β. (δείγματα S1, S2, S3, S4, S7, S8, S9, S10, S11 και S13) και 6% κ.β. (δείγμα S14). Στο κλάσμα της αργίλου (<2 $\mu$ m) κυμαίνεται μεταξύ 0% κ.β. (δείγμα S1, S7, S11 και S13) και 44% κ.β. (δείγμα S1).

Ο δολομίτης, στο κλάσμα της άμμου (2.000–63 $\mu$ m) κυμαίνεται μεταξύ 0% κ.β. (δείγματα S10 και S13) και 22% κ.β. (δείγμα S9). Στο κλάσμα της ιλύος (63–2 $\mu$ m) κυμαίνεται μεταξύ 0% κ.β. (δείγματα S10, S11 και S13) και 31% κ.β. (δείγμα S7), ενώ στο κλάσμα της αργίλου (<2 $\mu$ m) κυμαίνεται μεταξύ 0% κ.β. (δείγμα S2, S4, S8, S9, S11 και S14) και 30% κ.β. (δείγμα S7).

Το σύνολο των αργιλικών ορυκτών στο κλάσμα της άμμου (2.000–63 $\mu$ m) κυμαίνονται μεταξύ 1% κ.β. (δείγματα S1, S2, S7 και S14) και 15% κ.β. (δείγμα S9). Στο κλάσμα της ιλύος (63–2 $\mu$ m) κυμαίνονται μεταξύ 5% κ.β. (δείγματα S1, S3 και S4) και 53% κ.β. (δείγμα S10), ενώ στο κλάσμα της αργίλου (<2 $\mu$ m) κυμαίνεται μεταξύ 3% κ.β. (δείγμα S7) και 49% κ.β. (δείγμα S13).

Στα δείγματα των πηλολίθων οι ορυκτές φάσεις που αναγνωρίστηκαν στα ακτινοδιαγράμματα είναι χαλαζίας, πλαγιόκλαστο, καλιούχοι άστριοι, ασβεστίτης, δολομίτης, και το σύνολο των αργιλικών ορυκτών. Τα αργιλικά ορυκτά, στο κλάσμα της αργίλου, αναλύονται και ποσοτικοποιούνται ανάλογα με το κάθε ορυκτό μετά από τις κατεργασίες που εφαρμόζονται για τη διάκρισή τους. Στα δείγματα αυτά αναγνωρίστηκαν χλωρίτης, καολινίτης, ιλλίτης καθώς και η μεικτή φάση ιλλίτη/σμεκτίτη. Η μεικτή φάση ιλλίτη/σμεκτίτη εμφανίζεται όταν σε συνθήκες χερσαίας αποσάθρωσης εξαλλοιώνονται οι K-άστριοι και οι μαρμαρυγίες. (Δρούγα 2002).

Ο χαλαζίας στο κλάσμα της άμμου (2.000–63 $\mu$ m) είναι 40% κ.β. στα δείγματα S6 και S12 και 45% κ.β. (δείγμα S5). Στο κλάσμα της ιλύος (63–2 $\mu$ m) είναι 29% κ.β. στο δείγμα S5, 32% κ.β. στο δείγμα S6 και 39% κ.β. στο δείγμα S12, ενώ στο κλάσμα της αργίλου (<2 $\mu$ m) είναι 39% κ.β. στο δείγμα S5, 63% κ.β. στο δείγμα S12 64% κ.β. στο δείγμα S6.

Τα πλαγιόκλαστα στο κλάσμα της άμμου (2.000–63 $\mu$ m) είναι 27% κ.β. στο δείγμα S6, 38% κ.β. στο δείγμα S5 και 48% κ.β. στο δείγμα S12. Στο κλάσμα της ιλύος (63–2 $\mu$ m) είναι 11% κ.β. στο δείγμα S6, 13% κ.β. στο δείγμα S12 και 25% κ.β. στο δείγμα S5, ενώ στο κλάσμα της αργίλου (<2 $\mu$ m) είναι 6% κ.β. στο δείγμα S12, 7% κ.β. στο δείγμα S5 και 17% κ.β. στο δείγμα S6.



Πίνακας 3.7 Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των εξεταζόμενων ψαμμιτών.

Δείγμα (βάθος m)	Κλάσμα (mm)	Qz	Pl	Kfs	Cal	Dol	TCI
<b>S1</b> (2576,20-2577,05)	2000-63	36	17	44		2	1
	63-2	47	21	19		8	5
	<2	57	14	14		5	10
<b>S2</b> (2579,55-2580,50)	2000-63	58	16	23		2	1
	63-2	66	12	11		3	8
	<2	29	9	10	44		8
<b>S3</b> (2592,30-2593,20)	2000-63	43	18	34		2	3
	63-2	55	18	14		8	5
	<2	35	8	10	39	3	5
<b>S4</b> (2598,00-2599,00)	2000-63	50	20	27		2	1
	63-2	57	20	11		4	5
	<2	28	12	15	21		24
<b>S7</b> (2664,60-2665,55)	2000-63	48	9	40		2	1
	63-2	39	8	9		31	13
	<2	37	15	15		30	3
<b>S8</b> (2722,10-2723,00)	2000-63	45	22	29		2	2
	63-2	66	7	5		2	20
	<2	26	8	11	34		21
<b>S9</b> (2743,80-2744,35)	2000-63	22	20	21		22	15
	63-2	16	6	5		22	51
	<2	25	17		26		32
<b>S10</b> (2795,60-2796,50)	2000-63	52	14	26	4		4
	63-2	22	15	10			53
	<2	45	14	26		6	9
<b>S11</b> (2802,00-2803,00)	2000-63	33	32	26		2	9
	63-2	27	19	11			43
	<2	61	9				30
<b>S13</b> (2825,77-2826,60)	2000-63	51	25	15			9
	63-2	32	13	4			51
	<2	45	4			2	49
<b>S14</b> (2832,20-2833,10)	2000-63	41	15	42		1	1
	63-2	20	17	9	6	2	46
	<2	23	9	17	10		41

Qz: Χαλαζίας, Pl: Πλαγιόκλαστα, Kfs: Κ-ούχοι άστριοι, Cal: Ασβεστίτης, Dol: Δολομίτης, TCI: Ολικά αργιλικά ορυκτά.

Οι Κ-άστριοι κλάσμα της άμμου (2.000–63μm) είναι 5% κ.β. στο δείγμα S12, 13% κ.β. στο δείγμα S5 και 21% κ.β. στο δείγμα S6. Στο κλάσμα της ιλύος (63–2μm) απουσιάζουν από τα δείγματα S6 και S12 ενώ είναι 14% κ.β. στο δείγμα S5, ενώ στο κλάσμα της αργίλου (<2μm) απουσιάζουν και από τους τρεις πηλόλιθους (S5, S6, S12).

Ο ασβεστίτης απουσιάζει από το κλάσμα της άμμου (2.000–63 $\mu$ m) και το κλάσμα της ιλύος (63–2 $\mu$ m) σε όλα τα δείγματα (S5, S6, S12). Στο κλάσμα της αργίλου (<2 $\mu$ m) απουσιάζει από τα δείγματα S5 και S6 ενώ στο δείγμα S12 είναι 8% κ.β..

Ο δολομίτης, στο κλάσμα της άμμου (2.000–63 $\mu$ m) απουσιάζει από τα δείγματα S5 και S12 ενώ στο δείγμα S6 είναι 6% κ.β. Στο κλάσμα της ιλύος (63–2 $\mu$ m) απουσιάζει από το δείγμα S6, στο δείγμα S5 είναι 2% κ.β. και στο δείγμα S12 είναι 3% κ.β., ενώ στο κλάσμα της αργίλου (<2 $\mu$ m) απουσιάζει από όλα τα δείγματα (S5, S6, S12).

Το σύνολο των αργιλικών ορυκτών στο κλάσμα της άμμου (2.000–63 $\mu$ m) είναι 4% κ.β. στα δείγμα S5, 6% κ.β. στο δείγμα S6 και 7% στο δείγμα S12. Στο κλάσμα της ιλύος (63–2 $\mu$ m) είναι 30% κ.β. στο δείγμα S5, 45% κ.β. στο δείγμα S12 και 54% κ.β. στο δείγμα S12, ενώ στο κλάσμα της αργίλου (<2 $\mu$ m) είναι 19% κ.β. στο δείγμα S6, 23% κ.β. στο δείγμα S12 και 54% κ.β. στο δείγμα S5.

Ο χλωρίτης στο κλάσμα της αργίλου (<2 $\mu$ m) είναι 5% κ.β. στο δείγμα S12, 6% κ.β. στο δείγμα S6 και 25% κ.β. στο δείγμα S5.

Ο καολινίτης στο κλάσμα της αργίλου (<2 $\mu$ m) είναι 1% κ.β. στο δείγμα S6, 2% κ.β. στο δείγμα S12 και 4% κ.β. στο δείγμα S5.

Ο ιλλίτης στο κλάσμα της αργίλου (<2 $\mu$ m) είναι 7% κ.β. στο δείγμα S6, 10% κ.β. στο δείγμα S6 και 16% κ.β. στο δείγμα S5.

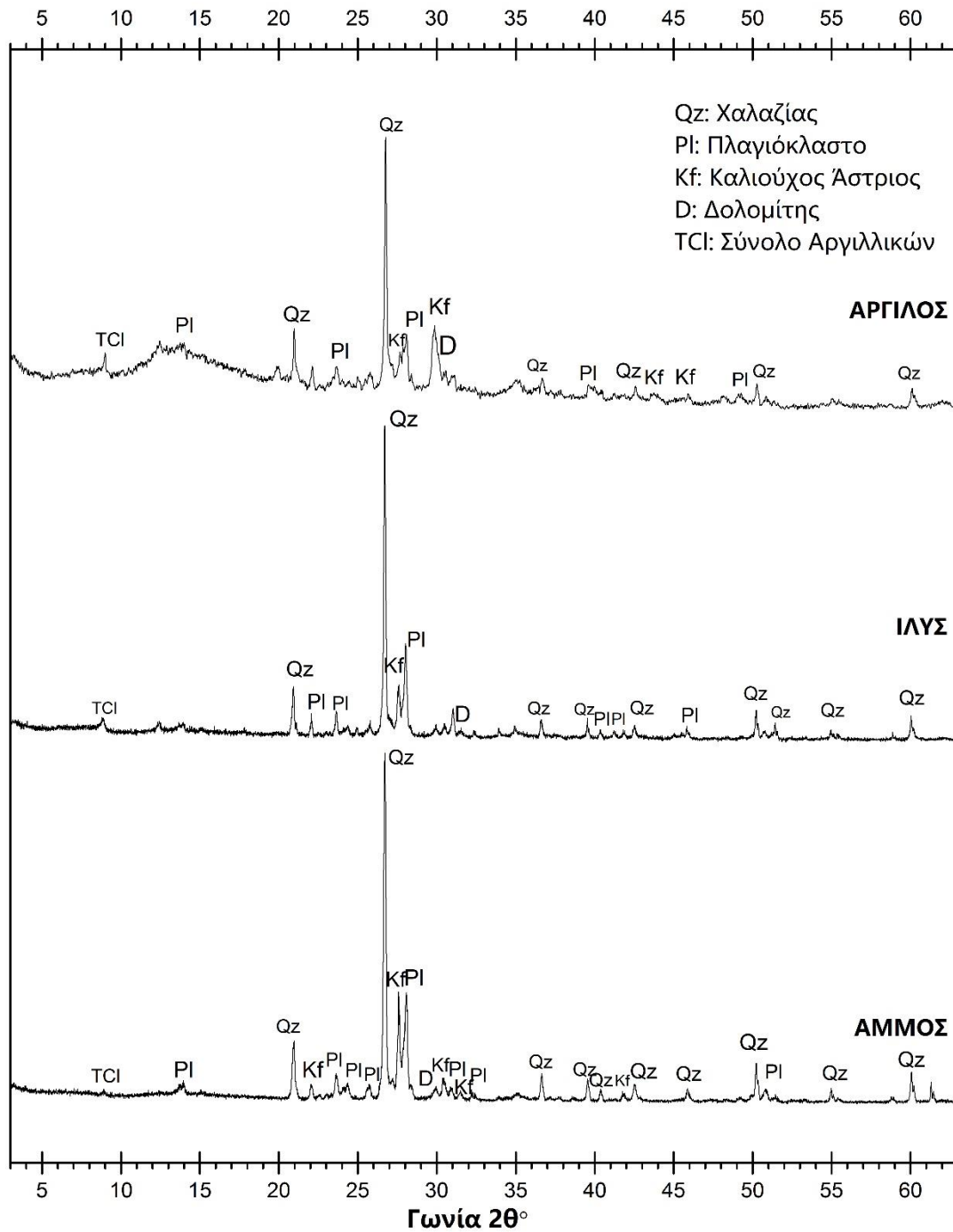
Η μεικτή φάση σμεκτίτη/ιλλίτη στο κλάσμα της αργίλου (<2 $\mu$ m) είναι 5% κ.β. στο δείγμα S6, 6% κ.β. στο δείγμα S12 και 9% κ.β. στο δείγμα S5.

Πίνακας 3.8 Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των εξεταζόμενων πηλόλιθων

Δείγμα (βάθος m)	Κλάσμα (mm)	Qz	Pl	Kfs	Cal	Dol	TCl	Chl	Kaol	I	Sm+ I/SM
<b>S5</b> (2637,30- 2638,24)	2000-63	45	38	13			4				
	63-2	29	25	14		2	30				
	<2	39	7				54	25	4	16	9
<b>S6</b> (2650,70- 2651,60)	2000-63	40	27	21		6	6				
	63-2	32	11			3	54				
	<2	64	17				19	6	1	7	5
<b>S12</b> (2817,70- 2818,60)	2000-63	40	48	5			7				
	63-2	39	13			3	45				
	<2	63	6		8		23	5	2	10	6

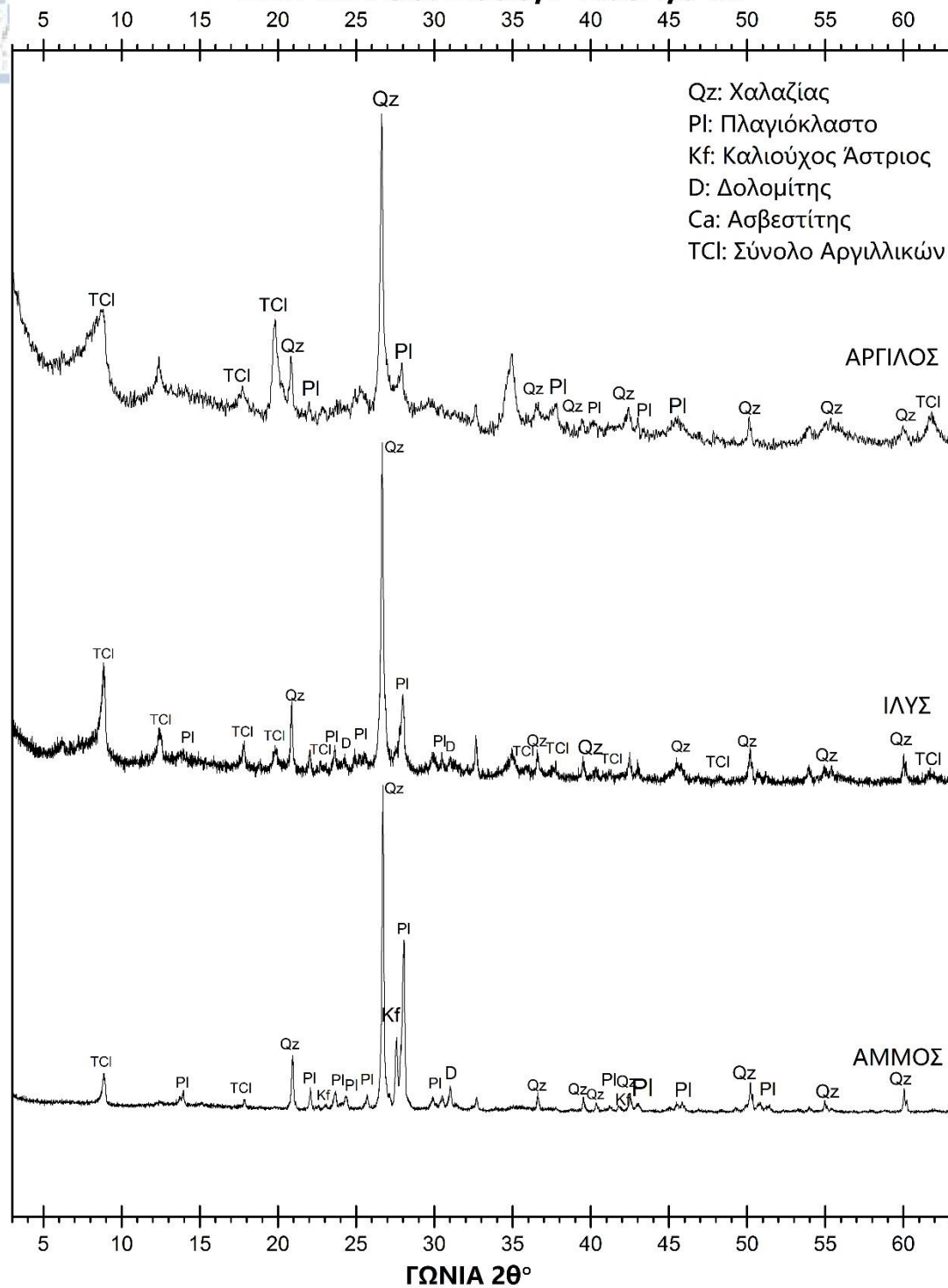
Qz: Χαλαζίας, Pl: Πλαγιόκλαστα, Kfs: K-ούχοι άστριοι, Cal: Ασβεστίτης, Dol: Δολομίτης, TCl: Ολικά αργιλικά ορυκτά, Chl: Χλωρίτης, Kaol: Καολινίτης, I: Ιλλίτης, Sm+I/Sm: Σμεκτίτης+Μεικτή δομή Ιλλίτη/Σμεκτίτη.

**ΔΕΙΓΜΑ S1: 2576,2-2577,05 m**



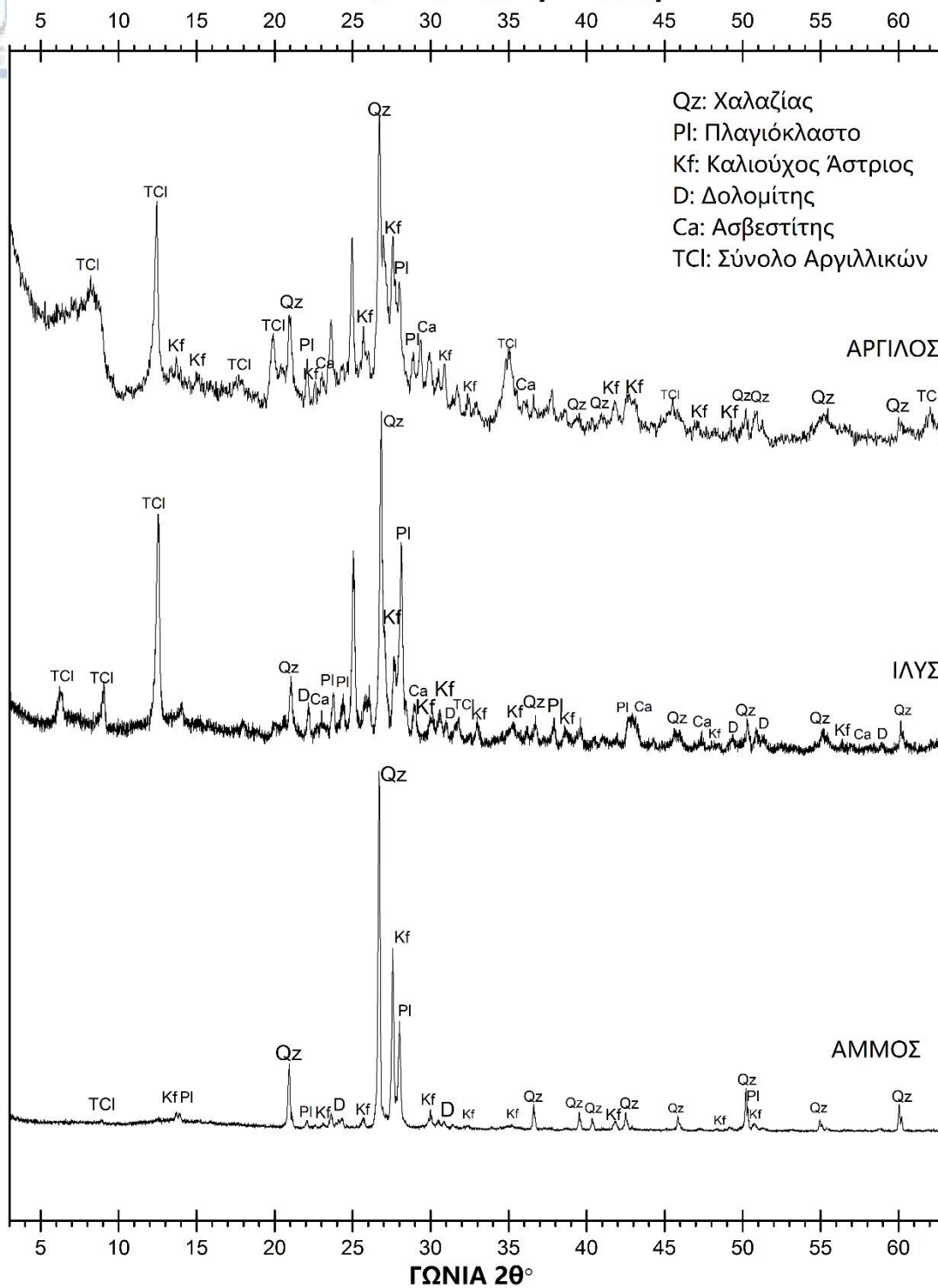
Σχήμα 3.9 Περιθλασιόγραμμα δείγματος S1 (Ψαμμίτης, 2576,20-2577,05 m).

**ΔΕΙΓΜΑ S6: 2650,7-2651,6 m**



Σχήμα 3.10 Περιθλασιόγραμμα δείγματος S6 (Πηλόλιθος 2650,70-2651,60m).

**ΔΕΙΓΜΑ S14: 2832,22833,1 m**



Σχήμα 3.11 Περιθλασιόγραμμα δείγματος S14 (Ψαμμίτης 2832,20-2833,10m).

### 3.4 Αργιλικά ορυκτά και παλαιοκλιματικοί δείκτες

Τα αργιλικά ορυκτά αποκαλύπτουν τις κλιματικές αλλαγές με έναν ολοκληρωμένο τρόπο, ο οποίος καθιστά εφικτό τον απευθείας συσχετισμό της παλαιοκλιματολογίας με αυτά (Thiry 2000). Πλήθος ερευνητών έχουν δείξει ότι οι παλαιο-κλιματικές συνθήκες που προσδιορίζονται από τα αργιλικά ορυκτά βρίσκονται σε συμφωνία με αποτελέσματα άλλων παλαιοκλιματικών παραμέτρων (π.χ Chamley 1989, Colin et al. 1999, Hong et al. 2010, 2012, Wang et al. 2011, Song 2014). Για να συσχετιστεί η ορυκτολογία του αργιλικού κλάσματος με το παλαιοπεριβάλλον, είναι προτιμότερο να αξιολογηθούν οι σχετικές αναλογίες των αργιλικών ορυκτών μεταξύ τους παρά τα ποσοστά των μεμονωμένων ορυκτών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται η κοινή συμμετοχή στο σύνολο των αργιλικών ορυκτών.

Η ανάλυση των δεδομένων που προκύπτουν από την μελέτη του αργιλικού κλάσματος για τον προσδιορισμό των παλαιοκλιματικών συνθηκών απαιτεί την γνώση των πετρωμάτων που έδωσαν τα ιζήματα (Moriarty 1977), καθώς και τον τρόπο μεταφοράς αυτών (Diekmann et al. 1996, Gingele et al. 1999). Τα αργιλικά ορυκτά μπορούν να διατηρήσουν τα χαρακτηριστικά του κλίματος που δημιουργήθηκαν λόγω της αντοχής τους στην ανταλλαγή ρευστών και της χαμηλής διαπερατότητας που τα διακρίνει (Millot 1970, Dunoyer 1978, Singer & Müller 1983, Charnley 1989). Διαφοροποιήσεις στην κατανομή των αργιλικών ορυκτών έχουν συσχετιστεί με τις κλιματικές συνθήκες που επικρατούν στην ξηρά (Chamley 1967, 1989, Robert & Maillot 1983, Clayton et al. 1999, Foucault & Melieres 2000) καθώς και με αυτές του επιπέδου της θάλασσας (Robert et al. 2005). Το σύνολο των αργιλικών ορυκτών ελέγχεται από τα μητρικά πετρώματα από τα οποία προέρχεται (Singer 1984), από τον τύπο της αποσάθρωσης, από το αποθετικό περιβάλλον (και κυρίως τον βαθμό ταξινόμησης που προσφέρει αυτό) και από την μετέπειτα διαγένεση που θα υποστεί. Για την σωστή χρήση του αργιλικού κλάσματος ως δείκτη παλαιοπεριβάλλοντος θα πρέπει να είναι γνωστή η τεκτονική και διαγενετική ιστορία της περιοχής και να έχει προσδιοριστεί κατά πόσο έχουν επηρεαστεί τα αρχικά αργιλικά ορυκτά (Moriarty 1977, Singer, 1984 Chamley 1989, Thiry 2000, Ruffell et al. 2011).

Για την ταυτοποίηση των μητρικών πετρωμάτων χρησιμοποιούνται διάφορα «εργαλεία» όπως η μεταβολή των οπτικών χαρακτηριστικών συγκεκριμένων ορυκτών με καλύτερο αντιπρόσωπο τον χαλαζία. Τα ηφαιστειακά πετρώματα είναι πιο πλούσια σε μονοκρυσταλλικό χαλαζία, ενώ τα μετρίου έως υψηλού βαθμού μεταμορφωμένα

πετρώματα είναι πιο πλούσια σε μονοκρυσταλλικό χαλαζία με κυματοειδή κατάσβεση, ενώ, μπορεί να περιέχουν και ορισμένες ποσότητες πολυκρυσταλλικό χαλαζία. Οι άστριοι ανευρίσκονται σε μικρότερα ποσοστά όταν η χημική αποσάθρωση είναι έντονη σε σχέση με τον χαλαζία, και ο ρυθμός απόθεσης έντονος. Τα βαριά ορυκτά χρησιμοποιούνται για την αναγνώριση τη προέλευσης του ιζήματος.

Η γεωγραφική κατανομή των ορυκτών που προκύπτουν από την διάβρωση και την αποσάθρωση και η τοποθέτησή τους στις λεκάνες ιζηματογένεσης ακολουθεί κάποιους συγκεκριμένους κανόνες που καθορίζονται από το κλίμα, την μορφολογία και τη γεωτεκτονική εξέλιξη μιας της περιοχής (Chamley 1967). Η αναγνώριση των παραγόντων αυτών μας βοηθά να αντιληφθούμε το παλαιοπεριβάλλον της περιοχής που γέννησε τα ιζήματα αυτά. Οι πιο αδρόκοκκοι κόκκοι, από την άμμο μέχρι την ιλύ, έχουν πληροφορίες που καλύπτουν τις πετρογραφικές πηγές και την γεωτεκτονική της περιοχής. Αντίθετα το πιο λεπτόκοκκο κλάσμα (άργιλος) περιέχει πιο πολύπλοκές πληροφορίες που είναι ευαίσθητες στην διατήρησή τους. Τα αργιλικά ορυκτά στα ιζήματα μπορούν να αποδειχθούν χρήσιμοι δείκτες παλαιο-κλιματικών συνθηκών ειδικά σε μικρές λεκάνες ιζηματογένεσης ή όταν συνοδεύονται από τεκτονικά γεγονότα.

Σημαντικές διαφοροποιήσεις δεν λαμβάνουν μέρος κατά το στάδιο της πρόωρης διαγένεσης δεν λαμβάνουν χώρα, εκτός και αν ο ρυθμός ιζηματογένεσης είναι πολύ αργός, ή αν τα συστατικά των κλαστικών υλικών είναι ιδιαίτερα ασταθή, ή κάποιες φορές η αλμυρότητα των ρευστών είναι αρκετά υψηλή. Κατά τα τελευταία στάδια της διαγένεσης τα αργιλικά ιζήματα οδηγούνται σε αναδιοργάνωση της δομής τους, μείωση του πορώδους και αύξηση της προσρόφησης δισθενών κατιόντων. (Dunoyer 1978, Singer and Miiller 1983). Σμεκτίτης και βερμικουλίτης μετατρέπονται σε ιλλίτη μέσω της πρόσληψης  $K^+$  από την διάλυση των καλιούχων αστρίων.

Λάθος εκτίμηση των παλαιοκλιματικών συνθηκών μπορεί να προκύψει και αν δεν υπολογιστούν τα επίπεδα του  $CO_2$  της εποχής εκείνης. Για παράδειγμα, τα ποσοστά του καολινίτη μπορούν να τριπλασιαστούν αν τα επίπεδα του  $CO_2$  είναι δέκα φορές μεγαλύτερα από τα κανονικά. Αυτό οφείλεται στο ότι το  $CO_2$  επιταχύνει τον σχηματισμό του ορυκτού σε μεγαλύτερα βάθη δίχως την αύξηση της βροχόπτωσης και της θερμοκρασίας (Thiry 2000).

Σε ψυχρά κλίματα όπου οι θερμοκρασίες είναι πολύ μικρές και το νερό υπό την μορφή του πάγου, όπως συμβαίνει στις πολικές περιοχές, η φυσική αποσάθρωση κυριαρχεί. Τα ορυκτά που συσσωρεύονται στα ιζήματα προέρχονται από τα μητρικά

πετρώματα. Ο ιλλίτης και ο χλωρίτης κυριαρχούν στα κλάσματα της αργίλου. Στις υποπολικές περιοχές μεγάλων γεωγραφικών πλατών όπου η υγρασία είναι πιο έντονη σε σχέση με τις πολικές περιοχές αλλά η υδρόλυση ακόμα είναι σε μικρά επίπεδα, η αποσάθρωση είναι κυρίως μηχανική. Έτσι η ορυκτολογία των ιζημάτων που προκύπτει επηρεάζεται κυρίως από τους σχηματισμούς που είναι σε μεγαλύτερο βαθμό εκτεθειμένοι στις καιρικές συνθήκες.

Σε εύκρατες περιοχές που αντιστοιχούν στο μεγαλύτερο τμήμα του πλανήτη, η υδρόλυση είναι έντονη οδηγώντας τα αργιλικά ορυκτά σε μερική διάλυση και στη μεταμόρφωσή τους. Στα δείγματα των περιοχών αυτών υπάρχει ιλλίτης, μεικτές δομές αργιλικών ορυκτών (με περισσότερο σμεκτίτη από βερμικουλίτη όσο η υγρασία αυξάνει) βερμικουλίτη και μη καλά κρυσταλλωμένο σμεκτίτη. Ο σχηματισμός του καολινίτη ή του γκιψίτη επηρεάζει μόνο τα ασταθή ορυκτά όπως οι άστριοι, και αυτό μόνο εφόσον η απομάκρυνση των υδατικών διαλυμάτων από την αποσάθρωση είναι μεγάλη.

Όταν το κλίμα είναι θερμό και ξηρό, όπως συμβαίνει στην Μεσόγειο θάλασσα, η υδρόλυση εναλλάσσεται με την έντονη εξάτμιση. Τα εδάφη αυτών των περιοχών έχουν μικρό πάχος, είναι κυρίως ασβεστίτικα και παρουσιάζουν μία ξεκάθαρη ορυκτολογική διαφοροποίηση. Τα κατιόντα που απελευθερώνονται κατά την χημική αποσάθρωση οργανώνονται και συνθέτουν καλά κρυσταλλωμένους σμεκτίτες (πλούσιους σε Fe και Al) και/ή παλυγορσκήτη. Πιο μαγνησιούχοι σμεκτίτες παρατηρούνται σε πιο επικλινείς περιοχές με ανθρακικούς ορίζοντες (Millot, 1980). Η εκκλύση στα εδάφη αυτά είναι μέτρια και περιέχουν επιπλέον ορυκτά όπως ο ιλλίτης, ο βερμικουλίτης και πληθώρα ενδοστρωματωμένων ορυκτών και μόνο μικρές ποσότητες αυθιγενών ορυκτών βρίσκονται στο αργιλικό κλάσμα. Η εξαλλοίωση των αργιλικών ορυκτών σε αναγωγικά ιζήματα όπως αυτά της Μεσογείου οδηγεί στην διατήρηση του καολινίτη έναντι ορυκτών όπως ο παλυγορσκήτης (Foucault et al. 2000).

Σε τροπικά κλίματα, όπου η θερμοκρασία και η βροχόπτωση είναι υψηλή, η έντονη υδρόλυση οδηγεί στην δημιουργία λατεριτικών οριζόντων. Ο καολινίτης μαζί με τα ένυδρα ορυκτά του σιδήρου σχηματίζονται ανεξάρτητα από τον τύπο των μητρικών πετρωμάτων που αποσαθρώνονται λόγω της έντονης χημικής αποσάθρωσης που επικρατεί. Τα κατιόντα που απελευθερώνονται από τα μητρικά πετρώματα και μεταφέρονται σε χαμηλότερες τοπογραφικά θέσεις (π.χ παράκτιες θέσεις), σχηματίζουν σμεκτίτη λόγω της έντονης εξάτμισης και θερμοκρασίας. Ο σχηματισμός αυτών των σμεκτιτών μπορεί να προχωρήσει με την πάροδο του χρόνου προς τα ανάντη



έναντι του σχηματισμού του καολινίτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα κάτω από τις ίδιες κλιματικές συνθήκες ένας τύπος αποσάθρωσης να ακολουθηθεί από έναν άλλο. (Millot 1980, Hallam 1984, Chamley 1989)

Η ανάλυση της ορυκτολογίας του αργιλικού κλάσματος σε ιζήματα στον Ινδικό και Ειρηνικό ωκεανό έδειξε ότι ο σμεκτίτης και ο καολινίτης σχηματίζονται σε τροπικά κλίματα ενώ ο ιλλίτης και ο χλωρίτης αποτίθενται σε ψυχρές περιοχές μεσαίου έως υψηλού γεωγραφικού πλάτους. (Song et al., 2014). Το σύνολο του σμεκτίτη και του καολινίτη υποδεικνύουν έντονη χημική διάβρωση (Rateev et al., 1969) ενώ ο ιλλίτης και ο χλωρίτης είναι αποτέλεσμα ασθενούς χημικής διάβρωσης. (Guyot et al., 2007). Ένας μεγάλος αριθμός ερευνητών που μελέτησαν το αργιλικό κλάσμα έχουν αποδείξει ότι οι παλαιοκλιματικές συνθήκες που καθορίζονται από αυτό έρχονται σε συμφωνία με αποτελέσματα άλλων παλαιοκλιματικών παραμέτρων. (Chamley, 1989, Colin et al., 1999, Hong et al., 2010, Wang et al., 2011, Hong et al., 2012). Συνοπτικά, ο ιλλίτης και ο χλωρίτης εμφανίζονται εμπλουτισμένα σε ιζήματα ψυχρών περιοχών όπου η διάλυση των πρωταρχικών ορυκτών είναι σε μέτρια επίπεδα. Εν αντιθέσει, ο καολινίτης εμφανίζεται σε ιζήματα περιοχών με υποτροπικά-τροπικά κλίματα.

Ο λόγος του καολινίτη προς τον ιλλίτη είναι ένας από τους καταλληλότερους δείκτες για τον προσδιορισμό των παλαιοκλιματικών συνθηκών καθώς ο καολινίτης σχηματίζεται κάτω από έντονη χημική αποσάθρωση σε θερμό και υγρό κλίμα, ενώ ο ιλλίτης σχηματίζεται συνήθως λόγω φυσικής διάβρωσης κάτω από ξηρό και κρύο κλίμα. Ο ιλλίτης βέβαια μπορεί να σχηματιστεί και από την εξαλλοίωση των μαρμαρυγιών κάτω από πιο θερμές και υγρές συνθήκες. Μικρές ποσότητες καολινίτη και σμεκτίτη υποδεικνύουν ξηρές περιόδους και χαμηλά επίπεδα χημικής αποσάθρωσης. Η κρυσταλλικότητα του ιλλίτη όπως και η χημική του σύσταση αποτελούν ενδείξεις του παλαιοκλίματος που υπήρχε κατά την περίοδο του σχηματισμού των ιζημάτων. Ο ιλλίτης κάτω από συνθήκες υψηλής υγρασίας παρουσιάζει χαμηλή κρυσταλλικότητα και είναι πιο πλούσιος σε Al, ενώ όταν είναι πιο πλούσιος σε Fe και Mg και με καλή κρυσταλλικότητα υποδεικνύει ξηρό κλίμα (Das et al., 2012, Chamley 1989).

Ο λόγος σμεκτίτη προς ιλλίτη επίσης θεωρείται ένας σημαντικός δείκτης του παλαιο-περιβάλλοντος. Απαραίτητη προϋπόθεση για την χρησιμοποίηση ή μη του σμεκτίτη ως δείκτη παλαιο-περιβάλλοντος είναι ο προσδιορισμός του αν ο σμεκτίτης είναι αυθυγενές ή μη ορυκτό. Αυθυγενής σμεκτίτης σχηματίζεται λόγω ηφαιστειακής δραστηριότητας, υδροθερμικών ρευστών και διαγένεσης (Chamley 1989, Fursich et al.

2005). Ο ιλλίτης, η μεικτή δομή ιλλίτη/σμεκτίτη και ο χλωρίτης θεωρούνται πρωτεύοντα ορυκτά στα θαλάσσια ιζήματα υπό το πρίσμα ότι αυτά προέρχονται απευθείας από τα μητρικά πετρώματα σε περιοχές με ψυχρό και ξηρό κλίμα όπου η μηχανική διάβρωση είναι έντονη (Chamley 1989, Weaver 1989, Net et al. 2002). Ο καολινίτης από την άλλη μπορεί να είναι είτε πρωτεύον είτε δευτερεύον ορυκτό μέσω της χημικής διάβρωσης. Ο λόγος του ιλλίτη ή χλωρίτη προς τον καολινίτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιοριστεί η ένταση της χημικής διάβρωσης έναντι της φυσικής (Net et al. 2002, Heroy et al. 2003). Ο γλαυκονίτης σχηματίζεται σε υποθαλάσσια ιζήματα σε βάθη από 60-1000 m κάτω από διάφορες κλιματικές συνθήκες και η παρουσία του σε ένα ιζήμα δηλώνει βραδεία ιζηματογένεση και περιορισμένη κυκλοφορία θαλασσίων ρευμάτων (Weaver 1989, Srodon 1999).

Από τα αποτελέσματα της ακτινογραφικής ανάλυσης του αργιλικού κλάσματος (Σχ. 3.12) των εξεταζόμενων ηφλολιθικών δειγμάτων (S5, S6, S12) και με βάση τους κλιματικούς δείκτες:

1)(Ιλλίτης+Χλωρίτης)/(Καολινίτης+Σμεκτίτης)

2)(Καολινίτης/Ιλλίτης)

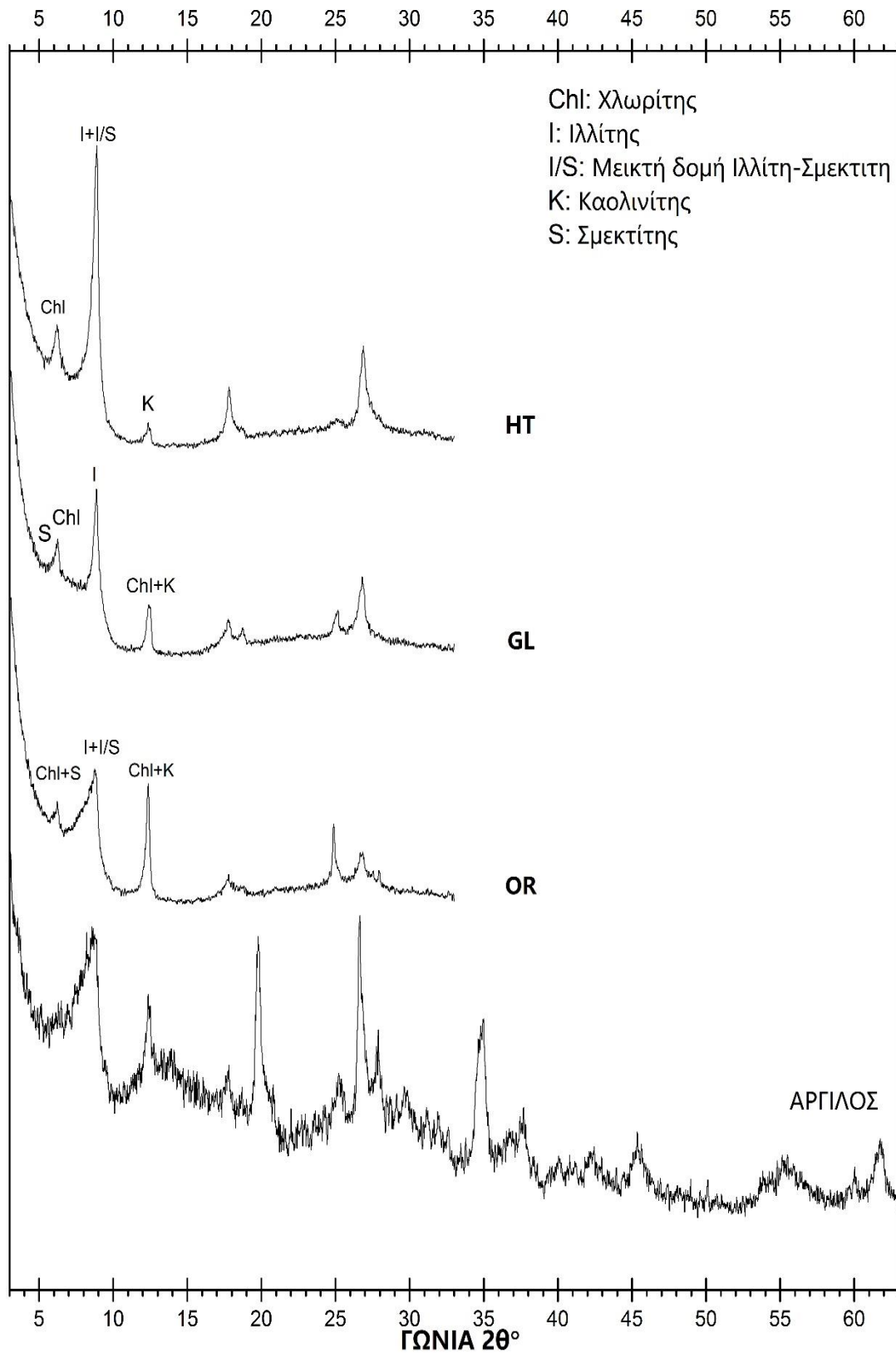
διαπιστώνεται ότι υπερτερούν σε αναλογίες ο ιλλίτης και ο χλωρίτης έναντι του καολινίτη και του σμεκτίτη σε όλα τα δείγματα των ηφολίθων όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.13.

Η κρυσταλλικότητα του ιλλίτη (KI) αποτελεί έναν από τους πρώτους παλαιοκλιματικούς δείκτες τους οποίους εξετάζουν οι ερευνητές κατά την μελέτη του αργιλικού κλάσματος. Η αιτία της χρησιμοποίησής του έγκειται στο ότι έχει σταθερή συμπεριφορά ανεξάρτητα από το περιβάλλον. Η κρυσταλλικότητα του ιλλίτη ή δείκτης KUEBLER ορίζεται ως το πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο της κύριας κορυφής περίθλασης του ιλλίτη ( $10 \text{ \AA} = 1 \text{ nm}$ ) σε προσανατολισμένο δείγμα κλάσματος αργίλου. Ο δείκτης αυτός δεν είχε ως αρχικό σκοπό τον προσδιορισμό παλαιοκλιματικών ή άλλων συνθηκών, αλλά τη διαπίστωση εάν πιθανά μητρικά πετρώματα υδρογονανθράκων είναι ικανά για παραγωγή ή μη υδρογονανθράκων λόγω της ωρίμανσης του οργανικού υλικού. Ουσιαστικά έγινε πιο εύκολος ο προσδιορισμός της ζώνης αγκιμεταμόρφωσης πέρα από την οποία δεν παράγονται υδρογονάνθρακες με βάση την μείωση της τιμής της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη. Το όριο για την μετάβαση στην ζώνη του χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης ορίζεται στις  $0,42^\circ \Delta 2\theta$  CuK $\alpha$  για το όριο διαγένεσης/αγκιζώνης και στις  $0,25^\circ \Delta 2\theta$  CuK $\alpha$  για το όριο αγκιζώνης/επιζώνης. (Kuebler 1967, Jaboyedoff et al. 2001). Ο Jaboyedoff et al. 2001,

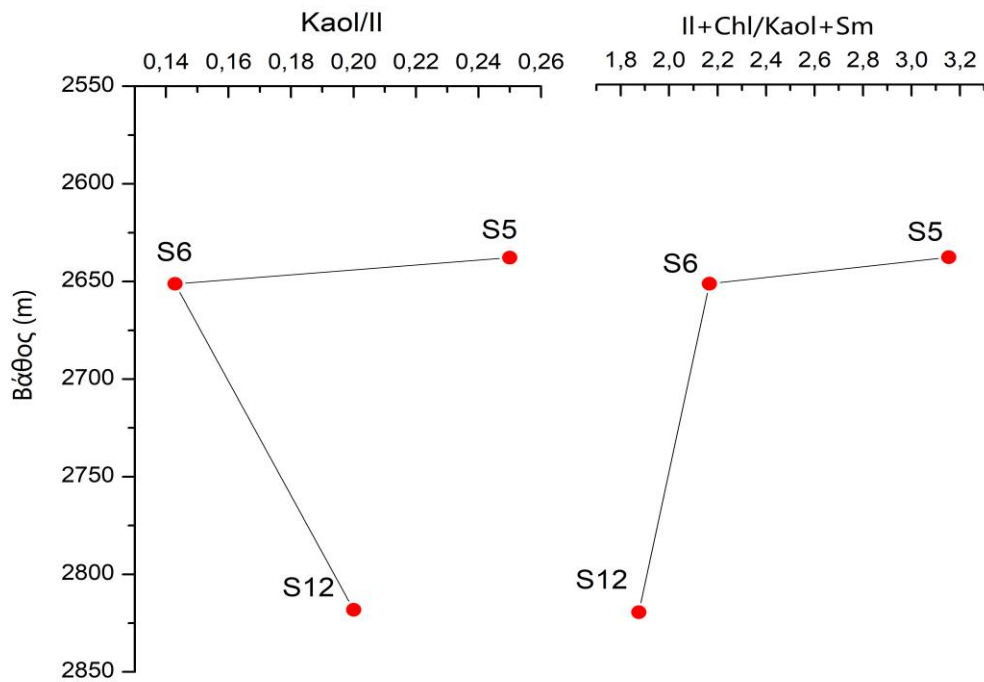
βελτίωσε τον δείκτη αυτό μετρώντας την κρυσταλλικότητα του ιλλίτη τόσο σε παράλληλο προσανατολισμένο δείγμα όσο και γλυκοποιημένο δείγμα κλάσματος αργίλου. Έτσι καθόρισε τα όρια της διαγένεσης/αγχιζώνης στις  $0,36^\circ \Delta 2\theta$  και αγχιζώνης/επιζώνης στις  $0,18^\circ \text{CuKa } \Delta 2\theta \text{ CuKa}$ .

Με βάση τα επίπεδα κρυστάλλωσης του ιλλίτη μπορεί να γίνει μία πρόβλεψη των επιπέδων της υδρόλυσης μιας περιοχής για μία περίοδο και άρα του σχετικού κλίματος αυτής. Σε περιόδους όπου η θερμοκρασία των υδάτων της θάλασσας μιας περιοχής ήταν υψηλή, συνθήκες που οδηγούν σε υψηλά επίπεδα υδρόλυσης και συνεπώς δείχνουν κλίμα τροπικό (υψηλή θερμοκρασία και βροχόπτωση) η κρυσταλλικότητα του ιλλίτη θα είναι μικρή. Αντίθετα σε περιόδους φτωχές σε βροχοπτώσεις και χαμηλές θερμοκρασίες όπου και οι θερμοκρασίες τη θάλασσας είναι χαμηλές, ο καλά κρυσταλλωμένος ιλλίτης που μεταφέρεται στην λεκάνη απόθεσης από τα μητρικά πετρώματα διατηρείται και στα ιζήματα. Επομένως, μπορεί να συνδεθεί μία υψηλή κρυσταλλικότητα του ιλλίτη με ψυχρά και ξηρά κλίματα, ενώ μια χαμηλή με θερμά και υγρά (Chamley 1989, Ιωακειμίδης 2015). Από τις μετρήσεις που έγιναν στο προσανατολισμένα δείγματα του αργιλικού κλάσματος των πηλολίθων προέκυψε ότι η κρυσταλλικότητα του ιλλίτη μειώνεται με το βάθος (Σχ. 3.14) καθώς αυξάνει η  $\Delta 2\theta$  ( $S_5=1,42^\circ$ ,  $S_6=1,47^\circ$ ,  $S_{12}=1,56^\circ$ ). Η μείωση της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη και με βάση της τιμές  $\Delta 2\theta$  συνεπάγεται ότι τα δείγματα έχουν επηρεαστεί από τα πρώτα στάδια της διαγένεσης, αποτελέσματα που είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Ιωακειμίδα (2015) για την ίδια περιοχή, και αντιστοιχούν στο "παράθυρο πετρελαίου" και στην δυναμική παραγωγής υδρογονανθράκων επιβιώνοντας ότι αποτελούν μητρικά πετρώματα των υδρογονανθράκων του Πρίνου. (Ιωακειμίδα 2015)

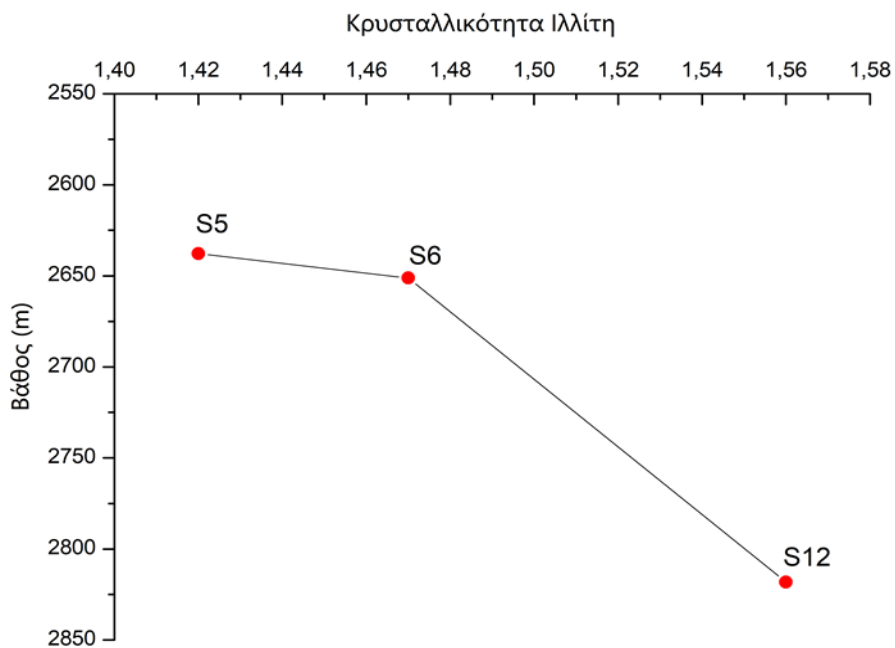
## ΔΕΙΓΜΑ S12 ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ



Σχήμα 3.12 Περιθλασιόγραμμα αργιλικού κλάσματος δείγματος S12 (Πηλόλιθος, 2817,70-2818,60 m).



Σχήμα 3.13 Διάγραμμα κατανομής των αναλογιών (καολινίτη/ιλλίτη) και ((ιλλίτη+χλωρίτη)/(καολινίτη+σμεκτίτη)) με το βάθος στα πηλολιθικά δείγματα.



Σχήμα 3.14 Διάγραμμα μεταβολή της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη με το βάθος στα πηλολιθικά δείγματα.

Η χημική σύσταση των πετρωμάτων, και ειδικά των ιζηματογενών, αντικατοπτρίζει τις συνθήκες σχηματισμού και απόθεσης. Μέσα από αυτή μπορούμε να προσδιορίσουμε πιθανά μητρικά πετρώματα και άρα περιοχή αποσάθρωσης από όπου προήλθε το πέτρωμα. Όσο αναφορά στις συνθήκες απόθεσης, από τις χημικές αναλύσεις των ιζημάτων μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες τον τρόπο και τις συνθήκες τροφοδοσίας (μητρικά υλικά, τεκτονικές αλλαγές, συνθήκες απόθεσης κ.ά.) ή για το γεωτεκτονικό περιβάλλον απόθεσης (παθητικό περιθώριο, ενεργό περιθώριο κ.ά.). Αντίστοιχα, μία ανάλυση του κλάσματος της αργίλου μας δίνει πληροφορίες για τις αλλαγές που συντελούνται κατά τη διαγένεση ή τη μεταμόρφωση. (Peterson 2009)

Τα εξεταζόμενα ιζήματα, όπως αναφέρθηκε, αναλύθηκαν ως ολικό δείγμα με την μέθοδο της φασματοσκοπίας ακτίνων-X (XRF). Τα κύρια στοιχεία που μετρήθηκαν είναι:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  και απώλεια πύρωσης (LOI) μετά από παραμονή στους  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  για 2,5 ώρες. Για την καλύτερη κατανόηση θα γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων των εξεταζόμενων δειγμάτων από συγκεκριμένους ψαμμιτικούς ορίζοντες του Πρίνου (Πίνακας 3.8) με τις μέσες χημικές αναλύσεις των ψαμμιτών κατά Pettijohn (1963) και Argast & Donnelly (1987).

Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων προκύπτουν τα εξής:

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 3.8 η μέση περιεκτικότητα του  $\text{SiO}_2$  είναι 60,95% κ.β., με μέγιστη τιμή στο δείγμα S14 (77,28%) και ελάχιστη στο δείγμα S9 (27,33%).

Η μέση περιεκτικότητα του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  είναι 11,38% κ.β., με μέγιστη τιμή στο δείγμα S11 (14,55%) ενώ ελάχιστη στο δείγμα S9 (7,69%).

Η μέση περιεκτικότητα του  $\text{K}_2\text{O}$  είναι 3,39% κ.β. με μέγιστη τιμή στο δείγμα S10 (4,049%) ενώ ελάχιστη στο δείγμα S9 (2,098%).

Η μέση περιεκτικότητα του  $\text{CaO}$  είναι 2,62% κ.β. με μέγιστη τιμή στο δείγμα S9 (6,686%) ενώ ελάχιστη στο δείγμα S11 (1,091%).

Η μέση περιεκτικότητα του  $\text{Na}_2\text{O}$  είναι 2,44% με μέγιστη τιμή στο δείγμα S1 (3,11%) ενώ ελάχιστη στο δείγμα S9 (1,433%).

Η μέση περιεκτικότητα του  $\text{MgO}$  είναι 2,36% με μέγιστη τιμή στο δείγμα S11 (6,103%) ενώ ελάχιστη στο δείγμα S9 (0,08767%).

Η μέση περιεκτικότητα του  $Fe_2O_3$  είναι 2,25% με μέγιστη τιμή στο δείγμα S13 (4,839%) ενώ ελάχιστη στο δείγμα S14 (0,508%).

Η μέση περιεκτικότητά του  $TiO_2$  είναι 0,30% με μέγιστη τιμή στο δείγμα S13 (0,639%) ενώ ελάχιστη στο δείγμα S7(0,0787%).

Η μέση περιεκτικότητα του  $P_2O_5$  είναι 0,08% με μέγιστη τιμή στο δείγμα S13 (0,123%) ενώ ελάχιστη στο δείγμα S7 (0,0314%).

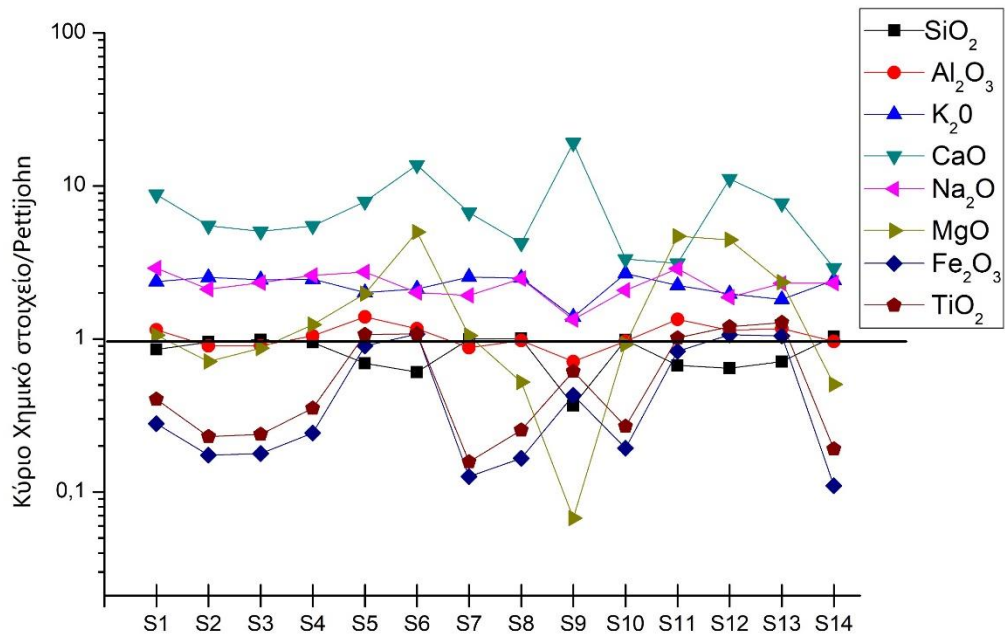
Η μέση περιεκτικότητα του  $MnO$  είναι 1,50% με μέγιστη τιμή στο δείγμα S9 (20,58%) ενώ ελάχιστη στο δείγμα S14 (0,0109%).

Από την σύγκριση με τις χημικές αναλύσεις των Pettijohn (1963) και Argast & Donnelly (1987) (Σχήματα 3.15 και 3.16) προκύπτει ότι τα δείγματα της διατριβής είναι εμπλουτισμένα σε  $SiO_2$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ . Τα δείγματα εμφανίζονται εμπλουτισμένα σε  $CaO$  σε σχέση με την ανάλυση του Pettijohn και ελαττωμένο σε σχέση με των Argast & Donnelly. Ως προς τα  $TiO_2$  και  $Fe_2O_3$  τα δείγματα παρουσιάζουν μικρότερες ποσότητες ως προς και τις δύο αναλύσεις. Όσον αναφορά τα  $Al_2O_3$  και  $MgO$  παρουσιάζονται παραπλήσιες τιμές με αυτές του Pettijohn και μικρότερες με των Argast & Donnelly, και στα  $P_2O_5$  και  $MnO$  μειούμενες τιμές ως προς την ανάλυση του Argast & Donnelly.

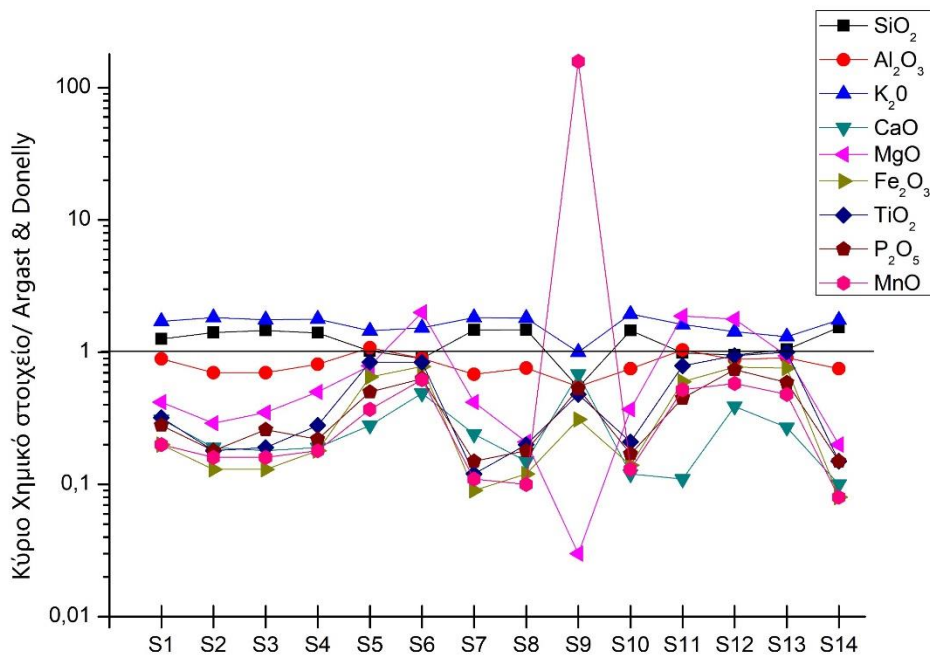
Τα δείγματα των πηλολίθων αξιολογήθηκαν και αυτά στην χημική σύσταση των κύριων στοιχείων όπως και τα δείγματα των ψαμμιτών. Κατά αναλογία προέκυψαν ανάλογα αποτελέσματα και αυτά συγκρίνονται με χημικές αναλύσεις πηλολίθων που δίνουν οι Shaw (1956) και Moore (1978) στον Πίνακα 3.9.

Πίνακας 3.8 Χημική ανάλυση κύριων χημικών στοιχείων (% κ.β.) των ψαμμιτικών δειγμάτων διατριβής.

	S1	S2	S3	S4	S7	S8	S9	S10	S11	S13	S14	Pettijohn (1963)	Argast & Donnelly (1987)
$SiO_2$	63,53	71,07	73,61	70,63	74,19	74,66	27,33	73,36	49,94	52,90	77,28	74,45	50,30
$Al_2O_3$	12,44	9,76	9,78	11,34	9,48	10,58	7,69	10,48	14,55	12,69	10,43	10,83	14,00
$K_2O$	3,58	3,82	3,68	3,71	3,83	3,77	2,10	4,05	3,38	2,74	3,66	1,51	2,09
$CaO$	3,08	1,92	1,76	1,92	2,35	1,48	6,69	1,17	1,09	2,69	1,02	0,35	9,90
$Na_2O$	3,11	2,26	2,49	2,79	2,06	2,65	1,43	2,23	3,08	2,47	2,48	1,07	-
$MgO$	1,38	0,93	1,13	1,61	1,37	0,68	0,09	1,20	6,10	3,05	0,66	1,30	3,25
$Fe_2O_3$	1,29	0,80	0,82	1,12	0,58	0,77	1,98	0,89	3,84	4,84	0,51	4,62	6,40
$TiO_2$	0,20	0,12	0,12	0,18	0,08	0,13	0,31	0,13	0,51	0,64	0,10	0,50	0,64
$P_2O_5$	0,06	0,04	0,06	0,05	0,03	0,04	0,11	0,04	0,10	0,12	0,03	-	0,21
$MnO$	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	20,58	0,02	0,07	0,06	0,01	-	0,13
Απώλεια πύρωσης	5,86	5,25	5,98	5,81	4,31	3,96	28,54	4,00	14,76	14,42	2,98		
Σύνολο	94,56	95,99	99,46	99,18	98,29	98,73	96,84	97,57	97,41	96,62	99,15		



Σχήμα 3.15 Χημική σύσταση κύριων στοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων, κανονικοποιημένη ως προς τη μέση σύσταση ψαμμιτών του Pettijohn (1963).



Σχήμα 3.16 Χημική σύσταση κύριων στοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων, κανονικοποιημένη ως προς τη μέση σύσταση ψαμμιτών των Argast & Donnelly (1987).



Στα δείγματα των ηφαιλίθων (S5, S6 και S12) η χημική ανάλυση έδωσε τα εξής αποτελέσματα:

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 3.9 η μέση περιεκτικότητα του  $\text{SiO}_2$  είναι 48,25% κ.β.. Το  $\text{SiO}_2$  έχει τιμή στο δείγμα S5 (51,51%), στο δείγμα S6 (45,23%) και στο δείγμα S12 (48%).

Η μέση περιεκτικότητα του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  είναι 13,37% κ.β.. Το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  έχει τιμή στο δείγμα S5 (15,1%), στο δείγμα S6 (12,66%) και στο δείγμα S12 (12,34%).

Η μέση περιεκτικότητα του  $\text{K}_2\text{O}$  είναι 3,07% κ.β.. Το  $\text{K}_2\text{O}$  έχει τιμή στο δείγμα S5 (3,04%), στο δείγμα S6 (3,21%) και στο δείγμα S12 (2,98%).

Η μέση περιεκτικότητα του  $\text{CaO}$  είναι 3,82% κ.β.. Το  $\text{CaO}$  έχει τιμή στο δείγμα S5 (2,77%), στο δείγμα S6 (4,81%) και στο δείγμα S12 (3,90%).

Η μέση περιεκτικότητα του  $\text{Na}_2\text{O}$  είναι 2,36% κ.β.. Το  $\text{Na}_2\text{O}$  έχει τιμή στο δείγμα S5 (2,94%), στο δείγμα S6 (2,15%) και στο δείγμα S12 (2,01%).

Η μέση περιεκτικότητα του  $\text{MgO}$  είναι 4,95% κ.β.. Το  $\text{MgO}$  έχει τιμή στο δείγμα S5 (2,58%), στο δείγμα S6 (6,50%) και στο δείγμα S12 (5,78%).

Η μέση περιεκτικότητα του  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  είναι 4,69% κ.β.. Το  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  έχει τιμή στο δείγμα S5 (4,16%), στο δείγμα S6 (4,98%) και στο δείγμα S12 (4,93%).

Η μέση περιεκτικότητα του  $\text{TiO}_2$  είναι 0,56% κ.β.. Το  $\text{TiO}_2$  έχει τιμή στο δείγμα S5 (0,54%), στο δείγμα S6 (0,54%) και στο δείγμα S12 (0,60%).

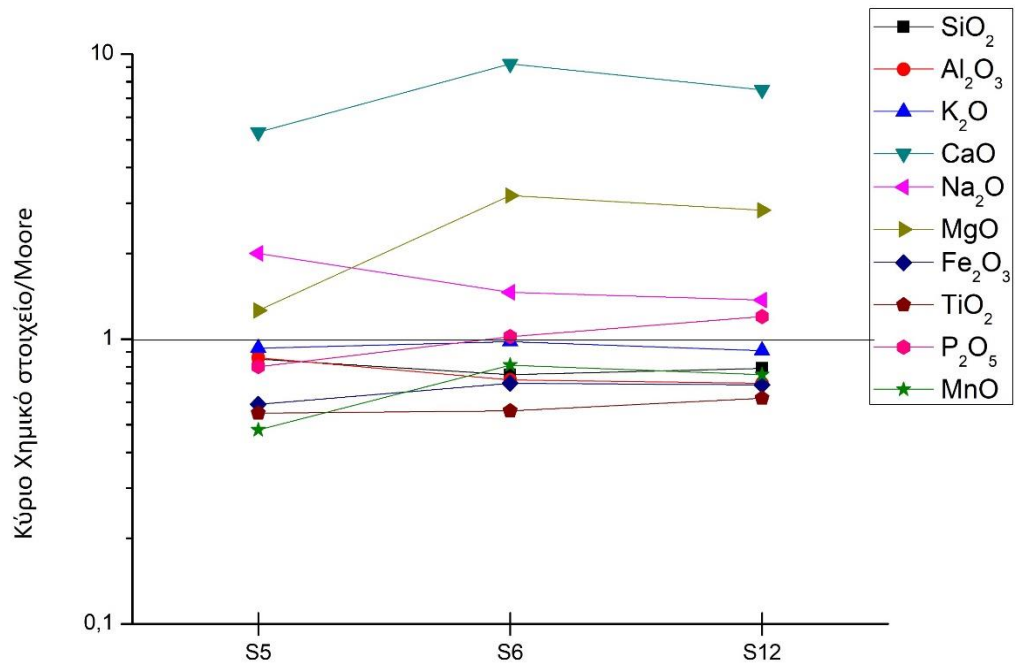
Η μέση περιεκτικότητα του  $\text{P}_2\text{O}_5$  είναι 0,13% κ.β.. Το  $\text{P}_2\text{O}_5$  έχει τιμή στο δείγμα S5 (0,10%), στο δείγμα S6 (0,13%) και στο δείγμα S12 (0,16%).

Η μέση περιεκτικότητα του  $\text{MnO}$  είναι 0,07% κ.β.. Το  $\text{MnO}$  έχει τιμή στο δείγμα S5 (0,05%), στο δείγμα S6 (0,08%) και στο δείγμα S12 (0,08%).

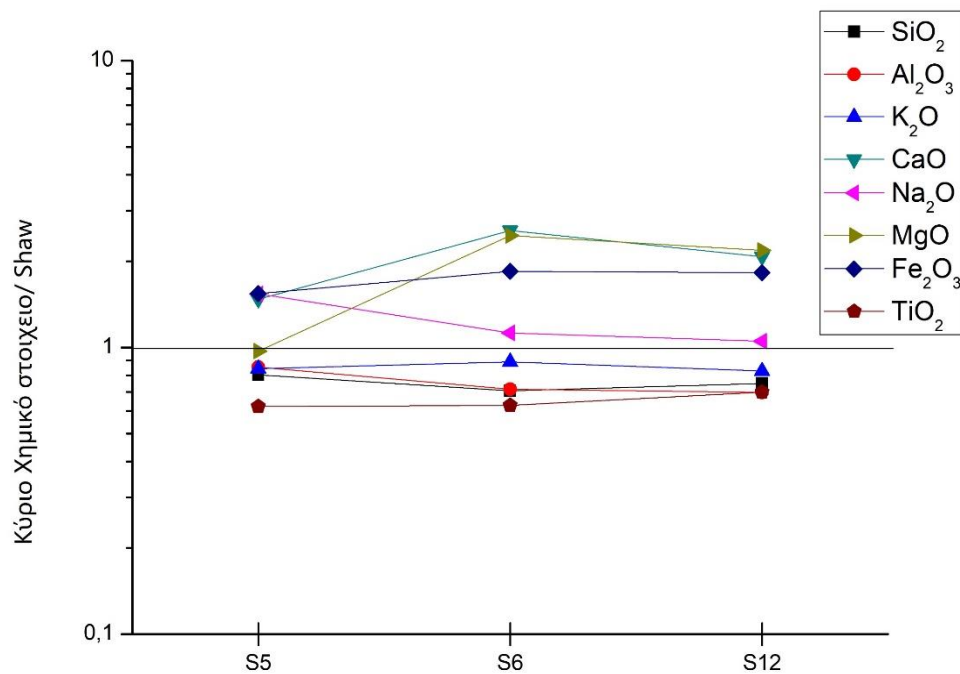
Εν συγκρίσει με τις αναλύσεις των Moore και Shaw (Σχήματα 3.17 και 3.18) τα δείγματα τη διατριβής παρουσιάζονται πιο φτωχά σε  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  και  $\text{TiO}_2$  πιο πλούσια σε  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  και  $\text{MgO}$  ενώ παρόμοια σύσταση έχει το  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Οι διαφοροποιήσεις αυτές οφείλονται στην διαφορετική προέλευση των μητρικών πετρωμάτων που σχημάτισαν τους ηφαιλίθους όσο και στις διαφορές των διαγενετικών ιστοριών των πετρωμάτων. Τα ποσοστά των  $\text{MgO}$  και  $\text{K}_2\text{O}$  σχετίζονται κατά κύριο λόγο με την περιεκτικότητα του πετρώματος σε αργιλικά ορυκτά. Το αυξημένο ποσοστό το  $\text{CaO}$  δικαιολογείται από την γεωλογία της λεκάνης του Νέστου που είναι πλούσια σε όξινα πυριγενή και μάρμαρα.

Πίνακας 3.9 Χημική ανάλυση κύριων χημικών στοιχείων των ηφλολιθικών δειγμάτων διατριβής.

	S5	S6	S12	Moore (1978)	Shaw (1978)
<b>, SiO<sub>2</sub></b>	51,51	45,23	48,00	60,58	64,10
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15,10	12,66	12,34	17,53	17,70
<b>K<sub>2</sub>O</b>	3,04	3,21	2,98	3,28	3,60
<b>CaO</b>	2,77	4,81	3,90	0,52	1,88
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2,94	2,15	2,01	1,47	1,91
<b>MgO</b>	2,58	6,50	5,78	2,04	2,65
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4,16	4,98	4,93	7,11	2,7
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,54	0,54	0,60	0,97	0,86
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,10	0,13	0,16	0,13	-
<b>MnO</b>	0,05	0,08	0,08	0,10	-
<b>Απώλεια πύρωσης</b>	12,8	17,28	15,93		
<b>Σύνολο</b>	95,57	97,56	96,69		



Σχήμα 3.17 Χημική σύσταση κύριων στοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων, κανονικοποιημένη ως προς τη μέση σύσταση πηλολίθων του Moore.



Σχήμα 3.18 Χημική σύσταση κύριων στοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων, κανονικοποιημένη ως προς τη μέση σύσταση πηλολίθων του Moore.

Τα ιζηματογενή πετρώματα αποτελούν μία σημαντική πηγή πληροφοριών για τις ορογενετικές συνθήκες που επικρατούσαν κατά τον σχηματισμό τους και περιγράφουν την εξέλιξη της ορογενετικής διαδικασίας. Η σύσταση των ιζημάτων έχει χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό των γεωλογικών σχέσεων μεταξύ των τεκτονικών κινήσεων και του γεωτεκτονικού περιβάλλοντος. Η χημική σύσταση των κλαστικών ιζηματογενών πετρωμάτων είναι αποτέλεσμα πολλών παραγόντων, μεταξύ των οποίων το είδος των μητρικών πετρωμάτων, ο βαθμός διάβρωσης, ο τρόπος μεταφοράς και απόθεσης, η ταφή και το στάδιο της διαγένεσης. (McLennan et al. 1993). Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζονται από το τεκτονικό καθεστώς μιας περιοχής, το κλίμα και το αποθετικό περιβάλλον των ιζημάτων. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι να δημιουργούνται διαφορετικοί τύποι πετρωμάτων ώστε να είναι δυνατός ο διαχωρισμός τους με βάση τις συνθήκες και το γεωλογικό καθεστώς σχηματισμού τους. (Dickinson et al. 1983, Bhatia 1983, McLennan et al. 1993).

Οι τεκτονικές κινήσεις αφήνουν ξεκάθαρα χαρακτηριστικά στα ιζηματογενή πετρώματα τόσο σε ορυκτολογικό, όσο και γεωχημικό επίπεδο. Το κάθε διαφορετικό γεωτεκτονικό περιβάλλον έχει διαφορετικά τεκτονικά, πετρολογικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά και χαρακτηρίζεται από διαφορετικές ιζηματογενείς διεργασίες. Συνέπεια αυτών είναι πως μελετώντας τη χημική σύσταση των ιζηματογενών πετρωμάτων μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα για το γεωτεκτονικό περιβάλλον μέσα στο οποίο αυτά αποτέθηκαν (Dickinson et al. 1983, Bhatia 1983, McLennan et al. 1993).

Παράδειγμα αποτελεί η απόσταση μεταφορά των κλαστικών κόκκων μέχρι το σημείο απόθεσης. Όσο μακρύτερα μεταφέρεται το κλαστικό υλικό, τόσο οι κόκκοι ταξινομούνται καλύτερα, είναι δυνατόν να διασπώνται χημικά και τα θραύσματα διαχωρίζονται από τον χαλαζία που παραμένει ανέπαφος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να συναντάμε πλούσιους σε χαλαζία ψαμμίτες στο εσωτερικό των ηπείρων και πηλόλιθους στις πλατφόρμες παθητικών περιθωρίων. Αντίθετα σε μαγματικά τόξα όπου υπάρχει μικρή μετακίνηση των κόκκων από τα μητρικά πετρώματα, κάτι που οδηγεί και σε χειρότερη ταξινόμηση και μικρότερη χημική αποσάθρωση, συναντώνται δηλαδή ψαμμίτες με λιγότερο χαλαζία αλλά με περισσότερα θραύσματα.

Το γεωτεκτονικό περιβάλλον λόγω των πολλών παραγόντων που το καθορίζουν και των επιδράσεων που έχει στον τύπο των πετρωμάτων που θα σχηματιστούν έχει

προσεγγισθεί τόσο πετρογραφικά όσο και γεωχημικά. Οι Dickinson και Suczek (1979 & 1983) ήταν από τους πρώτους που καθόρισαν το γεωτεκτονικό περιβάλλον απόθεσης ενός ψαμμίτη με τη χρήση τριγωνικών διαγραμμάτων χαλαζία, αστρίων και θραυσμάτων. Καθόρισαν με αυτό τον τρόπο ότι ψαμμιτικές ακολουθίες από διαφορετικού τύπου ιζηματογενείς λεκάνες μπορούν να συνδεθούν απευθείας με συγκεκριμένο γεωτεκτονικό καθεστώς. Γενικά, ιζήματα προερχόμενα από τα εσωτερικά των ηπείρων που αποτέθηκαν μέσα σε ενδοκρατονικές λεκάνες ή κατά μήκος παθητικών περιθωρίων είναι πλούσια σε χαλαζία και φτωχά σε θραύσματα ειδικά ηφαιστειακής προέλευσης. Κλαστικά ιζήματα προερχόμενα από ανακυκλωμένα ορογενή είναι συνήθως πιο πλούσια σε αστρίους και χαλαζία από αυτά των κρατονικών περιοχών, παρόλο που το αποθετικό περιβάλλον στα παθητικά περιθώρια μπορεί να είναι το ίδιο.

Η χημική ανάλυση των κύριων στοιχείων τόσο των ψαμμιτών, όσο και των πηλόλιθων έχει χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του γεωτεκτονικού περιβάλλοντος τόσο από τον Bhatia (1983), όσο και από τους Roser & Korsch (1986, 1988). Ο βαθμός της αποσάθρωσης μπορεί να αλλάξει τα γεωτεκτονικά χαρακτηριστικά και αυτό γίνεται αντιληπτό μέσα από τις αναλογίες των οξειδίων που συμμετέχουν στα ορυκτά του πετρώματος.

Ο Bhatia (1983) διέκρινε μία προοδευτική μείωση στα ποσοστά  $Fe_2O_3+MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3/SiO_2$  και μία αύξηση στους λόγους  $K_2O/Na_2O$  και  $Al_2O_3/(CaO+Na_2O)$  σε ψαμμιτικές ακολουθίες από ωκεάνια τόξα προς ηπειρωτικά τόξα προς ενεργά ηπειρωτικά περιθώρια και προς τα παθητικά περιθώρια. Αυτή η τάση υποδεικνύει ότι καθώς ο ψαμμίτης γίνεται πιο ώριμος υπάρχει αύξηση στο ποσοστό του χαλαζία και μείωση των θραυσμάτων. Παρόμοια οι Roser & Korsh (1986) διέκριναν με χρήση του ποσοστού του  $SiO_2$  και του λόγου  $K_2O/Na_2O$  το γεωτεκτονικό περιβάλλον.

Για τον προσδιορισμό του γεωτεκτονικού περιβάλλοντος των δειγμάτων της διατριβής επιλέχθηκαν τα τριγωνικά διαγράμματα του Dickinson et al. (1983) με χρήση των τριών συστατικών των κλαστικών πετρωμάτων (χαλαζίας, άστριοι, θραύσματα) και του Blat et al. (1980) όπου συσχετίζει την χημική σύσταση με τη γεωτεκτονική τοποθέτηση με βάση τα ποσοστά των  $Fe_2O_3+MgO$ ,  $K_2O$  και  $Na_2O$ , καθώς και τα διάγραμμα των Roser & Korsh (1988) και του Herron (1988) όπου στηρίζονται επίσης στην χρήση γεωχημικών δεδομένων.

Το διάγραμμα των Roser & Korsh (1988) στηρίζεται στην χρήση δύο διακρίνουσων συναρτήσεων που λαμβάνουν υπόψη τα ποσοστά των κύριων χημικών στοιχείων πλην του SiO<sub>2</sub>. Οι συναρτήσεις αυτές είναι:

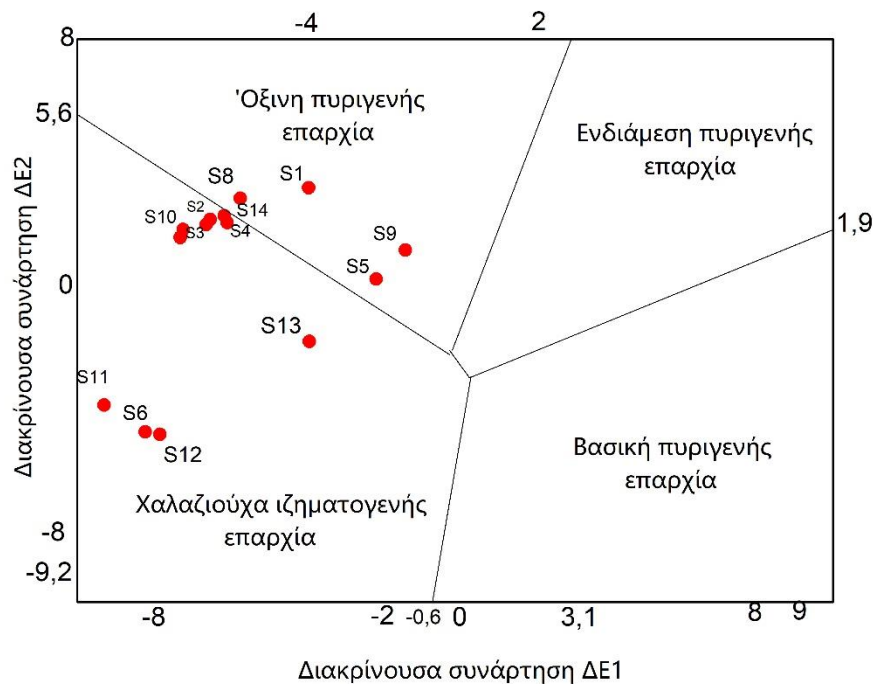
$$\Delta E1 = -1,773\text{TiO}_2 + 0,607\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,76\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,5\text{MgO} + 0,616\text{CaO} + 0,509\text{Na}_2\text{O} - 1,224\text{K}_2\text{O} - 9,09$$

$$\Delta E2 = 0,445\text{TiO}_2 + 0,07\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,25\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,142\text{MgO} + 0,438\text{CaO} + 1,475\text{Na}_2\text{O} + 1,426\text{K}_2\text{O} - 6,861$$

Από τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων και τον υπολογισμό των συναρτήσεων προκύπτει ότι τα δείγματα S1, S5, S8, S9, S14 προέρχονται από όξινη πυριγενή επαρχία. Τα δείγματα S2, S3, S4, S6, S7, S10, S11, S12, S13 προέρχονται από χαλαζιούχα ιζηματογενή επαρχία. Τα δείγματα που τοποθετούνται στο πεδίο της όξινης πυριγενούς επαρχίας θεωρούνται ότι έχουν προέλθει από ενεργά ηπειρωτικά μαγματικά τόξα. Τα δείγματα που βρίσκονται στο πεδίο της χαλαζιούχας ιζηματογενούς επαρχίας θεωρούνται ότι έχουν προέλθει από την διάβρωση γρανιτικών και γνευσιακών πετρωμάτων. (Roser & Korsch 1988, Ιωακειμίδης 2015) Τα αποτελέσματα αυτά (Σχήμα 3.19) είναι σε αρμονία με την γεωλογία της λεκάνης του Νέστου όπου προέρχονται τα ιζήματα τη λεκάνης Πρίνου-Καβάλας όπως και με την ανάλυση του Ιωακειμίδα (2015).

Το διάγραμμα του Herron (1988) στηρίζει την γεωχημική ταξινόμηση των λεπτομερών κλαστικών ιζημάτων (<2mm) στην αναλογία των λογαριθμικών λόγων του SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>O. Επιπλέον διάκριση γίνεται σε ασβεστιτικά και μη ασβεστιτικά ιζηματογενή πετρώματα ανάλογα με την περιεκτικότητα του CaO. Ο λόγος Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>O είναι ένας λόγος ορυκτολογικής σταθερότητας. Σε χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, τα πιο σταθερά ορυκτά είναι οι καλιούχοι άστριοι, ο μοσχοβίτης, και ο χαλαζίας με τα πρώτα δύο να είναι ορυκτά πλούσια σε K και φτωχά σε Fe. Αντίθετα τα λιγότερα σταθερά ορυκτά, που κυρίως βρίσκονται στα θραύσματα, τείνουν να είναι πιο πλούσια σε Fe από ότι σε K.

Ο λόγος SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι ένας δείκτης ορυκτολογικής ωριμότητας (Pettijohn et al. 1972). Όσο υψηλότερος είναι ο λόγος τόσο το δείγμα έχει μεταφερθεί σε μεγαλύτερη απόσταση και οι κόκκοι του έχουν επεξεργαστεί παραμένοντας οι πιο ανθεκτικοί στην αποσάθρωση.



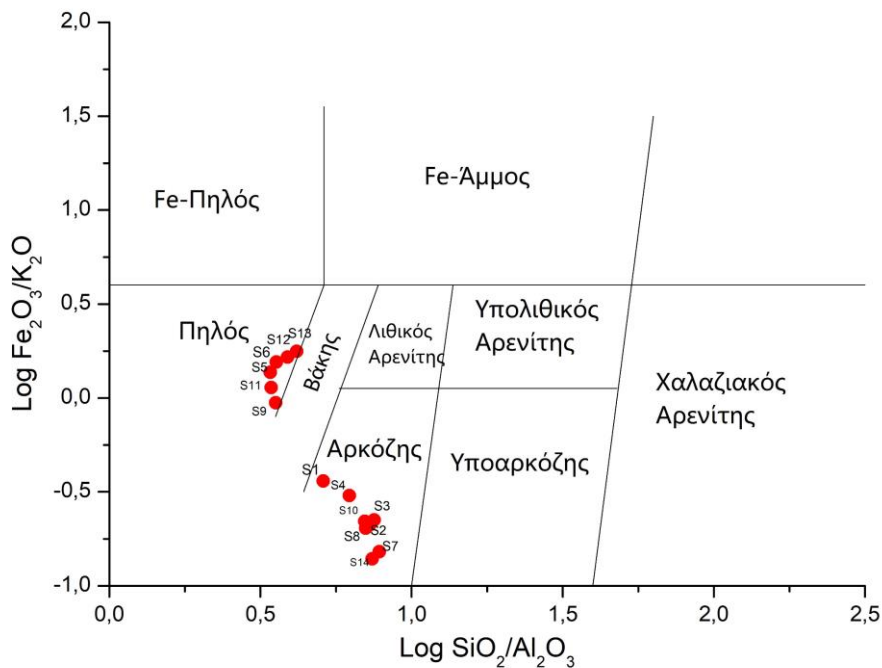
Σχήμα 3.19 Πρωτόλιθοι των εξεταζόμενων δειγμάτων σύμφωνα με τις διακρίνουσες συναρτήσεις των Roser & Korsch (1988).

Με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης των κύριων στοιχείων (Σχήμα 3.20) προκύπτει ότι τα δείγματα S1, S2, S3, S4, S7, S8, S10 και S14 κατατάσσονται ως αρκόζες και τα δείγματα S5, S6, S9, S11, S12 και S13 ως σχιστοπηλοί. Όσο αναφορά το ποσοστό του CaO τα δείγματα χαρακτηρίζονται ως μη ασβεστιτικά ( $\text{CaO} < 4\%$ ) εκτός από τα δείγματα S6, S9, S12 ( $4\% < \text{CaO} < 15\%$ ) που χαρακτηρίζονται ασβεστιτικά.

Από το τριγωνικό διάγραμμα του Blatt et al. (1980) προκύπτει ότι τα δείγματα S5, S6, S11, S12 και S13 κατατάσσονται ως σιδηρομαγνησιούχοι ψαμμίτες ενώ τα δείγματα S1, S2, S3, S4, S7, S8, S9, S10 και S14 ως καλιούχοι ψαμμίτες (Σχ. 3.21). Η κατανομή των δειγμάτων στο πεδίο των σιδηρομαγνησιούχων ψαμμιτών καταδεικνύει ότι αποτέθηκαν περιφερειακά κρατονικών περιοχών μέσω αποσάθρωσης των γειτονικών ορεινών όγκων σε χερσαίο περιβάλλον. Αντίστοιχα τα δείγματα στο πεδίο των καλιούχων ψαμμιτών αντικατοπτρίζουν χερσαίο περιβάλλον όπου κλαστικό υλικό αποτέθηκε εντός των κρατονικών περιοχών.

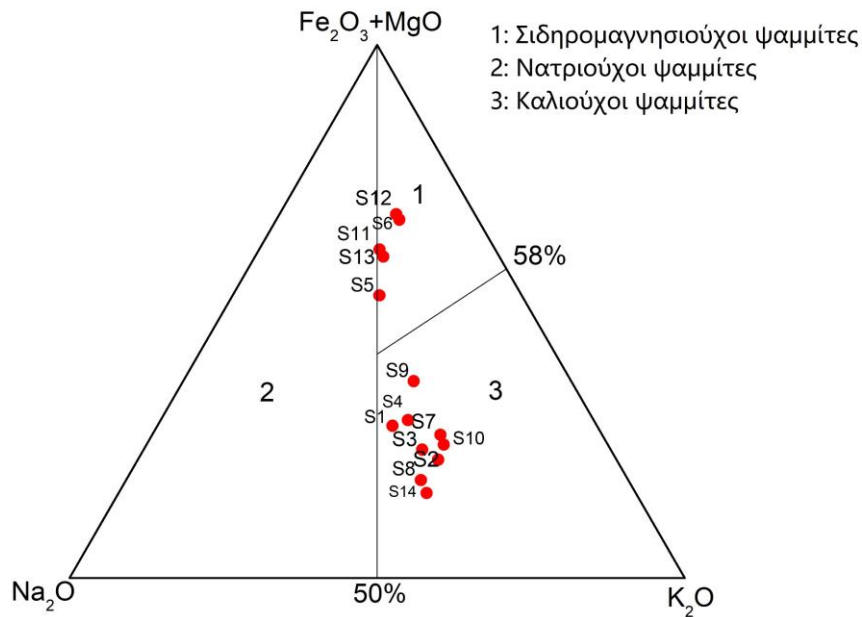
Από την κατανομή των αποτελεσμάτων στο τριγωνικό διάγραμμα του Dickinson et al. (1983) (Σχήμα 3.22) προκύπτει ότι τα όλα τα δείγματα (S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13,) εκτός του δείγματος S14 κατατάσσονται στο πεδίο

του ανακυκλωμένου ορογενούς, ενώ το δείγμα S14 βρίσκεται στο πεδίο του διαμελισμένου τόξου. Το πεδίο του ανακυκλωμένου ορογενούς μας καταδεικνύει ότι η πηγή των ιζημάτων είναι ιζηματογενή και μεταμορφωμένα πετρώματα, καθώς και φτωχά ταξινομημένα ηφαιστειακά υλικά, τα οποία έχουν αποσαθρωθεί από ορογενετικές ανυψώσεις και ρηξιγενείς ζώνες. Το δείγμα S14 είναι το μόνο που εμπίπτει στο πεδίο του διαμελισμένου τόξου, που ανήκει στην γενικότερη κατηγορία των μαγματικών τόξων. Σε αυτά τα ιζήματα προέρχονται από περιοχές με έντονη ηφαιστειακή δραστηριότητα, με διάβρωση γρανιτικών και ηφαιστειακών πετρωμάτων των περιοχών αυτών (Zuffa 1985, Ιωακειμίδης 2015).

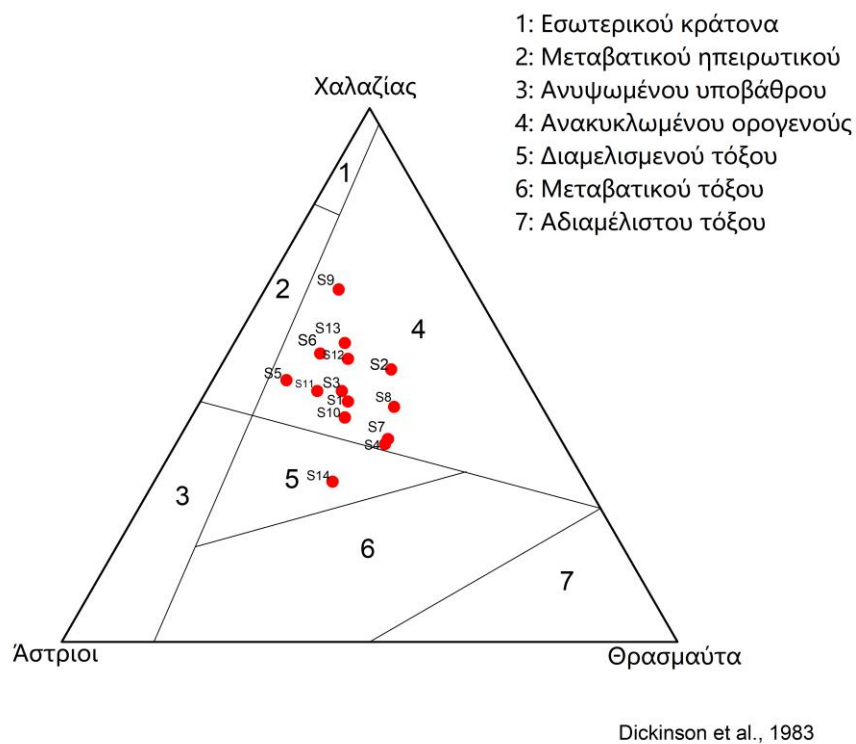


Σχήμα 3.20 Ταξινόμηση των εξεταζόμενων δειγμάτων κατά Herron et al. (1988).





Σχήμα 3.21 Ταξινόμηση των εξεταζόμενων δειγμάτων κατά Blatt et al. (1980)



Σχήμα 3.22 Γεωτεκτονική τοποθέτηση των εξεταζόμενων δειγμάτων κατά Dickinson et al. (1983).



#### Κεφάλαιο 4. Συμπεράσματα

Η παρούσα διατριβή ειδίκευσης είχε ως στόχο να προσδιορίσει τις παλαιοκλιματικές συνθήκες απόθεσης των μητρικών πετρωμάτων υδρογονανθράκων της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας της Βορείου Ελλάδος. Για τον προσδιορισμό αυτών χρησιμοποιήθηκαν 14 δείγματα από την παραγωγική γεώτρηση του πεδίου PB-14 βάθους 2500-3000 m.

Η λεκάνη του Πρίνου-Καβάλας, ηλικίας Μειοκαίνου έως Πλειστοκαίνου, βρίσκεται στο νότιο άκρο της μάζας της Ροδόπης και οριοθετείται από ρήγματα παρατάξεως Βορειοδυτικής και Νοτιοανατολικής διεύθυνσης. Περιέχει κλαστικά και εβαποριτικά ιζήματα μέγιστου πάχους 5800 m, μέσα στα οποία αναπτύχθηκε το μοναδικό έως τώρα παραγωγικό πεδίο υδρογονανθράκων της Ελλάδας. Τα ιζήματα που πληρούν την λεκάνη προήλθαν από την λεκάνη απορροής του Νέστου ποταμού όπως και η οργανική ύλη, χερσαίας προέλευσης, που αποτέλεσε την αρχική ύλη για την παραγωγή υδρογονάνθρακων.

Τα δείγματα της παρούσας διατριβής μέσα από κατάλληλες χημικές και μη κατεργασίες μας έδωσαν αποτελέσματα τα οποία συσχετίστηκαν με βάση την έως τώρα γνωστή βιβλιογραφία έτσι ώστε να καταστεί δυνατός ένας πρώτος προσδιορισμός του παλαιεπιβάλλοντος της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας κατά το Μειόκαινο. Για αρχή μέσω της χημικής κατεργασίας κατά Jackson, τα δείγματα απελευθερώθηκαν από τα συγκολλητικά υλικά και ελήφθησαν τα κλάσματα άμμου-ιλύος-αργίλου κάθε δείγματος. Μέσω των κλασμάτων αυτών έγινε η λιθολογική ταξινόμηση των δειγμάτων με βάση τις λιθολογικές κατατάξεις των Sheppard (1954) και Folk et al.(1970). Σύμφωνα με αυτές τα 14 δείγματα της γεώτρησης PB-14 διαχωρίζονται σε 11 δείγματα ψαμμιτών και 3 πηλολίθων με τα αποτελέσματα να συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με την περιγραφή των δειγμάτων που έγινε κατά την διάνοιξη της γεώτρησης.

Από την χημική ανάλυση διαπιστώθηκε ότι τα δείγματα της παρούσας διατριβής παρουσιάζουν τυπικές τιμές ψαμμιτών και πηλολίθων εν συγκρίσει με τις χημικές αναλύσεις των Pettijohn (1963) και Argast & Donnelly (1987) για τους ψαμμίτες και των Shaw (1956) και Moore (1978) για του πηλολίθους. Οι όποιες διαφοροποιήσεις σε ορισμένα στοιχεία να οφείλονται στην γεωλογία της λεκάνης του Νέστου (όξινα πυριγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα) που αποτέλεσε την μητρική πηγή των ιζημάτων της λεκάνης του Πρίνου-Καβάλας. Σε συνδυασμό και με την μικροσκοπική

ανάλυση τριών ψαμμιτικών δειγμάτων (S1, S8, S14) πιστοποιήθηκε και η μικρή μεταφορά των ιζημάτων δια μέσου των μεταφορικών ρευστών στην περιοχή. Τα δείγματα που εξετάστηκαν μέσω της οπτικής μικροσκοπίας είναι τόσο ιστολογικά όσο και ορυκτολογικά ανώριμα με το ποσοστό των θραυσμάτων να κυμαίνεται στο 20-25 %. Αυτή η μικρή μεταφορά επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τα αποτελέσματα των αναλύσεων του αργιλικού κλάσματος καθώς ελαχιστοποιούνται οι όποιες αλλαγές στα αργιλικά ορυκτά ενώ οι πιο αδρόκοκκοι κόκκοι προστατεύουν τις πληροφορίες αυτές καλύτερα έναντι των λεπτόκοκκων (Chamley, 1967). Κατά συνέπεια η πληροφορία για το παλαιοκλίμα της περιοχής κατά την διάρκεια της απόθεσης παραμένει σε μεγάλο βαθμό αναλλοίωτη.

Από την ανάλυση του γεωτεκτονικού περιβάλλοντος με βάση την χημική ανάλυση των Roser & Korsch (1988) οι πρωτόλιθοι των ιζημάτων της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας προήλθαν από την αποσάθρωση όξινων πυριγενών πετρωμάτων (S1, S5, S8, S9, S14) και από την επανεπεξεργασία χαλαζιούχων ιζηματογενών επαρχιών (S2, S3, S4, S6, S7, S10, S11, S12, S13). Η ανάλυση του Herron et al. (1988) κατέταξε τα δείγματα S1, S2, S3, S4, S7, S8, S10 και S14 ως αρκόζες και τα δείγματα S5, S6, S9, S11, S12 και S13 ως πηλοί. Από το τριγωνικό διάγραμμα του Blatt et al. (1980) προκύπτει ότι τα δείγματα S5, S6, S11, S12 και S13 κατατάσσονται ως σιδηρομαγνησιούχοι ψαμμίτες που αποτέθηκαν περιφερειακά κρατονικών περιοχών μέσω αποσάθρωσης γειτονικών ορεινών όγκων σε χερσαίο περιβάλλον ενώ τα δείγματα S1, S2, S3, S4, S7, S8, S9, S10 και S14 ως καλιούχοι ψαμμίτες και αντικατοπτρίζουν ένα χερσαίο περιβάλλον όπου κλαστικό υλικό αποτέθηκε εντός των κρατονικών περιοχών. Με βάση την ανάλυση του Dickinson et al. (1983) όλα τα δείγματα τοποθετούνται σε ένα περιβάλλον ανακυκλωμένου ορογενούς εκτός από το δείγμα S14, δείγμα με το μεγαλύτερο βάθος, όπου τοποθετείται σε ένα περιβάλλον διαμελισμένου τόξου.

Το περιβάλλον απόθεσης των μητρικών πετρωμάτων ήταν αναγωγικό όπως αυτό διαπιστώνεται από την παρουσία μεταλλικών ορυκτών, χωρίς οξειδώσεις. (Georgakopoulos et al., 1991).

Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων έγινε τόσο στα κλάσματα της άμμου, ιλύος και αργίλου αλλά και της διάκρισης των αργιλικών ορυκτών των τριών δειγμάτων των πηολίθων. Όλα τα δείγματα εμπεριέχουν χαλαζία, πλαγιοκλάστο, καλιούχους αστρίους και αργιλικά ορυκτά. Σε πολλά δείγματα υπάρχει δολομίτης ενώ στο αργιλικό κλάσμα αντικαθίσταται από ασβεστίτη. Το σύνολο των αργιλικών

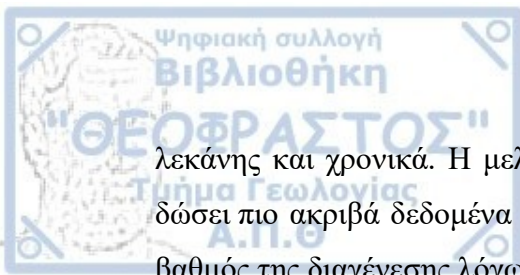
ορυκτών αυξάνεται στο αργιλικό κλάσμα όλων των δειγμάτων, ενώ από την ανάλυση του αργιλικού κλάσματος των πηλολίθων αυτό αποτελείται από καολινίτη, σμεκτίτη, ιλλίτη και χλωρίτη. Ο καολινίτης παρουσιάζει τις μικρότερες τιμές ενώ σε υψηλές περιεκτικότητες βρίσκονται οι ιλλίτης και χλωρίτης.

Από την ανάλυση της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη προκύπτει ότι η κρυσταλλικότητα του ιλλίτη μειώνεται με το βάθος καθώς αυξάνει η γωνία  $\Delta 2\theta$ . Η μείωση της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη και με βάση της τιμές  $\Delta 2\theta$  δείχνει ότι τα δείγματα έχουν επηρεαστεί από τα πρώτα στάδια της διαγένεσης, Σύμφωνα με τον Ιωακειμίδα (2015) το στάδιο της διαγένεσης για τα ιζημάτα του Πρίνου είναι στο στάδιο 3, που αντιστοιχεί στο παράθυρο του πετρελαίου.

Οι κλιματικοί δείκτες (ιλλίτη+χλωρίτη)/(καολινίτη+σμεκτίτη), καολινίτη/ιλλίτη και η κρυσταλλικότητα του ιλλίτη συμφωνούν ως προς τα αποτελέσματα τους καταδεικνύοντας ένα ψυχρό και ξηρό κλίμα κατά την απόθεση των πηλολίθων με την διάβρωση των ιζημάτων να οφείλεται στην φυσική αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων. Αυτό το ψυχρό και ξηρό κλίμα προηγήθηκε της κρίσης του Μεσσηνίου στη Μεσόγειο και την απόθεση σε ακόμα ανώτερους ορίζοντες των εβαποριτικών ακολουθιών.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι το κλιματικό μοντέλο της περιοχής επηρεάζεται από το ανάγλυφο αυτής και πιθανόν υπάρχει σημαντική επίδραση των ορεινών όγκων με την επίδραση ξηρών και ψυχρών συνθηκών, που οδηγούν σε φυσική αποσάθρωση των πετρωμάτων της λεκάνης σε σύγκριση με τα χαμηλότερου υψομέτρου που πρέπει να επικρατούσαν πιο υγρές συνθήκες και ευνοούσαν την μεταφορά του παραγόμενου κλαστικού υλικού. Η παρουσία καολινίτη, έστω και σε μικρά ποσοστά, επιβεβαιώνει την δράση και της χημικής αποσάθρωσης. Σε κάθε περίπτωση είναι κρίσιμο να διακρίνονται τα ορυκτά σε συστατικά των αρχικών πετρωμάτων και τα αυθυγενή ορυκτά που προέκυψαν λόγω της διαγένεσης. Μόνο αν ληφθούν αυτά υπόψη μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για το παλαιοκλίμα της περιοχής, μελετώντας την ορυκτολογική σύσταση των ιζημάτων για το κλίμα που επικρατούσε σε μια λεκάνη απορροής.

Για να προκύψουν ακόμα πιο λεπτομερή αποτελέσματα θα χρειαστούν ακόμα περισσότερα δείγματα από άλλες γεωτρήσεις της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας οι οποίες θα δώσουν την δυνατότητα της χωρικής κατανομής του αργιλικού κλάσματος σε ισόχρονους ορίζοντες. Επιπρόσθετα η ανάλυση δειγμάτων από ανώτερους ορίζοντες θα μας δώσει την δυνατότητα να μελετήσουμε την εξέλιξη του παλαιοκλίματος της



λεκάνης και χρονικά. Η μελέτη του επιπέδου του CO<sub>2</sub> στα δείγματα μπορεί να μας δώσει πιο ακριβή δεδομένα για το ποσοστό του καοιλίνιτη στα δείγματα, όπως και ο βαθμός της διαγένεσης λόγω του μετασχηματισμού του κηρογόνου.



## Περίληψη

Στην παρούσα διατριβή ειδίκευσης γίνεται προσπάθεια να προσδιοριστούν οι παλαιο-κλιματικές συνθήκες της πετρελαιοφόρου λεκάνης Πρίνου-Καβάλας μέσω ορυκτολογικών μεθόδων.

Η πετρελαιοφόρος λεκάνη του Πρίνου- Καβάλας είναι Νεογενούς ηλικίας και αποτελείται από κλαστικές αποθέσεις στις οποίες έχουν εντοπιστεί και έχουν τεθεί σε εκμετάλλευση κοιτάσματα υδρογονανθράκων. Κύριο χαρακτηριστικό της λεκάνης αποτελούν οι μεγάλοι πάχους εβαποριτικές αποθέσεις που οφείλονται στην κρίση αλμυρότητας του Μεσσηνίου. Η έντονη τεκτονική σε συνδυασμό με την γρήγορη βύθιση της περιοχής δημιούργησε υπολεκάνες που πληρώθηκαν από τουρβιδιτικά ρεύματα που μετέφεραν κλαστικό υλικό από την λεκάνη του Νέστου.

Για να επιτευχθεί ο στόχος της διατριβής παρελήφθησαν 14 πυρηνοληπτικά δείγματα από βάθη 2300-2800 μέτρων που αντιστοιχούν στους πετρελαιοφόρους ταμιευτήρες της λεκάνης. Στα δείγματα αυτά εξετάστηκαν τα ιζηματολογικά χαρακτηριστικά τους. Στην αρχή υπέστησαν χημική κατεργασία κατά Jackson για να καθοριστούν η κοκκομετρία και το ποσοστό των συγκολλητικών υλικών που περιείχαν. Εν συνεχεία έγινε προσδιορισμός των επί μέρους κλασμάτων των ιζημάτων με στόχο την κατάταξη σε λιθολογικές τάξεις των δειγμάτων. Τα κλάσματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν και για ανάλυση μέσω περιθλασιμετρίας ακτίνων-X, από όπου έγινε προσδιορισμός της ορυκτολογίας του κάθε κλάσματος που αποτέλεσε και την βάση για την εξαγωγή των συμπερασμάτων.

Για την καλύτερη κατανόηση των συνθηκών ιζηματογένεσης κατασκευάστηκαν τρεις τομές για πολωτικό μικροσκόπιο και την οπτική παρατήρηση των ορυκτών μέσω της οπτικής μικρογραφίας. Επίσης έγινε ανάλυση των κύριων χημικών στοιχείων των δειγμάτων. Προσδιορίστηκαν ακόμα παλαιο-κλιματικοί δείκτες και γεωτεκτονικά περιβάλλοντα απόθεσης των δειγμάτων με βάση τα ποσοστά των επί μέρους κλασμάτων των δειγμάτων.

Μέσα από όλες τις παραπάνω κατεργασίες και την λήψη των αποτελεσμάτων έγινε προσπάθεια προσδιορισμού των παλαιο-κλιματικών συνθηκών με βάση την διεθνή βιβλιογραφία και παραδείγματα παλαιοκλιμάτων άλλων περιοχών.







## Summary

Mineralogical, Petrological and Chemical composition of the sediments of the basin of Prinos-Kavalas as an indicator for investigating the sedimentary and paleogeographic deposition conditions.

The aim of the present thesis is to determine the paleoclimatic conditions of the Prinos-Kavalas oil basin through mineralogical analysis.

The Prinos-Kavala oil basin was deposited during the Neogene times. It consists of clastic rocks in which hydrocarbon deposits have been identified and exploited. The basin's particularity is the large-scale of evaporate strata due to the Messinian salinity crisis. The intense tectonics in combination with the rapid immersion of the area created sub-basins filled with turbidite streams that carried over the clastic sediments from the Nestos basin.

The scientific hypothesis of the thesis includes a compilation of actions. 14 core samples have been collected from depths of 2300-2800 meters which correspond to the reservoirs of the basin. These samples were tested for their sedimentological characteristics. At first, they were chemically processed by the Jacksons' soil chemical analysis (1974) to determine the particle size and percentage of the contained adhesive materials. Subsequently, the individual fractions of the sediments were determined to classify the samples in lithological classes. These fractions were also used for X-ray diffractometry analysis, in which the mineralogy of each fraction was determined. Those fractions have been used to elicit conclusions.

For better understanding of the sedimentation conditions three sections for polarizing microscopy and visual observation of minerals have been formulated by visual micrograph. An analysis of the main chemical elements of the samples was also carried out. Palaeo-climatic markers and geotectonic deposition patterns of the samples were also determined by the percentages of sediment fractions.

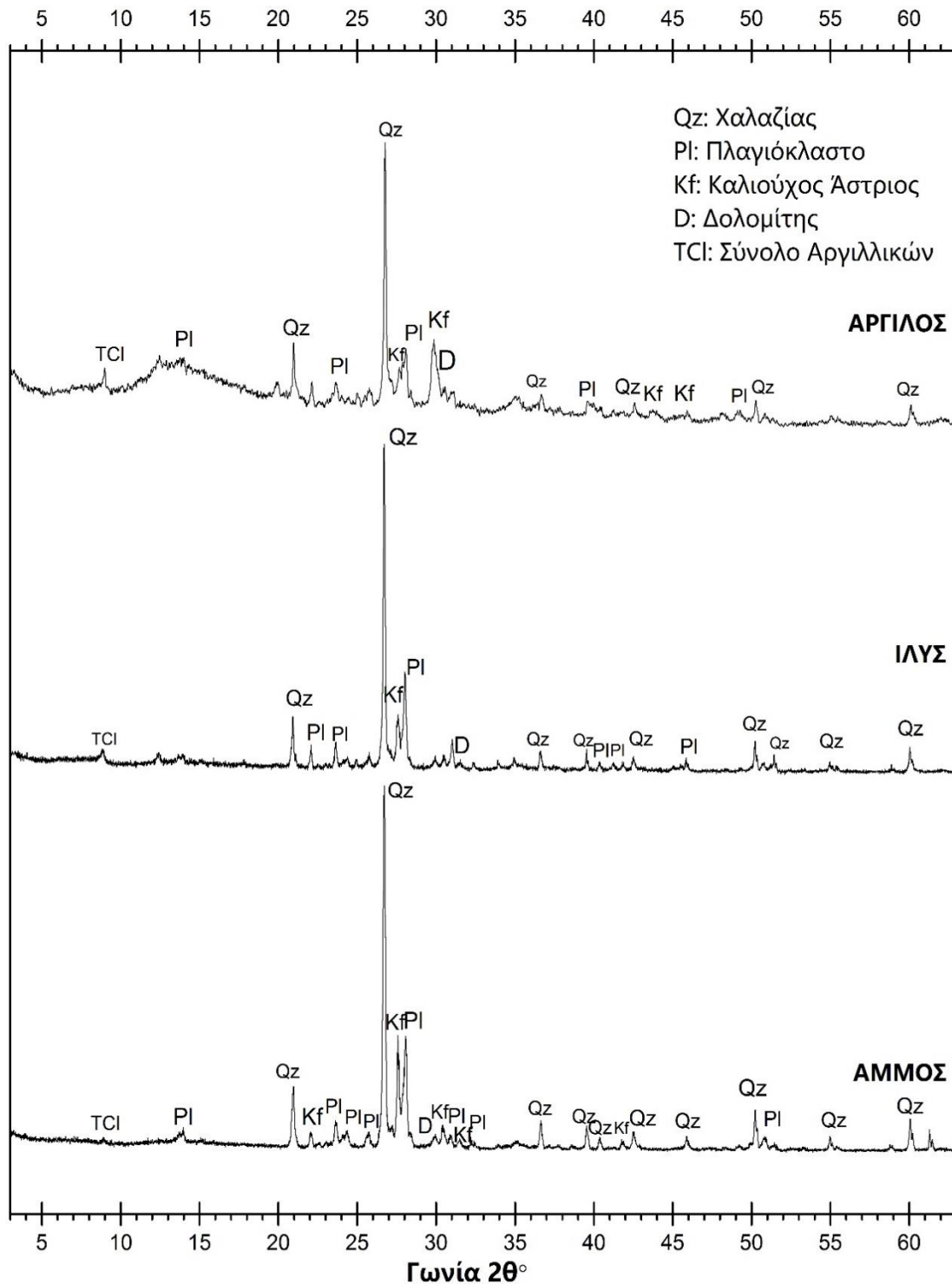
Based on the abovementioned treatments and the obtained results an attempt was made to determine the paleoclimatic conditions founded on international literature and examples of other regions' paleoclimates.





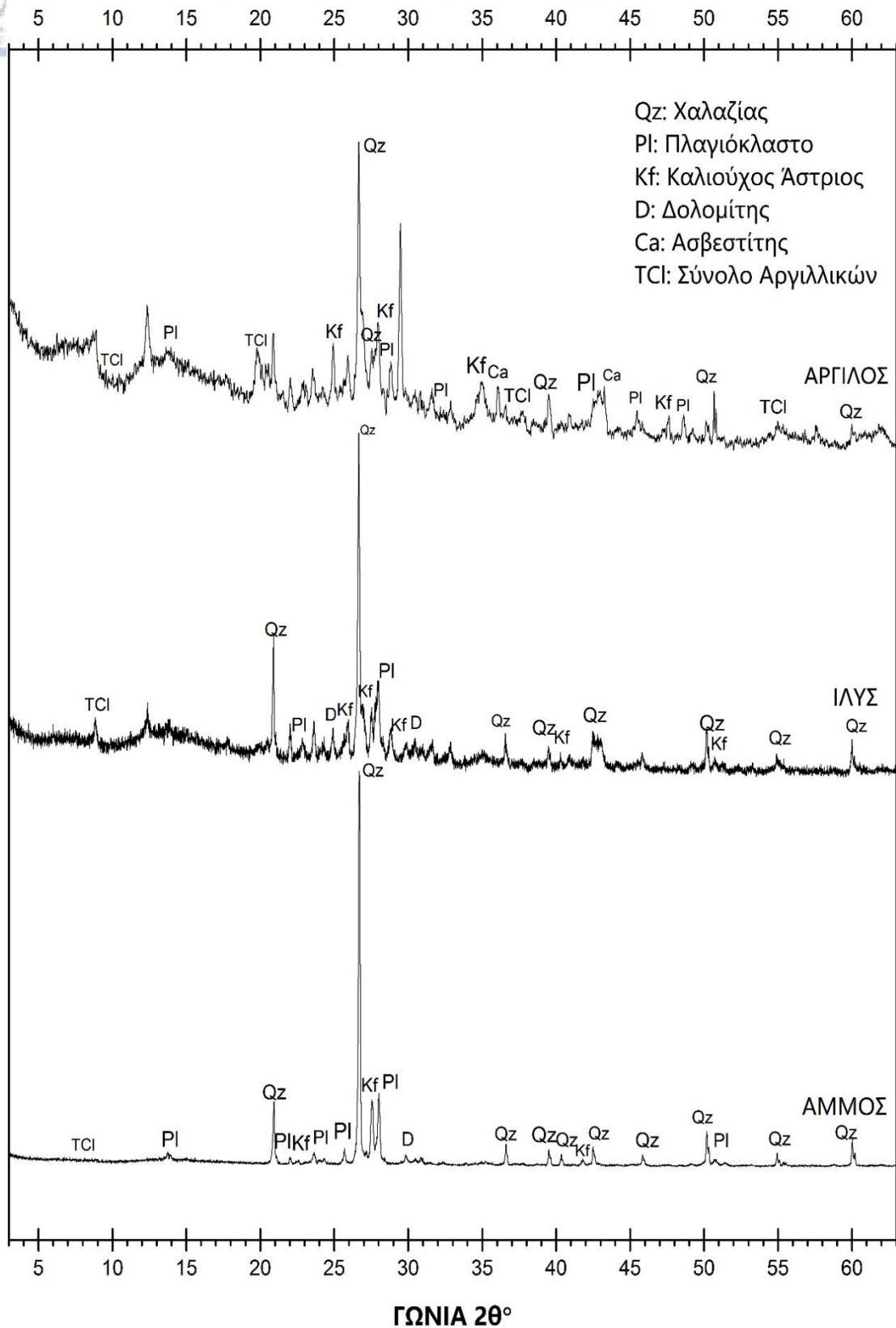
# Παράρτημα

**ΔΕΙΓΜΑ S1: 2576,2-2577,05 m**



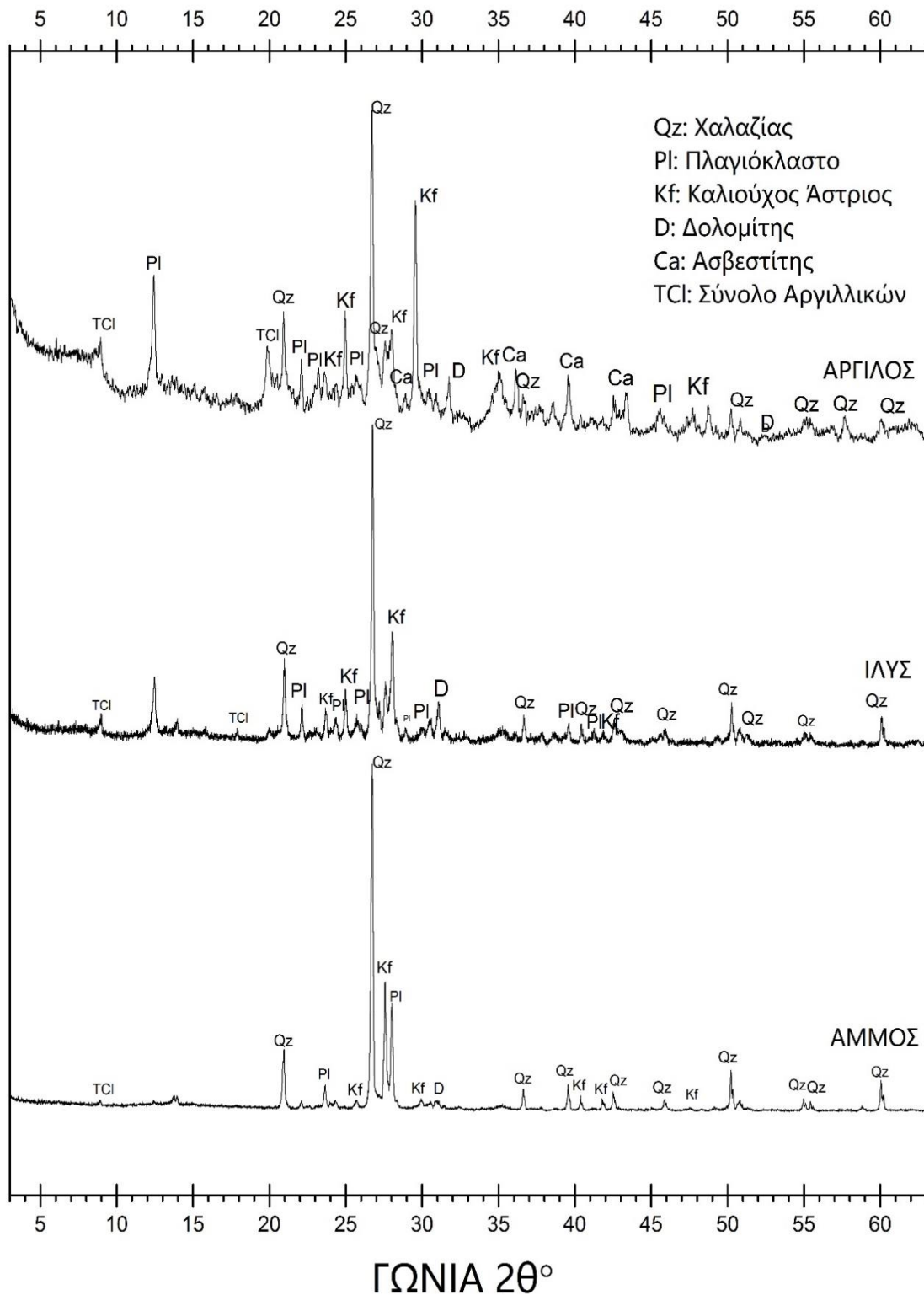
Περιθλασιόγραμμα δείγματος S1 (Ψαμμίτης, 2576,20-2577,05 m).

**ΔΕΙΓΜΑ S2: 2579,55-2580,5 m**



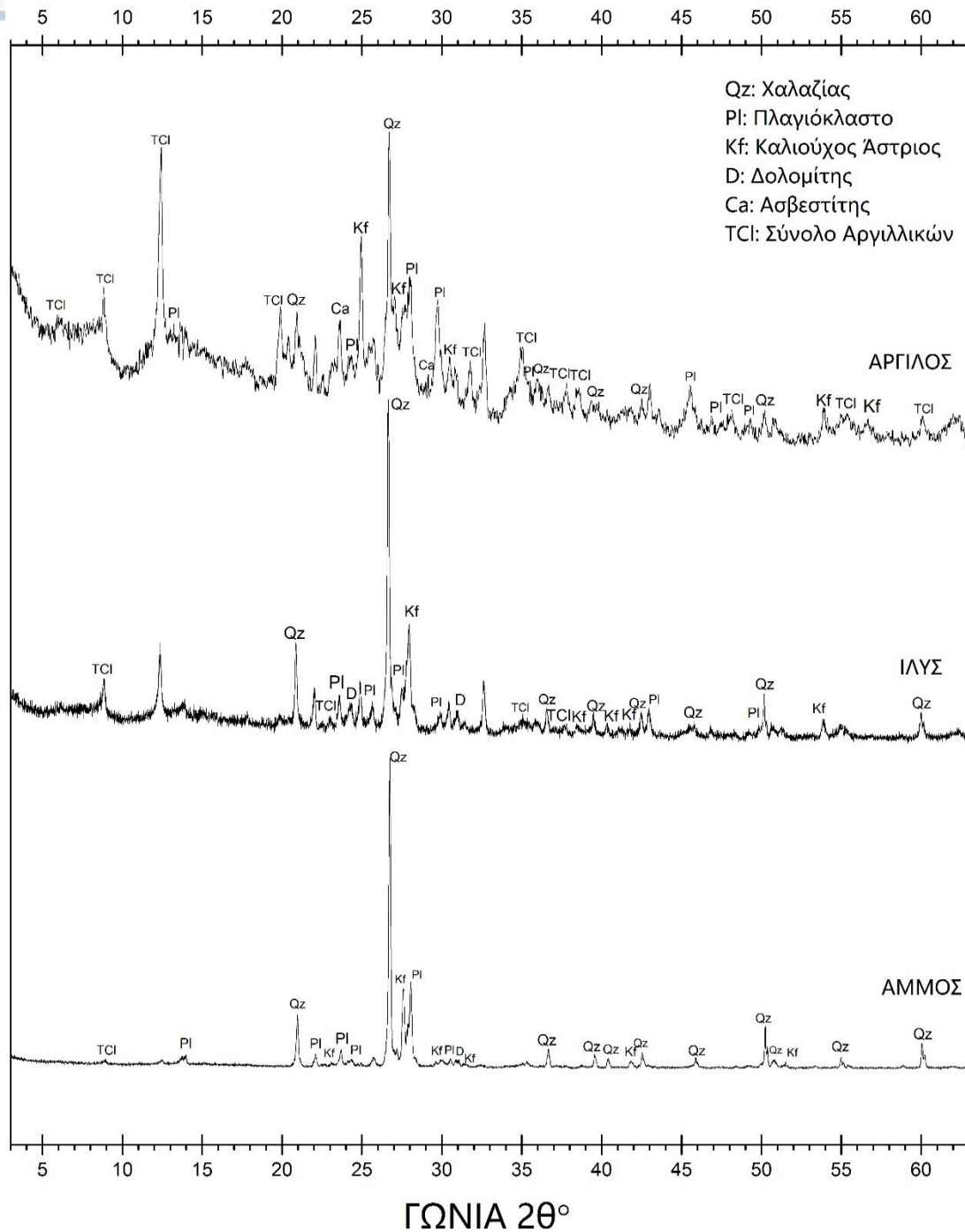
Περιθλασιόγραμμα δείγματος S2 (Ψαμμίτης, 2579,55-2580,50 m).

**ΔΕΙΓΜΑ S3: 2592,3-2593,2 m**



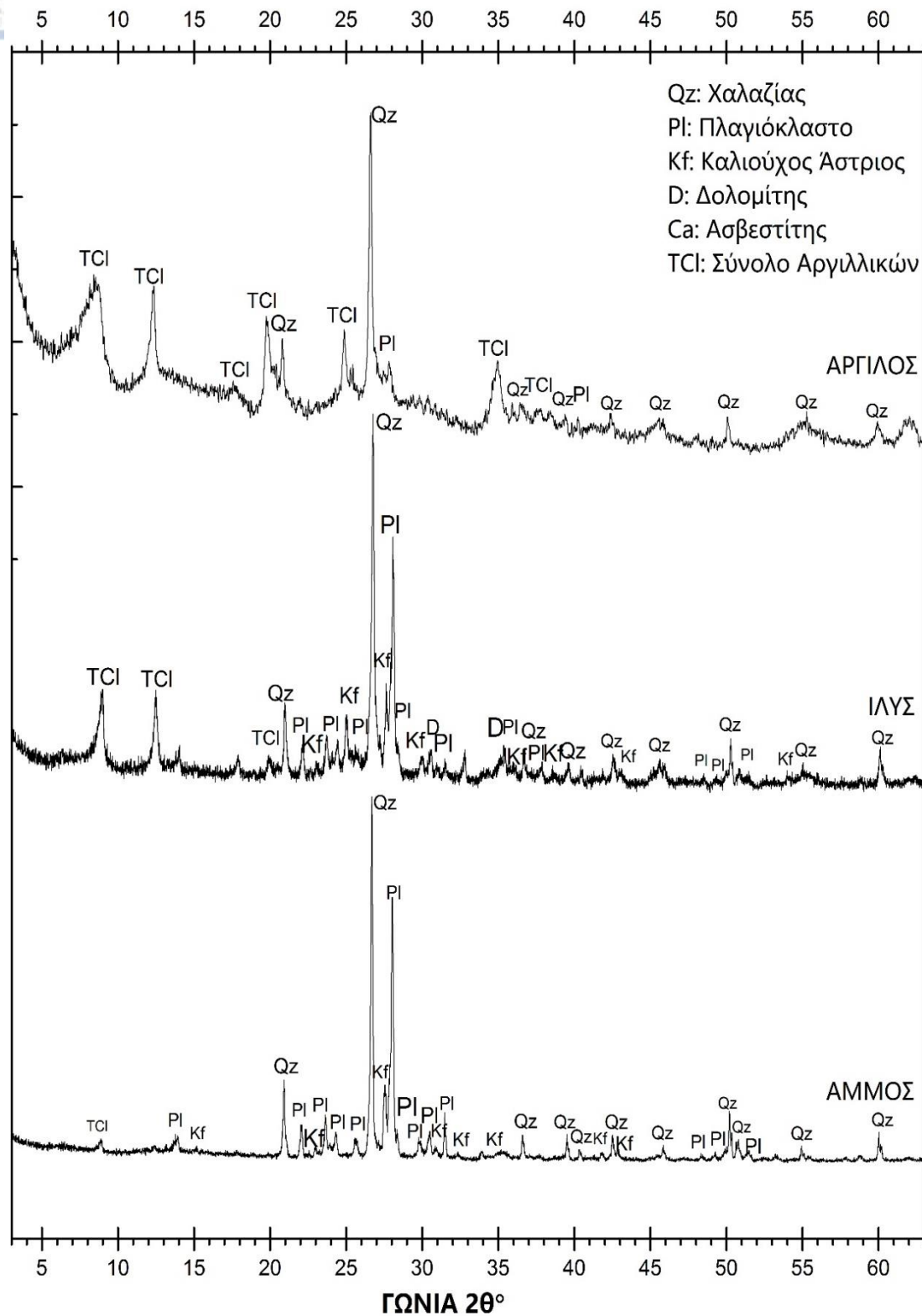
Περιθλασιόγραμμα δείγματος S3 (Ψαμμίτης, 2592,30-2593,20 m).

## ΔΕΙΓΜΑ S4: 2598-2599 m



Περιθλασιόγραμμα δείγματος S4 (Ψαμμίτης, 2598,00-2599,00 m).

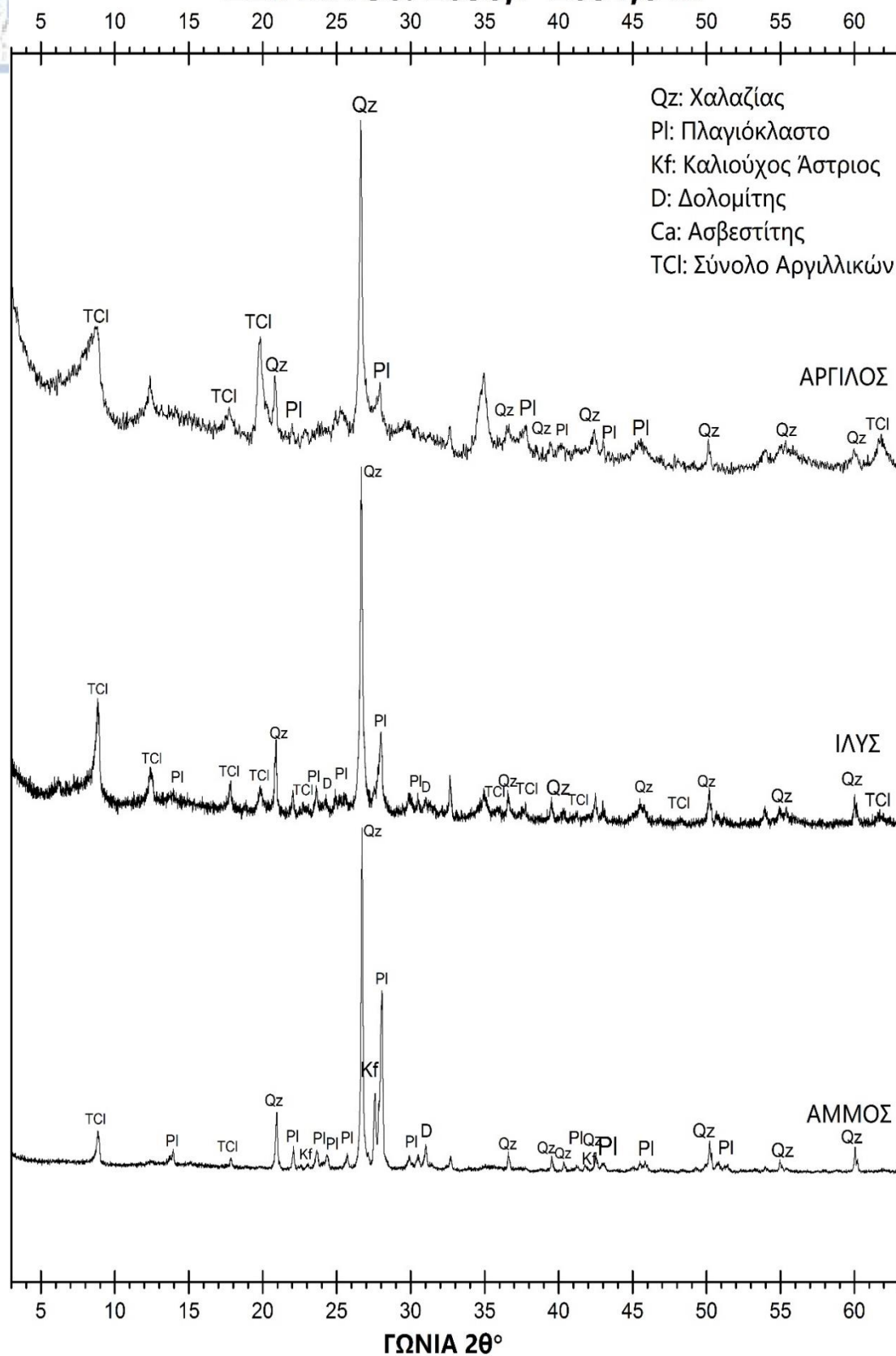
**ΔΕΙΓΜΑ S5: 2637,3-238,24 m**



Περιθλασιόγραμμα δείγματος S5 (Πηλόλιθος, 2637,30-2638,24 m).

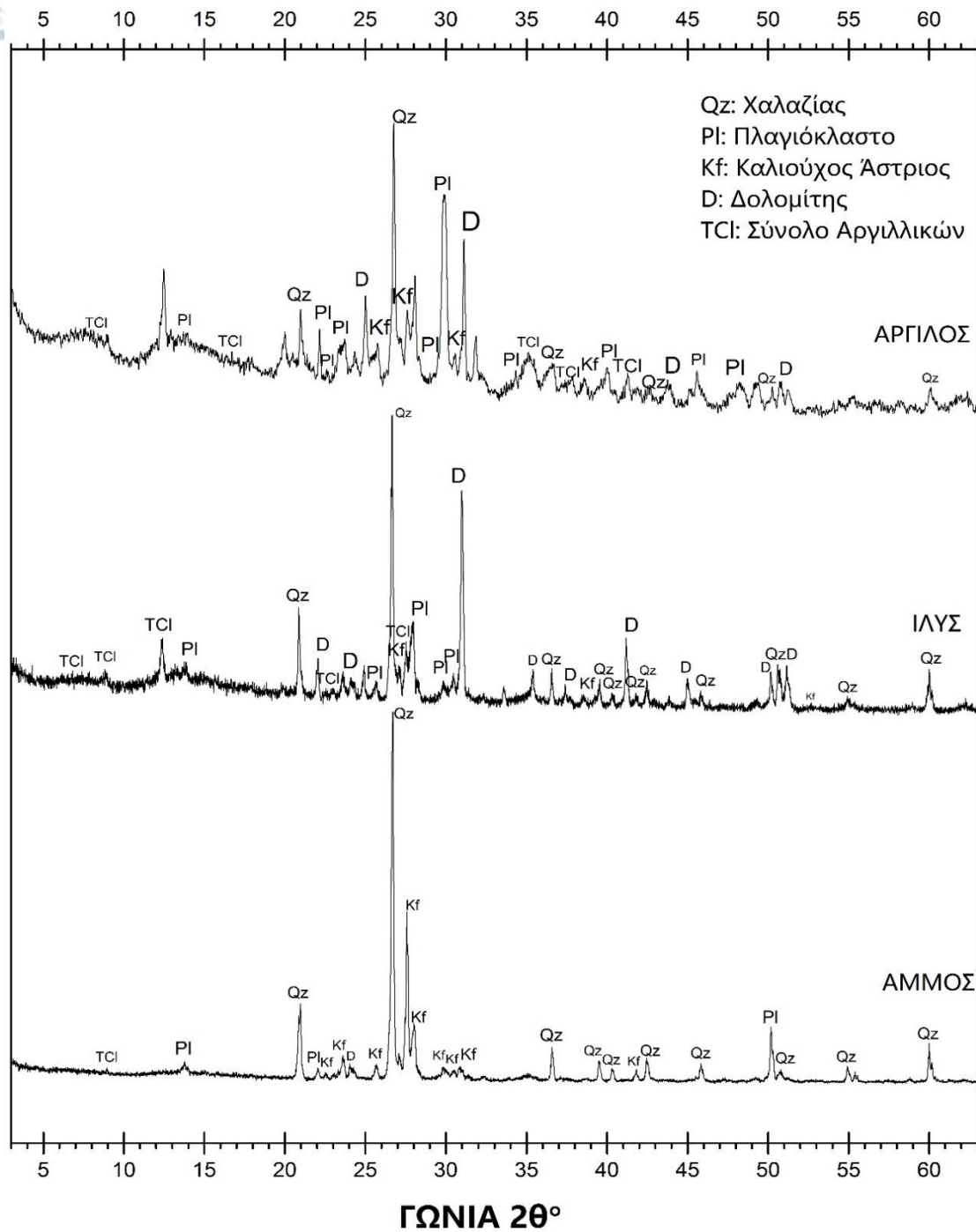


**ΔΕΙΓΜΑ S6: 2650,7-2651,6 m**



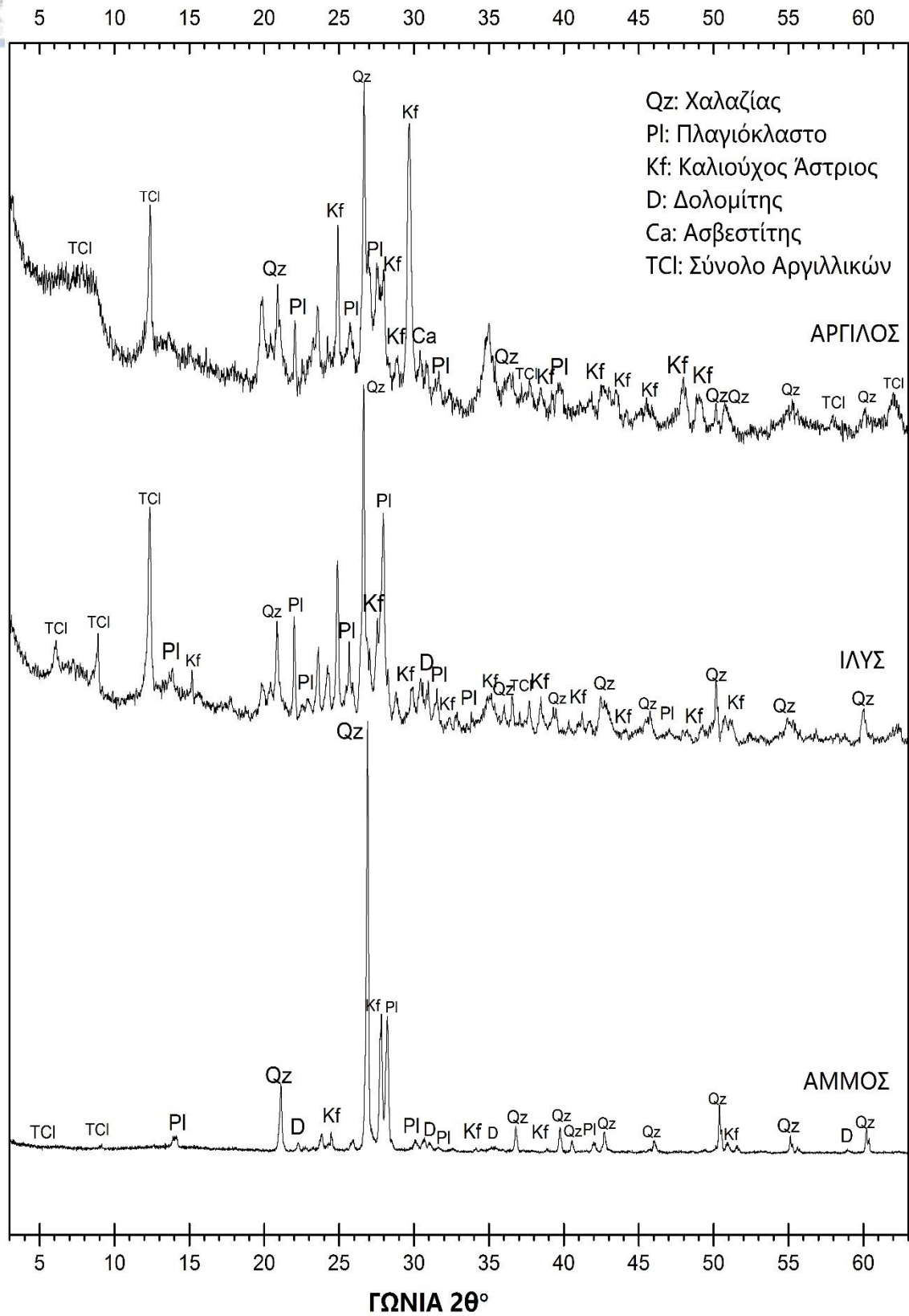
Περιθλασιόγραμμα δείγματος S6 (Πηλόλιθος, 2650,70-2651,60 m).

**ΔΕΙΓΜΑ S7: 2664,6-2665,55 m**



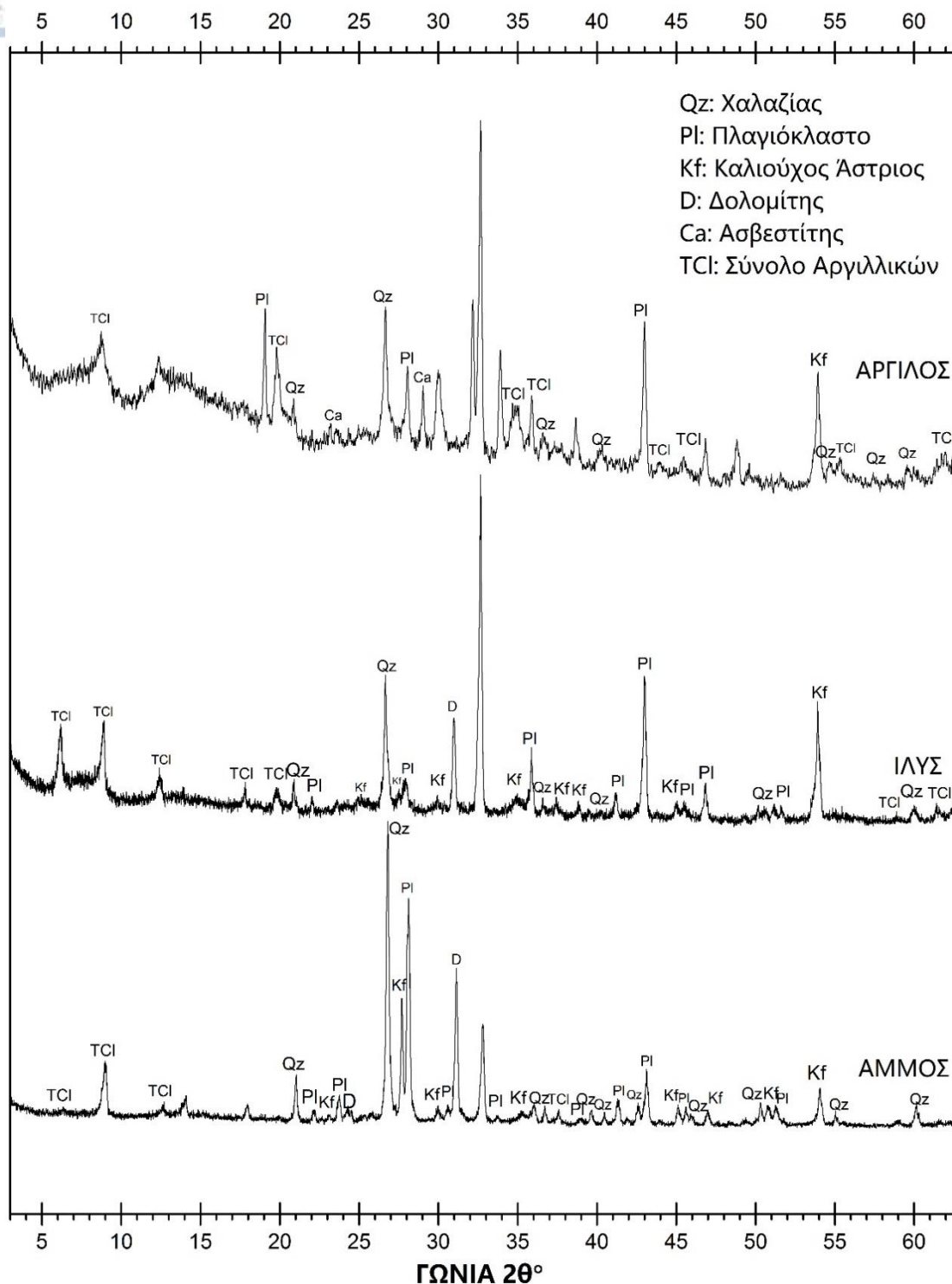
Περιθλασιόγραμμα δείγματος S7 (Ψαμμίτης, 2664,60-2665,55 m).

**ΔΕΙΓΜΑ S8: 2722,1-2723 m**



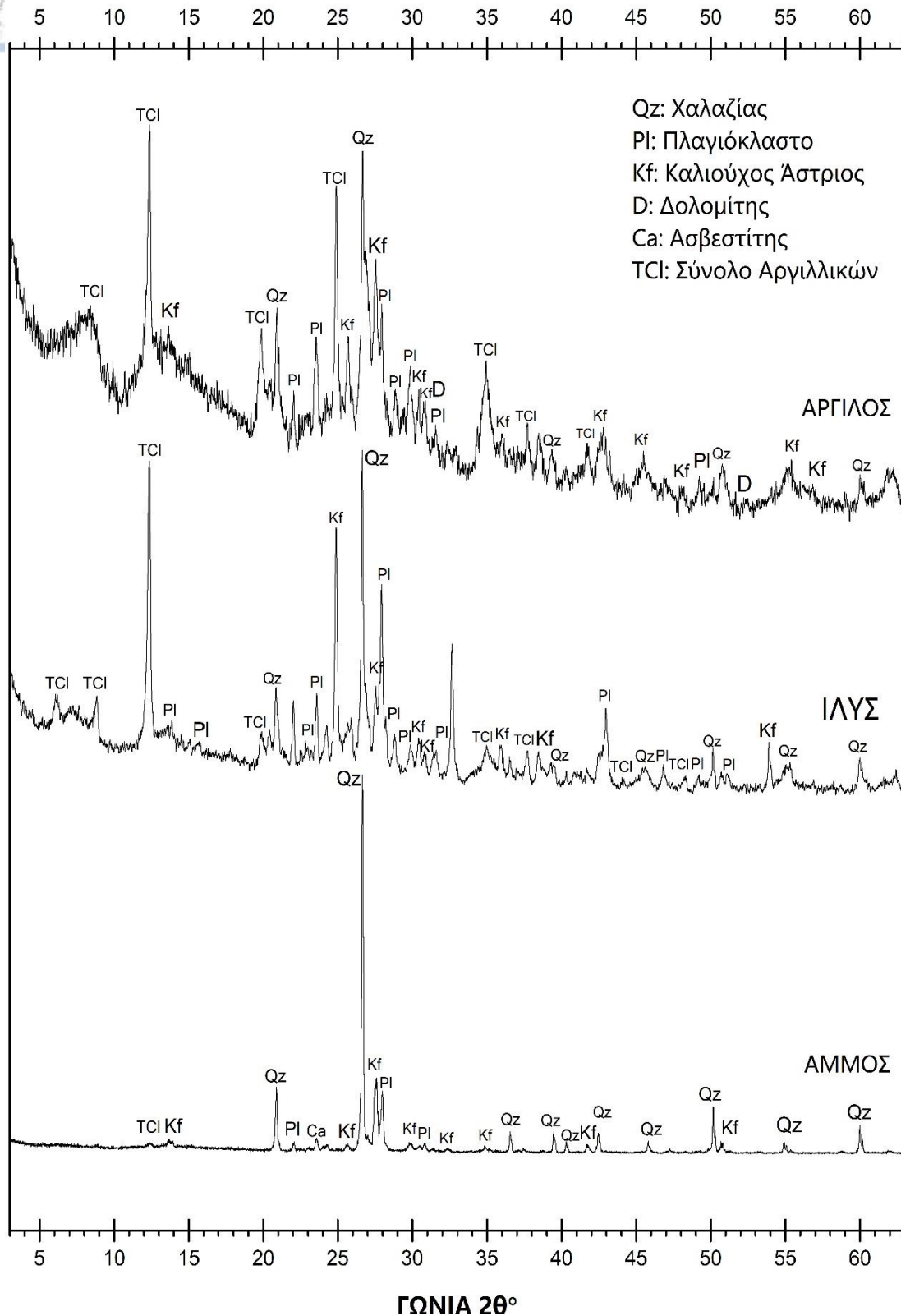
Περιθλασιόγραμμα δείγματος S8 (Ψαμμίτης, 2722,10-2723,00 m).

**ΔΕΙΓΜΑ S9: 2743,8-2744,35 m**



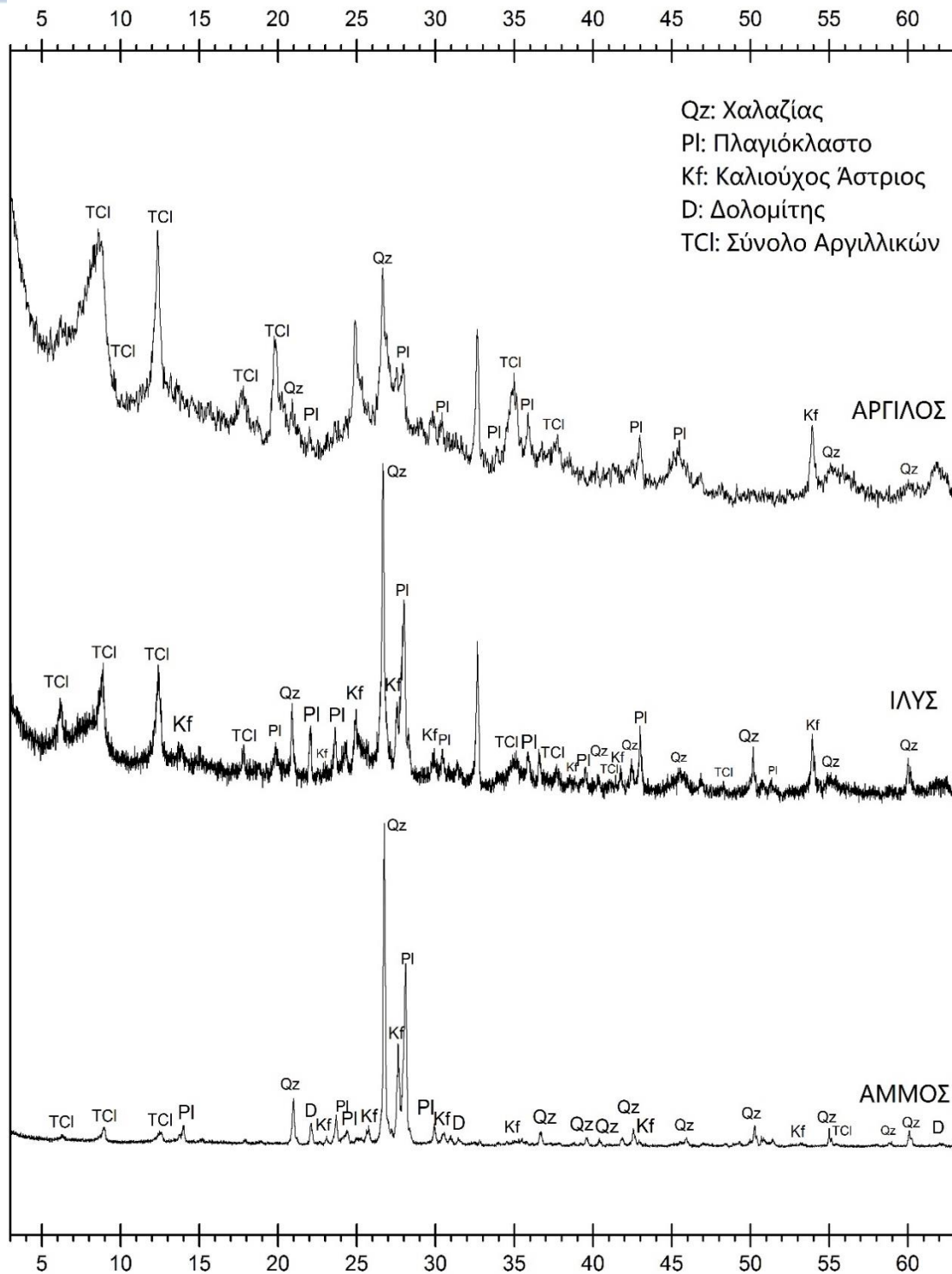
Περιθλασιόγραμμα δείγματος S9 (Ψαμμίτης, 2743,80-2744,35 m).

**ΔΕΙΓΜΑ S10: 2795,6-2796,5 m**



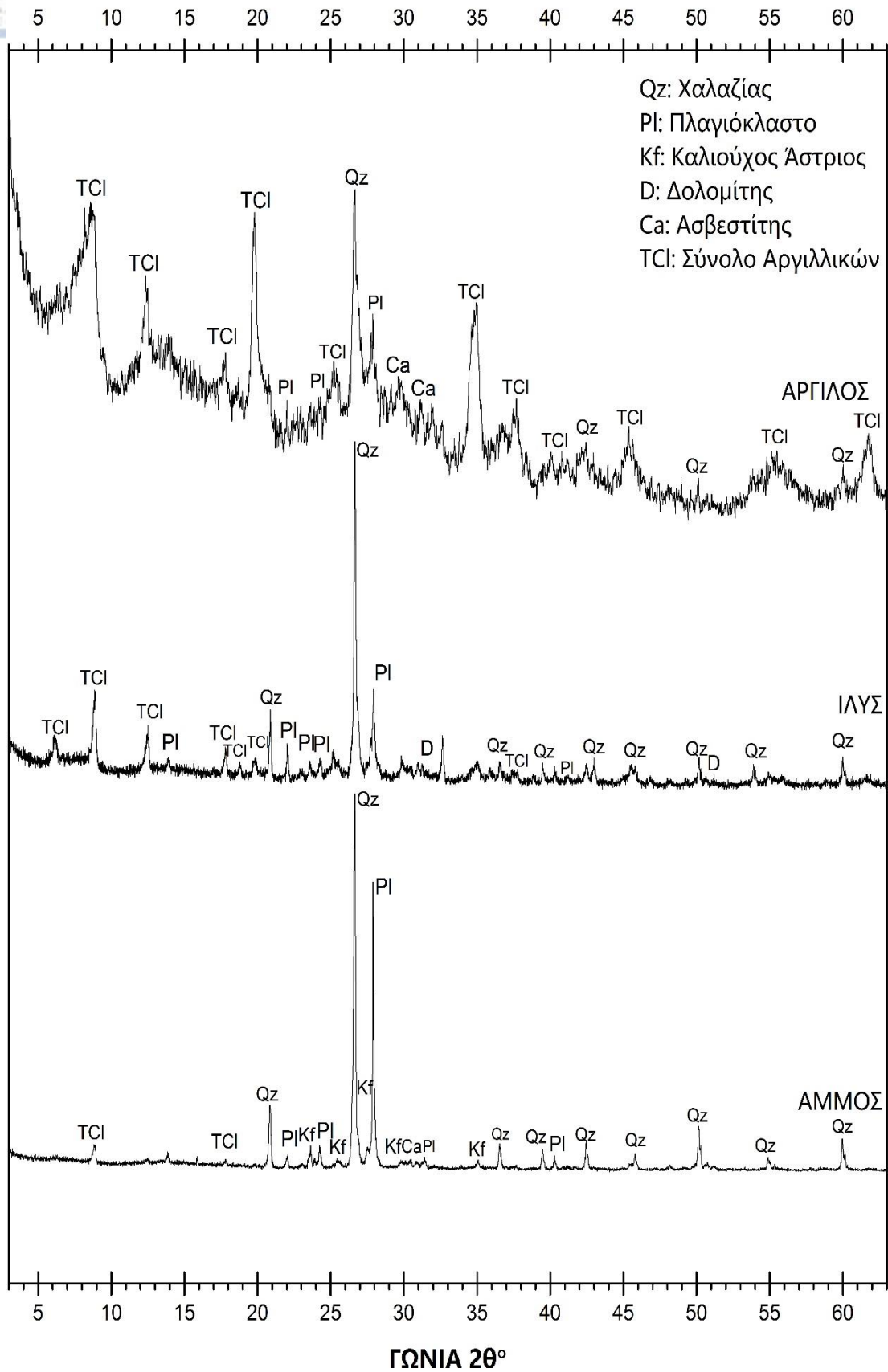
Περιθλασιόγραμμα δείγματος S10 (Ψαμμίτης, 2795,60-2796,50 m).

**ΔΕΙΓΜΑ S11: 2802-2803 m**



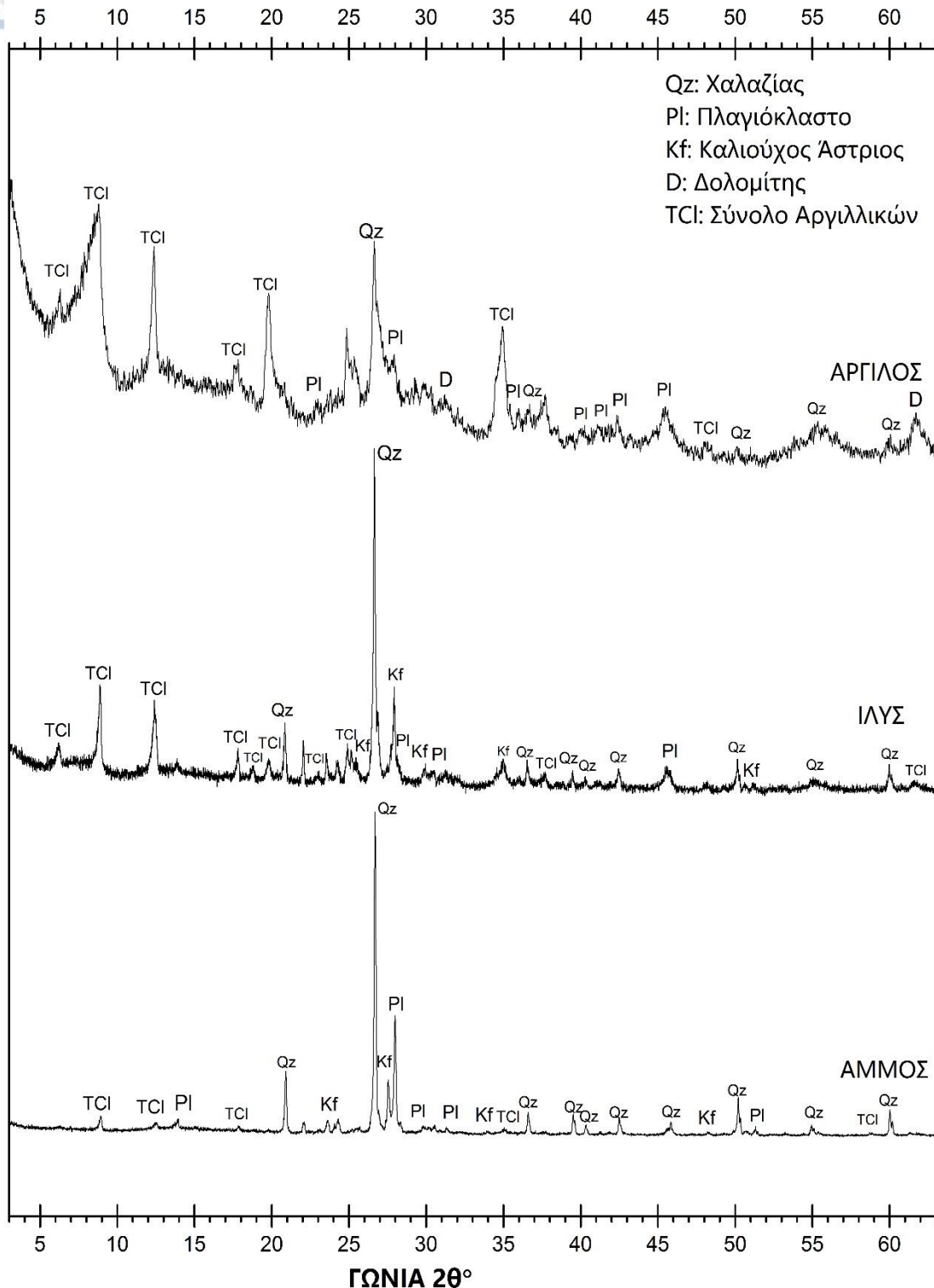
Περιθλασιόγραμμα δείγματος S11 (Ψαμμίτης, 2802,00-2803,00 m).

**ΔΕΙΓΜΑ S12: 2817,7-2818,6 m**



Περιθλασιόγραμμα δείγματος S12 (Πηλόλιθος, 2817,70-2818,60 m).

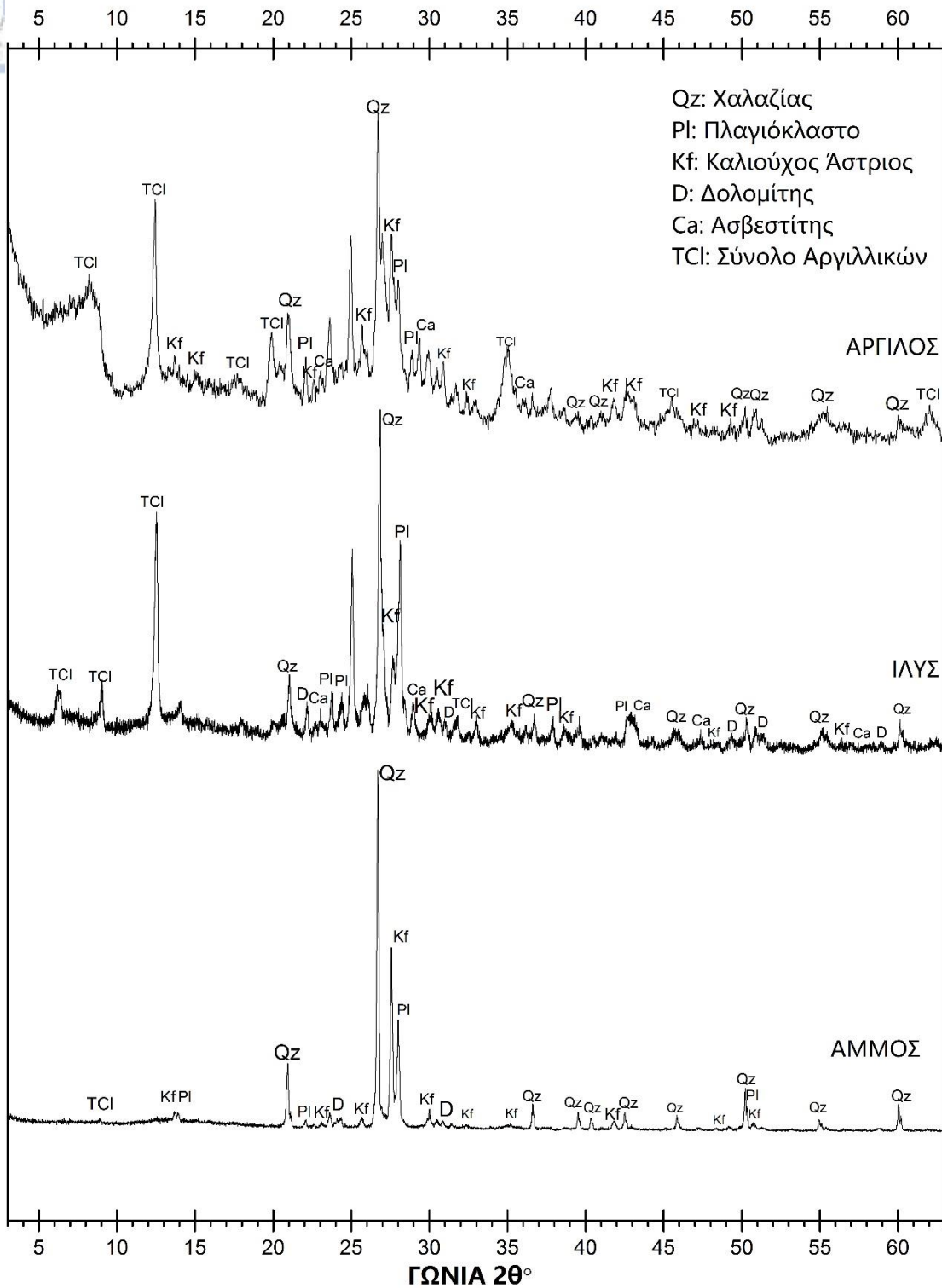
**ΔΕΙΓΜΑ S13: 2825,77-2826,6 m**



Περιθλασιόγραμμα δείγματος S13 (Ψαμμίτης, 2825,77-2826,60 m).



**ΔΕΙΓΜΑ S14: 2832,22833,1 m**



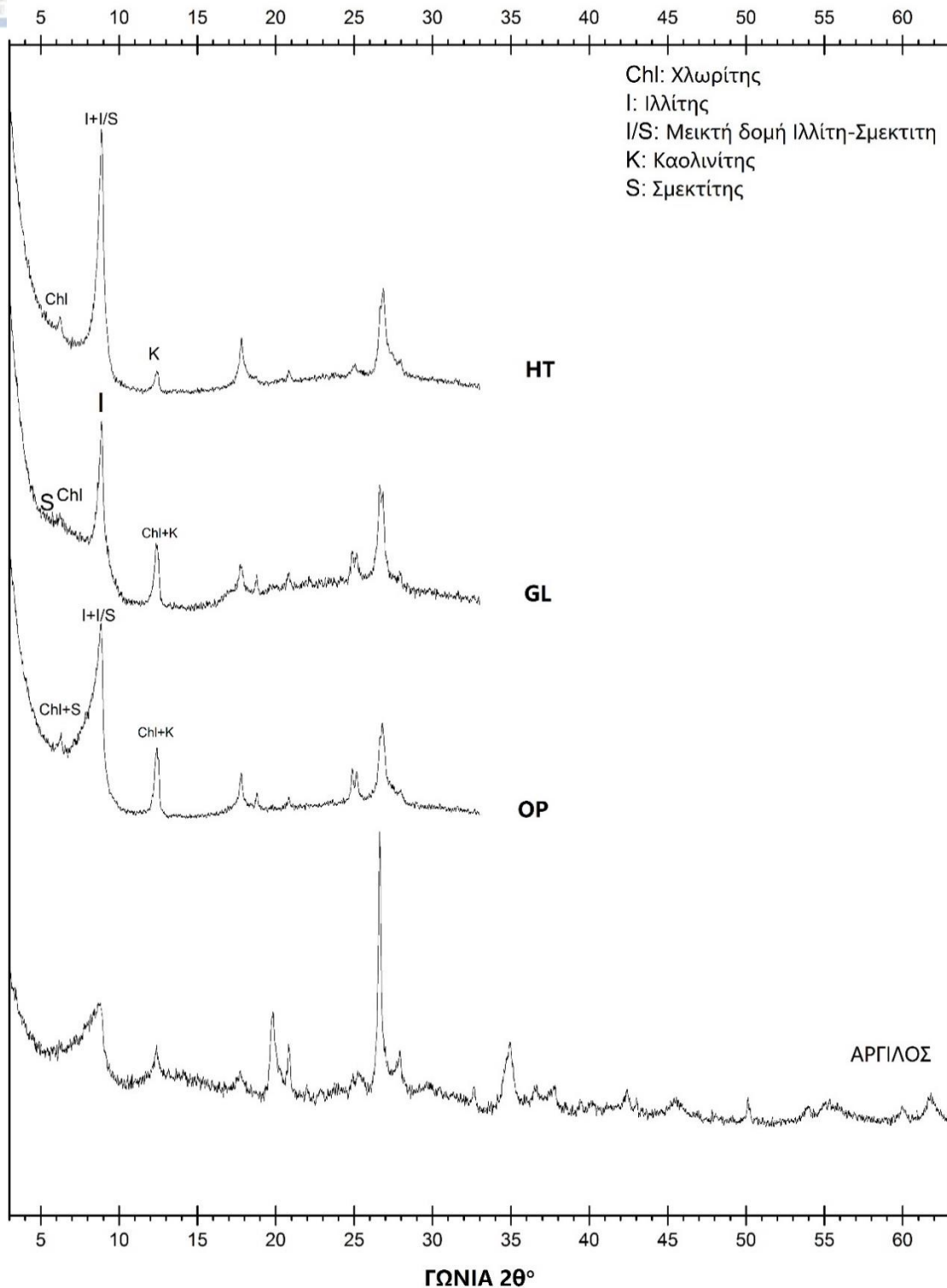
Περιθλασιόγραμμα δείγματος S14 (Ψαμμίτης, 2832,20-2833,10 m).

## ΔΕΙΓΜΑ S5 ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ



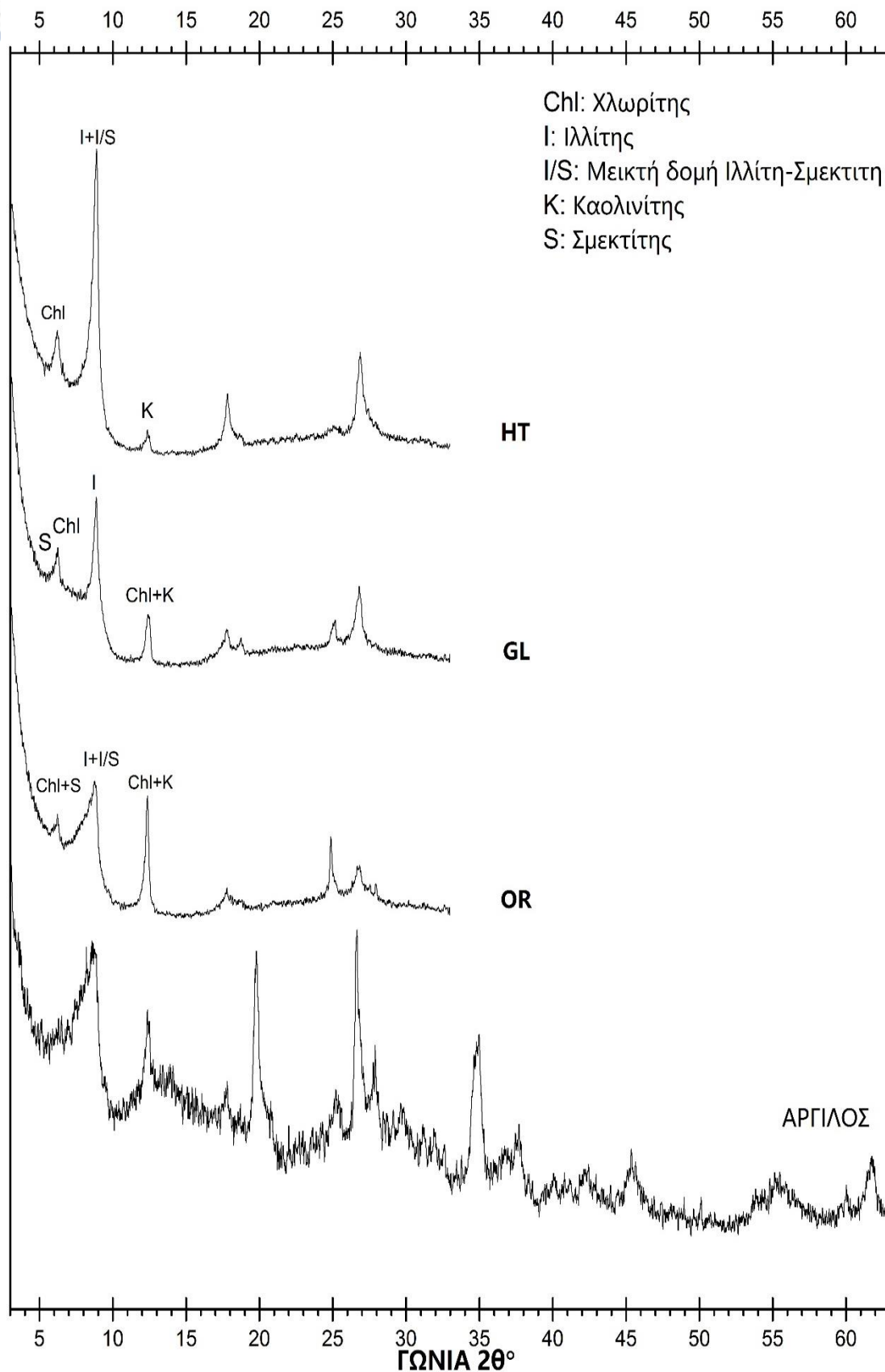
Περιθλασιόγραμμα αργιλικού κλάσματος δείγματος S5 (Πηλόλιθος).

## ΔΕΙΓΜΑ S6 ΑΡΓΙΛΛΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ



Περιθλασιόγραμμα αργιλικού κλάσματος δείγματος S6 (Πηλόλιθος)

## ΔΕΙΓΜΑ S12 ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ



Περιθλασιόγραμμα αργιλικού κλάσματος δείγματος S12 (Πηλόλιθος).

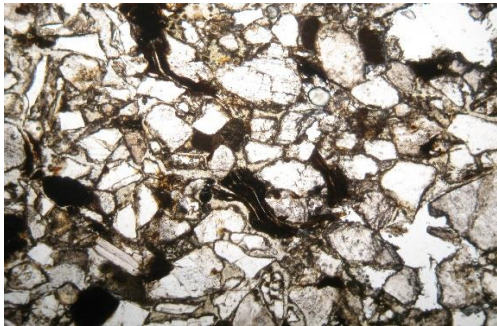
Μικροσκοπικές εικόνες τομών



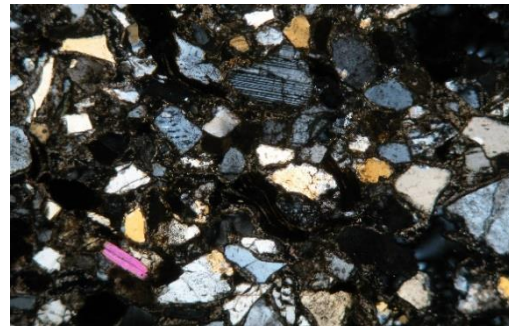
(Α)



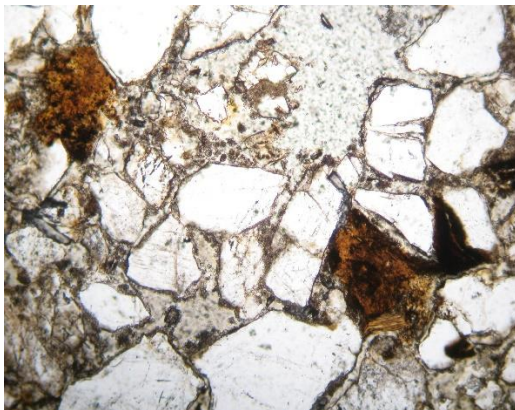
(Β)



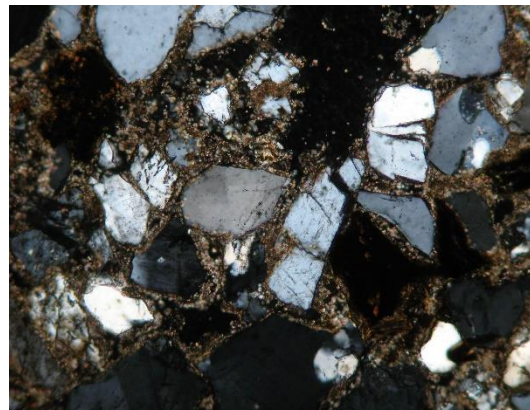
(Γ)



(Δ)

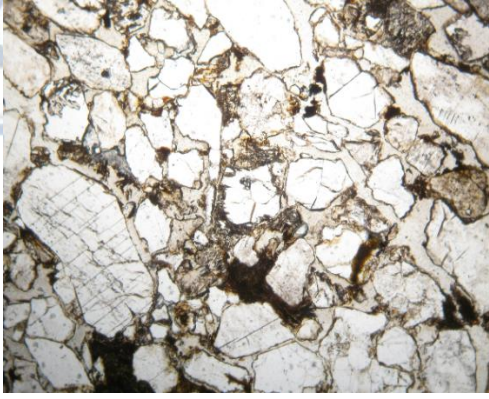


(Ε)

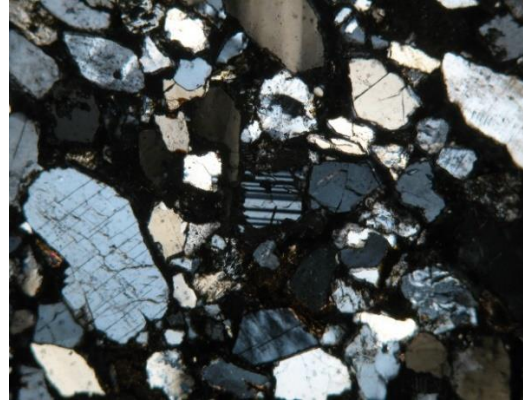


(ΣΤ)

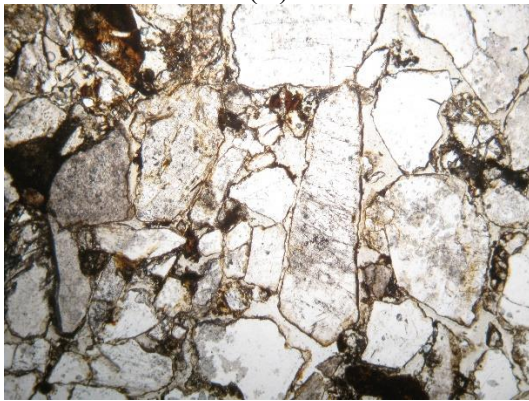
Τομή 1 Κρύσταλλος μοσχοβίτη με πολωτή (Α) και με αναλυτή (Β). Αποτελεί τον μεγαλύτερο κόκκο του δείγματος με 1,75 mm. Μικροσκοπικές εικόνες της δομής του ψαμμίτη S1 με πολωτή (Γ), (Ε) και αναλυτή (Δ), (ΣΤ) με μέσο μέγεθος κόκκων 0,04 mm και ασβεστιτικό συγκολλητικό υλικό.



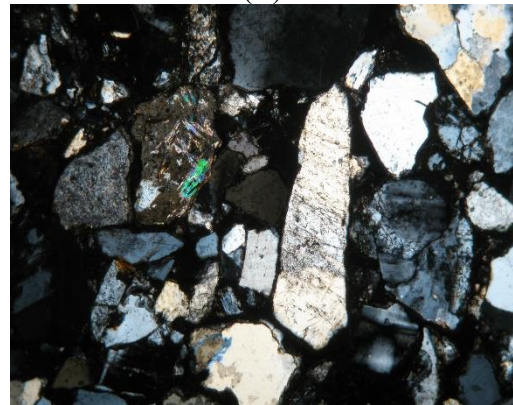
(Α)



(Β)



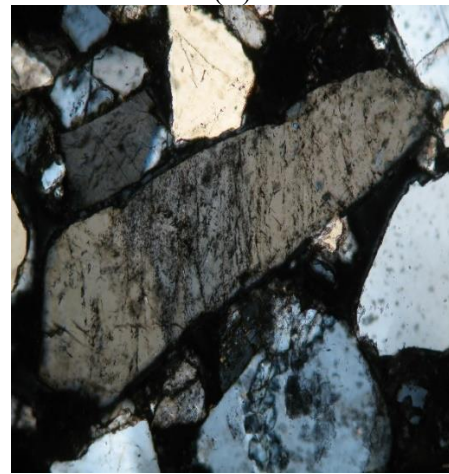
(Γ)



(Δ)

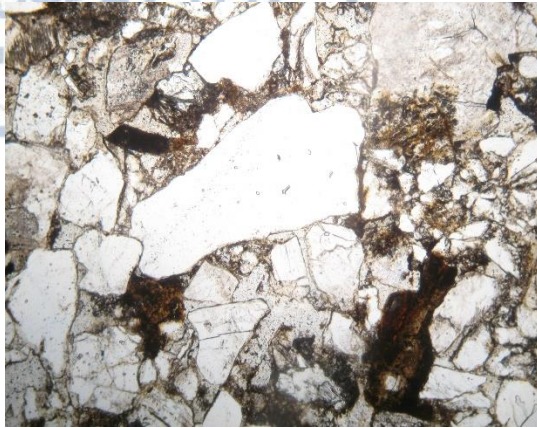


(Ε)

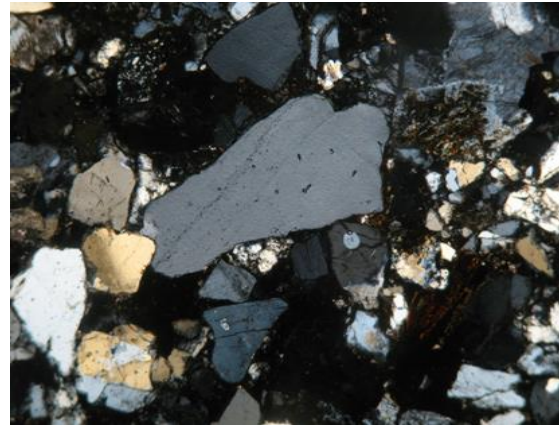


(ΣΤ)

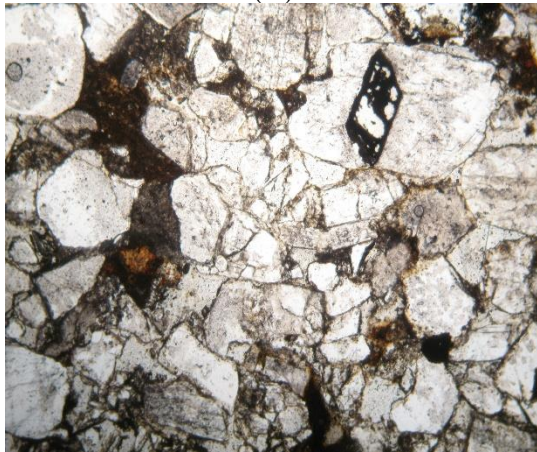
Τομή 8 Μικροσκοπικές εικόνες της δομής του ψαμίτη S8 με πολωτή (Α), (Γ) και αναλυτή (Β), (Δ) με μέσο μέγεθος κόκκων 0,77 mm και ασβεστίτικο συγκολλητικό υλικό. Κρύσταλλος ορθοκλάστου με πολωτή (Ε) και με αναλυτή (ΣΤ). Αποτελεί τον μεγαλύτερο κόκκο του δείγματος με 2,1 mm.



(Α)



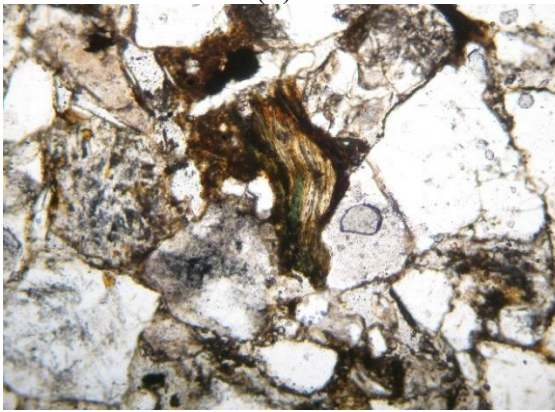
(Β)



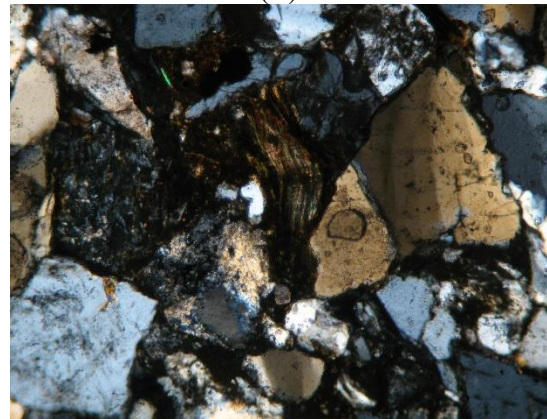
(Γ)



(Δ)



(Ε)



(ΣΤ)

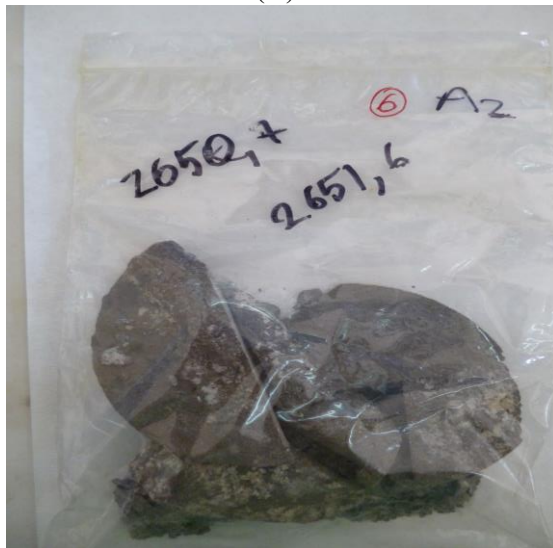
Τομή 14 Κρύσταλλος χαλαζία με πολωτή (Α) και με αναλυτή (Β). Αποτελεί τον μεγαλύτερο κόκκο του δείγματος με 2,1 mm. Μικροσκοπικές εικόνες της δομής του ψαμμίτη S14 με πολωτή (Γ), (Ε) και αναλυτή (Δ), (ΣΤ) με μέσο μέγεθος κόκκων 0,69 mm και αιματιτικό συγκολλητικό υλικό.



(Α)



(Β)



(Γ)



(Δ)



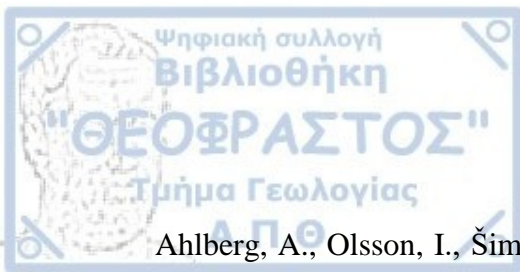
(Ε)



(ΣΤ)

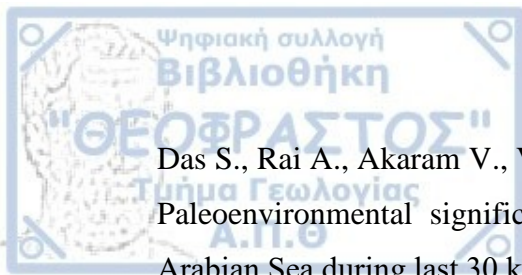
Μακροσκοπικές εικόνες των υπό εξέταση δειγμάτων πηλολίθων της διατριβής ειδικευσης. Εικόνες Α), Β): πηλόλιθος S5, Γ), Δ): πηλόλιθος S6 και Ε), ΣΤ): πηλόλιθος S12.





## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ahlberg, A., Olsson, I., Šimkevičius, P., 2003. Triassic–Jurassic weathering and clay mineral dispersal in basement areas and sedimentary basins of southern Sweden. *Sediment. Geol.* 161, σελ. 15–29.
- Ali S., Clark W., Moore W., Dribus j., 2010 Diagenesis and reservoir quality σελ. 22
- Ali S., Clark W. and Dribus J., 2010 Diagenesis and reservoir quality. *Oilfield review summer 2010 vol. 22* σελ. 16-18
- Bayhan E., Ergin M., Temel A., Keskin S., 2005 Mineralogy of Holocene Sediments from the Southwestern Black Sea Shelf (Turkey) in Relation to Provenance, Sea-level and Current Regimes. σελ. 559
- Bhatia R., 1983 Plate tectonics and geochemical composition of sandstones. σελ. 611
- Blatt H., Middleton G. and Murray R., 1972. *Origin of sedimentary rocks.* Prentice-Hall , Inc., New Jersey, σελ. 636
- Boggs S., 2009 *Petrology of sedimentary rocks.* σελ. 276
- Brown G., 1961 *The X-ray identification and crystal structures of Clay Minerals.* σελ. 544
- Chamley, H., 1967. Possibilités d'utilisation de la cristallinité d'un minéral argileux (illite) comme témoin climatique dans les sediments recents. *C. R. Acad. Sci. Paris* 265, σελ. 184–187.
- Chamley, H., 1989. *Clay Sedimentology.* Springer Verlag, Berlin. New York. σελ 150
- Chamley, H., 1997. Clay mineral sedimentation in the ocean. In: Paquet, H., Clauer, N. (Eds.), *Soils and Sediments. Mineralogy and Geochemistry.* Springer Verlag, Berlin. σελ 269–302
- Chaudhri A., Singh M., 2012 *Clay Minerals as Climate Change Indicators. A Case Study.* σελ.233-234
- Choustoulakis E., 2015, *Detection of gas in sandstone reservoir using AVO analysis in Prinos basin.* Master Thesis. Technical University of Crete. σελ. 5



Das S., Rai A., Akaram V., Verma D., Pandey A., Dutta K. and Ravi G., 2012 Prasad. Paleoenvironmental significance of clay mineral assemblages in the southeastern Arabian Sea during last 30 kyr. σελ.180

Das S et al., 2013 Paleoenvironmental significance of clay mineral assemblages in the southeastern Arabian Sea during last 30 kyr. σελ. 180-183

Deconinck J. et al., 2003 Environmental controls on clay mineralogy of an Early Jurassic mudrock (Blue Lias Formation, southern England). σελ.262-263

Deconinck, J.-F., Hesselbo, S.P., Debuisser, N., Averbuch, O., Baudin, F., Bessa, J., 2003. Environmental controls on clay mineralogy of an Early Jurassic mudrock (Blue Lias Formation, southern England). *Int. J. Earth Sci.* 92, σελ. 255–266.

Deconinck J., Bernoulli D., Bernoulli L., 1991 Clay mineral assemblages of Mesozoic pelagic and flysch sediments of the Lombardian Basin (Southern Alps): implications for palaeotectonics, paleoclimate and diagenesis. σελ. 175-179

Dera G. et al., 2008 Distribution of clay minerals in Early Jurassic Peritethyan seas: Palaeoclimatic significance inferred from multiproxy comparisons, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* σελ. 2-3

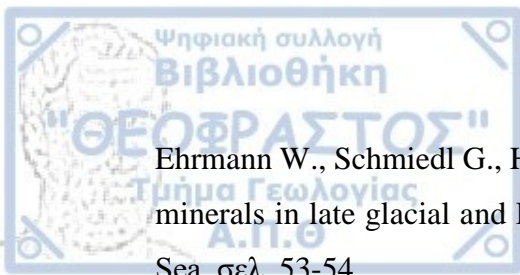
Dickinson W., Suczek C., 1979 Plate tectonics and sandstone compositions. σελ. 2164

Dickinson et al., 1983 Provenance of North American Phanerozoic sandstones in relation to tectonic setting. *Geological Society of America Bulletin*, v. 94. σελ. 223-224

Dickinson R., 1985 Interpreting provenance relations from detrital modes of sandstones. σελ. 333–361.

Diekmann B., Petschick R., Gingele X., Futterer K., Abelmann A., Brathauer U., Gersond, R., & Mackensen, A. (1996). Clay mineral fluctuations in Late Quaternary sediments of the southeastern South Atlantic: Implications for past changes of deep water advection. In: G. Wefer, et al. (Eds), *The South Atlantic: Present and past circulation*. σελ. 621–644

El Ouahabi, M., et al., 2016 Lacustrine clay mineral assemblages as a proxy for land-use and climate changes over the last 4 kyr: The Amik Lake case study, Southern Turkey, *Quaternary International*. σελ. 9-10



Ehrmann W., Schmiedl G., Hamann Y., Kuhnt T., Hemleben C., Siebel W., 2007 Clay minerals in late glacial and Holocene sediments of the northern and southern Aegean Sea. σελ. 53-54

Ehrmann W., Schmiedl G., Hamann Y., Kuhnt T., 2006 Distribution of clay minerals in surface sediments of the Aegean Sea: a compilation. σελ.773, 777-778

Etemad-Saeed N., Hosseini-Barzi M., Armstrong-Altrin J., 2011 Petrography and geochemistry of clastic sedimentary rocks as evidences for provenance of the Lower Cambrian Lalun Formation, Posht-e-badam block, Central Iran. σελ.155-156

Fagel N., 2007 Clay minerals, deep circulation and climate. Developments in marine Geology, volume 1 σελ.168-170

Foucault, A., Melieres, F. (2000). Palaeoclimatic cyclicity in central Mediterranean Pliocene sediments: The mineralogical signal. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. σελ. 311–323

Fürsich, F.T., Singh, I.B., Joachimski, M., Krumm, S., Schlirf, M., Schlirf, S., 2005. Palaeoclimate reconstructions of the Middle Jurassic of Kachchh (western India): an integrated approach based on palaeoecological, oxygen isotopic, and clay mineralogical data. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. σελ. 217, 289–309.

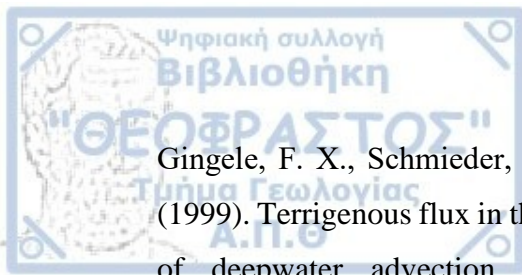
Fuhrmann A., 2003 Geochemical Indicators of Paleoenvironmental and Paleoclimatic Change in Ancient and Recent Lake Deposits: Facies Models, Facies Distributions and Hydrocarbon Aspects. σελ. 159-160

Georgakopoulos A. et al., 1991 Apparition de pyrite framboïdale dans les sediments riches en matière organique du gisement pétrolier de Prinos (Nord de la Mer Egée-Grèce). σελ. 526

Georgakopoulos A., 2000 Lithology and stratigraphy of the Neogene Prinos-Kavala basin, Northern Greece σελ. 81-84

Georgakopoulos A., 1992 History, status and future considerations of hydrocarbon exploration in Greece σελ. 414-415

Georgakopoulos A., 1998 Organic geochemical study of Greek oil source rocks σελ. 208-209



Gingele, F. X., Schmieder, F., Petschick, R., von Dobeneck, T., & Ru'hlemann, C. (1999). Terrigenous flux in the Rio Grande Rise area during the past 1500 ka: Evidence of deepwater advection or rapid response to continental rainfall patterns. *Paleoceanography*. σελ 14, 84–95

Guyot L., Jouanneau M., Soares L., Boaventura R., Maillet N., Lagane C., 2007 Clay mineral composition of river sediments in the Amazon basin. σελ. 340-356

Hallam, A., 1984. Continental humid and arid zones during the Jurassic and Cretaceous. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 47. σελ. 195–223.

Herron M., 1988 Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data. *Journal of Sedimentary petrology*, Vol. 58, No. 5. σελ.821

Heroy C., Kuehl A., Goodbred L., 2003 Mineralogy of the Ganges and Brahmaputra Rivers: implications for river switching and Late Quaternary climate change. *Sedimentary Geology*. σελ. 155,343–359.

Hong L., Gu S., Li B., Zhang X., LI Z., 2010 Clay mineralogy and geochemistry and their paleoclimatic interpretation of the Pleistocene deposits in the Xuancheng section, Southern China. *Journal of Quaternary Science* σελ 662-674

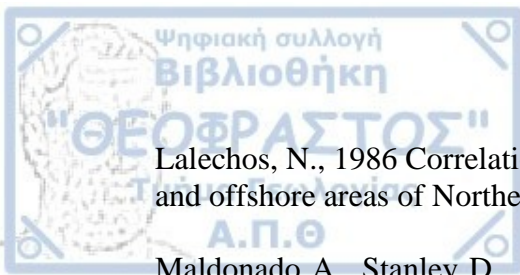
Hong L., Wang W., Zeng F., Yin K., Zhang X., Li Z., 2012 Clay mineralogy of the Zhada sediments: Evidence for climatic and tectonic evolution since ~9Ma in Zhada, Southern Tibet. *Clays and Clays minerals* σελ 240-253

Kiomourtzi P., Pasadakis N. and Zelilidis A., 2007 Geochemical characterization of satellite hydrocarbon formations in Prinos-Kavala basin (North Greece) σελ. 3-5

Kolios N., Fytikas M., Arvanitis A., Andritsos N. and Koutsinos S., 2007 Prospective Medium Enthalpy Geothermal Resources in Sedimentary Basins of Northern Greece σελ. 4-5

Kumer Roy D., Roser B., 2013 Geochemical evolution of the Tertiary succession of the NW shelf, Bengal basin, Bangladesh: Implications for provenance, paleoweathering and Himalayan erosion. σελ. 258-259

Kuwahara Y., Paudel M., Maki T, Fujii R. and Sakai H, 2004 Variations of paleoclimate and paleoenvironment during the last 40 kyr recorded in clay minerals in the Kathmandu Basin sediments. *HIMALAYAN JOURNAL OF SCIENCES VOL 2 ISSUE 4 (SPECIAL ISSUE)* σελ. 190



Lalechos, N., 1986 Correlations and observations in molassic sediments in onshore and offshore areas of Northern Greece. Mineral Wealth. σελ.7-34

Maldonado A., Stanley D., 1981 Clay mineral distribution patterns as influenced by depositional processes in the Southeastern Levantine Sea. σελ. 27-28

Mavromatidis A., Kelessidis V.C., Monopolis D.G., 2004 A review of recent hydrocarbon exploration in Greece and its potential σελ.5

McKinley J., Worden R., Ruffell A., 2003 Smectite in sandstones: a review of the controls on occurrence and behaviour during diagenesis. σελ.124-125

McLennan M., Hemming S., McDaniel K., Hanson N., 1993 Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics. σελ. 21

Mertzanides Y., Kargiotis E., Mitropoulos A., 2010 Geological and Geophysical data of Epsilon field in Prinos oil basin σελ. 5-10

Millot G., 1970 Geology of Clays: Weathering, Sedimentology, Geochemistry. σελ. 303

Moore D, Reynolds R., 1997 X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals σελ. 236-239

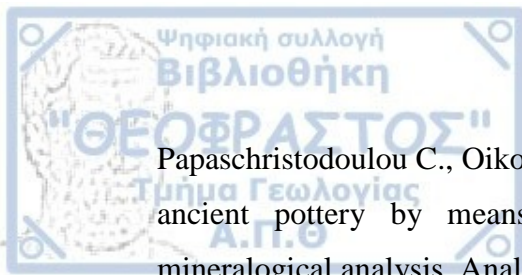
Morad S., 1998. Carbonate cementation in sandstones, Special publication Number 26. σελ. 1-5

Moriarty, K. C. (1977). Clay minerals in southeast Indian Ocean sediments, transport mechanisms and depositional environments. Marine Geology. σελ. 149–174.

Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1984. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. Geochim. Cosmochim. Acta 48, σελ. 1523–1534.

Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1989. Formation and diagenesis of weathering profiles. J. Geol. 97, σελ.129–147.

Net I., Alonso M., Limarino O., 2002 Source rock and environmental control on clay mineral associations, Lower Section of Paganzo Group (Carboniferous), Northwest Argentina. Sedimentary Geology. σελ. 152, 183–199.



Papaschristodoulou C., Oikonomou A., Ioannides K. and Gravani K., 2006 A study of ancient pottery by means of X-ray fluorescence, multivariate statistics and mineralogical analysis. *Analytica Chimica Acta* σελ. 347-353, 573-574

Pasadakis N., Zelilidis A., 2008 Source Rock and Depositional Environment. σελ. 5-7  
Study of Three Hydrocarbon Fields in Prinos -Kavala Basin (North Aegean) σελ. 16-17

Peterson J., 2009 Geochemical Provenance of Clastic Sedimentary Rocks in the Western Cordillera: Utah, Colorado, Wyoming, and Oregon. σελ. 3-5

Pellenard P., Deconinck J., 2006 Mineralogical variability of Callovo-Oxfordian clays from the Paris Basin and the Subalpine Basin. σελ.863-864

Pettijohn F., Potter P., Siever R., 1987 Petrography of common sands and sandstones. σελ. 155-200

Potter P., Maynard J., Depetris P., 2005 Mud and Mudstones. Introduction and overview. σελ. 160-165

Proedrou P., 1979 The evaporites formation in the Nestos-Prinos graben in the Northern Aegean sea. σελ. 1014-1020

Proedrou P., Papaconstantinou C.M., 2004 Prinos basin – A model for oil exploration

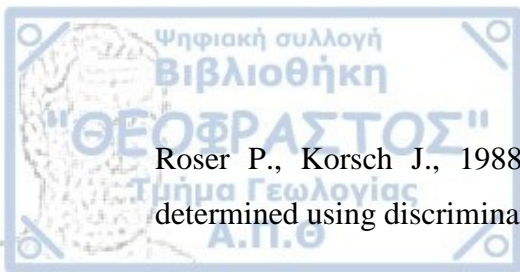
Proust D., Beaufort D., 1986 Supergene vermiculitization of a magnesian chlorite: iron and magnesium removal processes. σελ.34

Rateev M, Gorbunova N., Lisitzyn P., Nosov L., 1969 The distribution of clay minerals in the oceans. σελ 21-43

Raucsik B., Varga A., 2008 Climato-environmental controls on clay mineralogy of the Hettangian–Bajocian successions of the Mecsek Mountains, Hungary: An evidence for extreme continental weathering during the early Toarcian oceanic anoxic event. σελ. 11

Rögl F., 2001 Mid-Miocene Circum-Mediterranean paleogeography σελ.53

Roser P., Korsch J., 1986 Determination of tectonic setting of sandstone-mudstone suites using SiO<sub>2</sub> content and K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O ratio. σελ. 635–650.



Roser P., Korsch J., 1988 Provenance signatures of sandstone mudstone suites determined using discriminant function analysis of major-element data. σελ 119–139.

Roser B., 2000 Whole-rock geochemical studies of clastic sedimentary suites. σελ. 77-78

Ruffell, A., McKinley, J.M., Worden, R.H., 2002. Comparison of clay mineral stratigraphy to other proxy palaeoclimate indicators in the Mesozoic of NW Europe. σελ. 675–693

Shepard F., 1954 Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. Journal of sedimentary petrology, volume 24. σελ. 5-6

Singer, A., 1988. Illite in aridic soils, desert dusts and desert loess. Sediment. Geol. σελ. 59, 251–259.

Środoń J., 1999 Use of clay minerals in reconstructing geological processes: recent advances and some perspectives. Clay Minerals σελ. 34, 27–37

Tucker M., 2001 Sedimentary petrology: An introduction to the origin of sedimentary rocks

Velde B. et al., 1995 Origin and mineralogy of clays. σελ.164, 212

Wang W., Hong L., Song B., Yin K., Li Z., Zhang X., Ji J, 2011 The early- Eocene climate optimum (EECO) in Qaidam Basin, Northeast China: clay evidence. Clay minerals volume 46 σελ. 649 -661

Weaver C, 1989 Clays, Muds, and Shales. Elsevier, Amsterdam

Weaver C., 1960 Possible uses of clay minerals in the search for oil. σελ. 220-222

Weller J.M., 1960 Stratigraphic principles and practices. Harper and Row, New York, σελ. 725

Worden R., Burley S., 2003 Sandstone diagenesis: the evolution of sand to stone. σελ. 6-7

Zahid K., Barbeau D., 2011 sandstone provenance and classification ternary diagrams using an electronic spreadsheet, Journal of sedimentary research

Zaid S., 2013 Provenance, diagenesis, tectonic setting and reservoir quality of the sandstones of the Kareem Formation, Gulf of Suez, Egypt. σελ. 46



Zuffa G., 1985 Provenance of arenites. σελ. 333-335

Γεωργακόπουλος Α., 1998 Μελέτη μητρικών πετρωμάτων της πετρελαιοφόρου λεκάνης Πρίνου-Καβάλας με μεθόδους οργανικής γεωχημείας p. 326

Δρούγα Α., 2002 Επίδραση της ηφαιστειακής δράσης στα σύγχρονα και πρόσφατα θαλάσσια ιζήματα της περιοχής Κω-Νισύρου-Αστυπάλαιας σελ. 97-101

Καραντζή Α., 2007 Κατανομή ορυκτολογικών φάσεων σε πελαγικά ιζήματα με υδρίτες της περιοχής ηφαιστειών λάσπης Αναξιμανδρος στην Ανατολική Μεσόγειο. σελ. 103-106

Κιομουρτζή Π., 2016 Περιβάλλοντα ιζηματογένεσης και πιθανά πεδία υδρογονανθράκων στο Βόρειο Αιγαίο. Διδακτορική διατριβή, τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών. σελ 1-2,

Μενελάου Μ., 2010 Τρισδιάστατη λιθοστρωματογραφική προσομοίωση του κοιτάσματος υδρογονανθράκων του Πρίνου σελ. 68-72

Ιωακειμίδης Ι. 2015. Μελέτη διαγενετικών διεργασιών εντός των ταμιευτήρων της πετρελαιοφόρου λεκάνης Πρίνου – Καβάλας. Διατριβή Ειδίκευσης, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., σελ. 103-110

Νταγκουνάκη Β., 2009. Συγκριτική αξιολόγηση ωριμότητας μητρικών σχηματισμών υδρογονανθράκων του ελληνικού χώρου. Διατριβή Ειδίκευσης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, σελ. 18-25

Παπασπύρου Μ., 2016 Ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη του σχηματισμού Skarn του πλουτωνίτη του Πανοράματος, Δράμα σελ. 15-19

Τσιραμπίδης Α., 2008 Ιζηματογενή πετρώματα σελ. 230-237

Χιώτης Ε., 1993 Μελέτη μηχανισμού γένεσης της λεκάνης Νέστου-Πρίνου. Νέες προοπτικές ερευνών για υδρογονάνθρακες. σελ. 527-531



