



ΕΛΕΝΗ Γ. ΜΙΧΑΗΛΙΔΟΥ

Πτυχιούχος Γεωλόγος

**ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ – ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΚΗ – ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ
ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΛΑΤΟΜΕΙΩΝ ΠΕΤΡΑΣ,
ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΠΕΤΡΩΤΩΝ, ΟΡΕΣΤΙΑΔΑΣ, ΕΒΡΟΥ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2020





ΕΛΕΝΗ Γ. ΜΙΧΑΗΛΙΔΟΥ
Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ – ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΚΗ – ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ
ΤΩΝ ΛΑΤΟΜΕΙΩΝ ΠΕΤΡΑΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΠΕΤΡΩΤΩΝ, ΟΡΕΣΤΙΑΔΑΣ, ΕΒΡΟΥ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας στο πλαίσιο του Προγράμματος Μεταπτυχιακών
Σπουδών «Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία»,
Κατεύθυνση «Ορυκτοί Πόροι – Περιβάλλον»

Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 28/08/2020

Επιβλέπων Καθηγητής

Μιχαήλ Βαβελίδης, Καθηγητής, Α.Π.Θ.

Συμβουλευτική Επιτροπή

Νικόλαος Καντηράνης, Αναπληρωτής Καθηγητής, Α.Π.Θ.

Λαμπρινή Παπαδοπούλου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Α.Π.Θ.



© Ελένη Μιχαηλίδου, Γεωλόγος, 2020

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ – ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΚΗ – ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΛΑΤΟΜΕΙΩΝ ΠΕΤΡΑΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΠΕΤΡΩΤΩΝ, ΟΡΕΣΤΙΑΔΑΣ, ΕΒΡΟΥ – *Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία*

© Eleni Michailidou, Geologist, 2020

All rights reserved.

MINERALOGICAL – PETROLOGICAL – GEOCHEMICAL ROCK STUDY OF THE PETRA QUARRIES IN PETROTA REGION, ORESTIADA, EVROS – *Master Thesis*

Citation:

Μιχαηλίδου Ε. Γ., 2020. – Ορυκτολογική – Πετρολογική – Γεωχημική μελέτη πετρωμάτων των λατομείων Πέτρας της περιοχής Πετρωτών, Ορεστιάδας, Έβρου. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 214 σελ.

Michailidou E. G., 2020. – Mineralogical – Petrological – Geochemical rock study of the Petra quarries in Petrotota region, Orestiada, Evros. Master Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 214 pp.

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 τον συγγραφέα.

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

Εικόνα Εξωφύλλου: Μακροφωτογραφία των τοφφικών λατυποπαγών στην περιοχή της Μάυρης Πέτρας.



*Αφιερώνεται
στους γονείς μου*

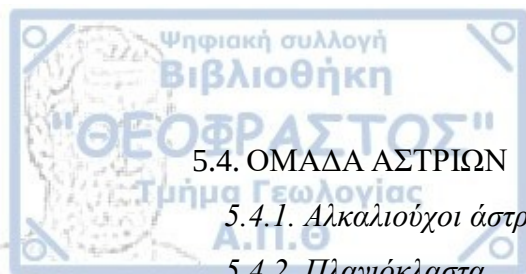


*“Rather than love, than
money, than fame, give me truth.”*

Henry David Thoreau



ΠΡΟΛΟΓΟΣ	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	13
1.1 ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΑ ΚΑΙ ΔΗΜΟΓΡΑΦΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	13
1.2 ΛΑΤΟΜΙΚΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ	17
2.1. Η ΜΑΖΑ ΤΗΣ ΡΟΔΟΠΗΣ	17
2.2. ΗΦΑΙΣΤΕΙΟΤΗΤΑ	18
2.3. ΛΙΘΟΛΟΓΙΑ	19
2.4. ΖΕΟΛΙΘΟΦΟΡΕΣ ΑΠΟΘΕΣΕΙΣ	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ	23
3.1. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	23
3.2. ΠΟΛΩΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ	27
3.3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-X	27
3.4. ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΚΟΝΕΩΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-X	29
3.5. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ	30
3.6. ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΟΛΙΚΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΕ ΤΕΣΣΕΡΑ (4) ΟΞΕΑ	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ – ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ	40
5.1. ΓΕΝΙΚΑ	40
5.2. ΟΜΑΔΑ ΖΕΟΛΙΘΩΝ	41
5.2.1. Γενικά ιστορικά στοιχεία	42
5.2.2. Δομή	44
5.2.3. Σχηματισμός	45
5.2.4. Αποθετικά περιβάλλοντα	46
5.2.5. Ιδιότητες κι εφαρμογές των ζεόλιθων	52
5.2.6. Σειρά κλινοπιλόλιθου	55
5.2.7. Μορντενίτης	82
5.3. ΠΟΛΥΜΟΡΦΑ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ	86



5.4. ΟΜΑΔΑ ΑΣΤΡΙΩΝ	88
5.4.1. Αλκαλιούχοι άστριοι	88
5.4.2. Πλαγιόκλαστα	95
5.5. ΜΑΡΜΑΡΥΓΙΕΣ	103
5.5.1. Διοκταεδρικοί μαρμαρυγίες	105
5.5.2. Τριοκταεδρικοί μαρμαρυγίες	115
5.6. ΑΜΦΙΒΟΛΟΙ	120
5.7. ΟΜΑΔΑ ΠΥΡΟΞΕΝΩΝ	131
5.8. ΓΡΑΝΑΤΕΣ	135
5.9. ΥΠΕΡΟΜΑΔΑ ΕΠΙΔΟΤΟΥ	138
5.10. ΟΜΑΔΑ ΤΙΤΑΝΙΤΗ	146
5.11. ΕΠΟΥΣΙΩΔΗ ΟΡΥΚΤΑ	151
5.11.1. Υπερομάδα απατίτη	151
5.11.2. Ομάδα ζirkονίου	154
5.11.3. Ομάδα μοναζίτη	155
5.12. ΑΔΙΑΦΑΝΗ ΟΡΥΚΤΑ	161
5.12.1. Γενικά	161
5.12.2. Ομάδα Ρουτιλίου	161
5.12.3. Ομάδα Ιλμενίτη	165
5.12.4. Υπερομάδα Σπινελίου	167
5.13. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	172
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ	173
6.1. ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	173
6.2. ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ	176
6.3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	180
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	183
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	185
SUMMARY	186
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	187
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	209



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Οι ζεολιθοφόροι ηφαιστειοϊζηματογενείς σχηματισμοί της μάζας της Ροδόπης έχουν μελετηθεί στο παρελθόν από Έλληνες και Βούλγαρους επιστήμονες και πολλές επιστημονικές εργασίες δημοσιεύτηκαν σχετικά με τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των ζεόλιθων της περιοχής. Η επιλογή του συγκεκριμένου θέματος έχει ως σκοπό να δοθούν νέα δεδομένα σχετικά με την πετρογραφία, την πετρολογία και την ορυκτολογική σύσταση των σχηματισμών, και να εξαχθούν συμπεράσματα για τη γένεση των ζεολιθοφόρων αποθέσεων.

Στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας, μελετήθηκε η ορυκτολογική και γεωχημική σύσταση των ηφαιστειοϊζηματογενών και των ρυολιθικών πετρωμάτων των Λατομείων Πέτρας, καθώς και οι μηχανισμοί γένεσης των ηφαιστειακών αποθέσεων στις αντίστοιχες θέσεις.

Η εργασία στο 1^ο κεφάλαιο περιλαμβάνει κάποια γενικά γεωγραφικά και δημογραφικά στοιχεία για την περιοχή ενδιαφέροντος κι επεκτείνεται στην λατομική δραστηριότητα και στους τρόπους εξόρυξης των πετρωμάτων προς εκμετάλλευση, με κάποιες παράλληλες αναφορές σε λαογραφικά και πολιτιστικά χαρακτηριστικά των κατοίκων των Πετρωτών.

Στο 2^ο κεφάλαιο παρουσιάζεται η γεωλογία της μάζας της Ροδόπης, όπως αυτή αποτυπώθηκε σε προηγούμενες έρευνες, από Έλληνες και Βούλγαρους επιστήμονες. Σε αυτό το κεφάλαιο δίνεται κυρίως έμφαση στην τεκτονική, την ηφαιστειότητα και την λιθολογία της περιοχής ενδιαφέροντος, ενώ η ενότητα ολοκληρώνεται με αναλυτική περιγραφή των ζεολιθοφόρων αποθέσεων της περιοχής των Πετρωτών.

Οι εργαστηριακές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, αλλά και στα εργαστήρια Bureau Veritas Commodities στον Καναδά, αφορούν το ορυκτολογικό και γεωχημικό κομμάτι της μελέτης, κι αναφέρονται αναλυτικά στο 3^ο κεφάλαιο. Η ενότητα ξεκινά με μία σύντομη περιγραφή της δειγματοληψίας κι έπεται η παρουσίαση των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια της μελέτης.

Το 4^ο κεφάλαιο περιλαμβάνει τη μελέτη και καταγραφή των πετρογραφικών χαρακτηριστικών των σχηματισμών, συνοδευόμενο από φωτογραφικό υλικό από την υπαίθρια παρατήρηση και δειγματοληψία.

Το 5^ο κεφάλαιο αφορά την ορυκτολογική σύσταση των πετρωμάτων, όπως αυτή διαπιστώθηκε από την παρατήρηση στο πολωτικό μικροσκόπιο και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Επιπλέον, παρατίθενται τα ποιοτικά και ποσοτικά δεδομένα των αναλύσεων της μεθόδου περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRPD).

Στο 6^ο κεφάλαιο περιλαμβάνεται η γεωχημική μελέτη που αφορά τα κύρια στοιχεία και τα ιχνοστοιχεία των σχηματισμών, τα οποία αναλύθηκαν με τη χρήση των μεθόδων φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X (XRF) και της χημικής ανάλυσης ολικού δείγματος με τέσσερα (4) οξέα (ICP-ES/MS).

Μετά τη συλλογή των αποτελεσμάτων, τη μελέτη τους και τη σύγκρισή τους με αντίστοιχες αναλύσεις προηγούμενων ερευνών, προέκυψαν τα συμπεράσματα που αναλύονται στο 7^ο κεφάλαιο της συγκεκριμένης εργασίας.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να αναφερθώ σε όλους τους ανθρώπους που στάθηκαν αρωγοί στην προσπάθειά μου, όχι μόνο εκπαιδευτικά, αλλά ηθικά και ψυχολογικά. Θα ήθελα να ξεκινήσω εκφράζοντας τις θερμότερες μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Μ. Βαβελίδη για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά διάρκεια της συγγραφής της μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας. Καθ' όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών στήριξε την προσπάθειά μου, δείχνοντας ειλικρινές ενδιαφέρον. Τις ημέρες της δειγματοληψίας μας ξενάγησε λεπτομερώς στην περιοχή ενδιαφέροντας, που αποτελεί και τόπο καταγωγής του, εμπλουτίζοντας τις γνώσεις μας όχι μόνο με γεωλογικά στοιχεία, αλλά και με παραδόσεις κι έθιμα των κατοίκων του χωριού των Πετρωτών. Νιώθω πραγματικά ευγνώμων και τον ευχαριστώ θερμά για τις όμορφες αναμνήσεις που αποκόμισα.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Ν. Καντηράνη, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για τις αναλύσεις XRPD των δειγμάτων, καθώς και για την καθοδήγησή του για την ορθή ερμηνεία τους. Θα ήθελα επίσης να τον ευχαριστήσω για τις εύστοχες παρατηρήσεις του, τον χρόνο που μου αφιέρωσε όσες φορές του ζητήθηκε, αλλά και τη συνεχή υποστήριξη του.

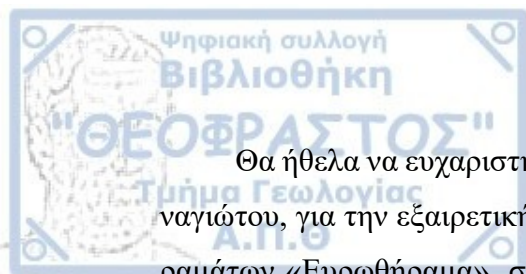
Στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Α. Παπαδοπούλου, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, θα ήθελα να εκφράσω τη βαθιά μου ευγνωμοσύνη για την πραγματοποίηση των αναλύσεων WDXRF και SEM των δειγμάτων. Της οφείλω επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ για την ακούραστη βοήθεια της, αλλά και τη διαρκή και εποικοδομητική καθοδήγησή της. Θα ήθελα, τέλος, να την ευχαριστήσω για τις υπέροχες στιγμές που ζήσαμε σε ασκήσεις υπαίθρου, σε εργαστηριακές ασκήσεις, αλλά όλες τις φορές που μου στάθηκε όχι μόνο ως άριστη εκπαιδευτικός, αλλά και ως φίλη.

Από καρδιάς θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Α. Κορωναίο, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε το διάστημα της επικουρίας μου στις εργαστηριακές ασκήσεις της Πετρολογίας Πυριγενών Πετρωμάτων, για την πίστη του στις δυνατότητες μου, και για τη διακριτική του παρουσία όποτε χρειάστηκα την επιστημονική του άποψη. Οι πολύτιμες συμβουλές του θα με ακολουθούν σε όλα μου τα βήματα από εδώ και πέρα.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στον Αν. Καθηγητή κ. Τρ. Σολδάτο, ο οποίος ακούραστα μου πρόσφερε πάντα τη βοήθειά του, από τα προπτυχιακά μου χρόνια μέχρι και σήμερα.

Τις θερμές μου ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω, επίσης, προς όλα τα μέλη και το προσωπικό του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας για τη βοήθεια και τη συνεργασία τους καθ' όλη την περίοδο των σπουδών μου. Ιδιαίτερες ευχαριστώ τους κ.κ. Ν. Κηπουρό και Α. Σταματιάδη για την παρασκευή των λεπτών-στιλπνών τομών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Τον καλό μου φίλο Μ. Sc. Γεωλόγο κ. Α. Σταματιάδη θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά και για τη βοήθεια του κατά τη συνεπικουρία μας στις εργαστηριακές ασκήσεις του Τομέα, αλλά και κατά τη συγγραφή της παρούσας εργασίας. Οι συμβουλές του υπήρξαν πολύτιμες και από τις συζητήσεις μας αντλούσα πάντα το κίνητρο που χρειαζόμουν για να θέτω νέους στόχους.

Επιπλέον, επιθυμώ να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες, μεταπτυχιακούς και προπτυχιακούς φοιτητές, για όσα ζήσαμε μαζί κατά τη διάρκεια των σπουδών μας. Δεν θα μπορούσα φυσικά να μην ευχαριστήσω τη φίλη μου, Μ. Sc. Γεωλόγο κ. Ε. Πέτικα, με την οποία μοιραστήκαμε υπέροχες στιγμές σε ασκήσεις υπαίθρου, συνεπικουρίες εργαστηριακών ασκήσεων και συνέδρια, με πολλά γέλια, πολλή ανεμελιά και ακόμη περισσότερο ενθουσιασμό.



Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον πρώην Δήμαρχο Τριγώνου, κ. Ε. Χατζηπαναγιώτου, για την εξαιρετική του φιλοξενία στους ξενώνες της μονάδας εκτροφής θηραμάτων «Ευρωθήραμα», στον Πεντάλοφο Έβρου, καθώς και τον κ. Ε. Σωτηρούδη χωρίς τη συμβολή του οποίου δεν θα ήταν εφικτή η υλοποίηση της δειγματοληψίας και της υπαίθριας μελέτης.

Από τη μακριά λίστα των ανθρώπων που μου στάθηκαν στη φοιτητική μου πορεία μου δεν θα μπορούσε να απουσιάζει ο Ομότιμος Καθηγητής κι αγαπημένος οικογενειακός φίλος κ. Θ. Καρακώστας, τον οποίο ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου για όσα έχει κάνει για εμένα και την οικογένεια μου.

Δεν υπάρχουν λόγια για να εκφράσω την ευγνωμοσύνη που νιώθω για τους υπέροχους γονείς μου, Γιώργο και Γιούλη, που δεν σταμάτησαν ποτέ να πιστεύουν σε εμένα κι ήταν πάντα υποδειγματικοί γονείς, γεμίζοντας τη ζωή μου με αγάπη κι ευτυχισμένες στιγμές.

Τέλος, θα ήθελα να κλείσω αυτήν την ενότητα ευχαριστώντας την αδερφή μου, Αφροδίτη, που έχει έναν μαγικό τρόπο να ομορφαίνει τον κόσμο μου...

Μιχαηλίδου Ελένη

Θεσσαλονίκη, Αύγουστος 2020

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΑ ΚΑΙ ΔΗΜΟΓΡΑΦΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Ο Νομός Έβρου αποτελεί το βορειοανατολικότερο τμήμα της Ελλάδας και συνορεύει στα βόρεια με την Βουλγαρία και στα ανατολικά με την Τουρκία. Φυσικό σύνορο μεταξύ Ελλάδας και Τουρκίας αποτελεί ο ομώνυμος ποταμός, Έβρος, ο οποίος είναι γνωστός και με τη βουλγαρική ονομασία, Μαρίτσα. Ο Έβρος είναι ο μεγαλύτερος σε μήκος ποταμός που διέρχεται αποκλειστικά από χώρες των Βαλκανίων, και το Δέλτα του, λόγω της πολυπλοκότητας του, παρουσιάζει πλούσια βιοποικιλότητα και συγκαταλέγεται στους σημαντικότερους βιότοπους της Ευρώπης.



Εικόνα 1.1.1. Πανοραμική άποψη του χωριού των Πετρωτών, όπως φαίνεται από θέση δειγματοληψίας στα Παλιά Λατομεία ιδιωτών.

Η περιοχή μελέτης βρίσκεται στο βορειοδυτικότερο άκρο του Νομού και πιο συγκεκριμένα στην ευρύτερη περιοχή των Πετρωτών, η οποία ανήκει στη Δημοτική Ενότητα Τριγώνου του Δήμου Ορεστιάδας (Εικόνα 1.1.1). Τα Πετρωτά χτίστηκαν από Έλληνες της Ηπείρου και της Μάλτας, που μετοίκησαν στη συγκεκριμένη περιοχή γύρω στο 1530. Κατά την απογραφή του 1961, οι κάτοικοι των Πετρωτών ήταν 1.510, όμως τη δεκαετία του '70 ο πληθυσμός μειώθηκε σημαντικά, λόγω της μετανάστευσης σημαντικού αριθμού στο εξωτερικό, και ειδικότερα στην περιοχή της Στουτγάρδης της Γερμανίας. Σύμφωνα με τα δημογραφικά στοιχεία της Ελληνικής Στατιστικής Αρχής (ΕΛΣΤΑΤ) για τον Μάιο του 2011, ο μόνιμος πληθυσμός είναι πλέον 270 κάτοικοι.

1.2 ΛΑΤΟΜΙΚΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ

Η ιστορία και η πολιτιστική παράδοση των Πετρωτών έχει συνδεθεί άρρηκτα με τη λατομική δραστηριότητα, καθώς αποτελούσε την κύρια απασχόληση των Πετρωτιωτών από τα χρόνια της Οθωμανικής αυτοκρατορίας κι έπειτα, και συνέβαλε στην ανάπτυξη της περιοχής. Παρόλο που η ενασχόληση με τη γεωργία και την κτηνοτροφία ήταν αρκετά διαδεδομένη, οι περισσότεροι από αυτούς εργάζονταν ως τεχνίτες, πελεκητές, πετράδες και λιθοξόοι και απασχολούνται στα οικογενειακά λατομεία ή σε κάποιο από τα πολυάριθμα λατομεία της περιοχής. Λόγω του μεγάλου αριθμού λατομείων στην περιοχή, καθιερώθηκε η χρήση του όρου «Λατομεία της Πέτρας», συμπεριλαμβάνοντας όλα τα λατομεία της Δημοτικής Ενότητας Τριγώνου. Οι δεξιότητες των Πετρωτιωτών δεν περιορίζονταν μόνο στην εξόρυξη της πέτρας αλλά επεκτείνονταν και σε τεχνικές κατεργασίας χάρη στις οποίες παρήγαγαν δομικά υλικά, τα οποία μάλιστα συχνά εμπορεύονταν (Εικόνα 1.2.1). Σύμφωνα με μαρτυρίες των κατοίκων της περιοχής, σημαντικά έργα της Οθωμανικής εποχής είναι αποτέλεσμα της τεχνογνωσίας των Πετρωτιωτών. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η γέφυρα του Svilen-grad (Μέλφος & Βαβελίδης, 2000; Μέλφος κ.ά., 2001; Βαβελίδης κ.ά., 2003; Βαβελίδης κ.ά., 2007).

Η τέχνη της λιθοξοΐας αναπτύχθηκε από πολύ νωρίς στην περιοχή, με αποτέλεσμα να κατασκευαστούν γέφυρες, σπίτια, αποθήκες, αλλά και μικρότερες κατασκευές, όπως μυλόπετρες, πέτρινα γρανάζια, στόμια πηγαδιών, οικιακά κι εκκλησιαστικά σκεύη κι αντικείμενα (γουδιά, νεροχύτες, γούρνες, σταυροί, κ.ά.), που διευκόλυναν την

καθημερινή ζωή των Πετρωτιωτών. Δυστυχώς, η ανάπτυξη της τεχνολογίας αποτέλεσε μεγάλο πλήγμα στην τοπική οικονομία, οδηγώντας την πλειοψηφία των κατοίκων σε αναζήτηση καλύτερων συνθηκών διαβίωσης εντός κι εκτός Ελλάδας (Μέλφος & Βαβελίδης, 2000; Μέλφος κ.ά., 2001; Βαβελίδης κ.ά., 2003; Βαβελίδης κ.ά., 2007).

Τα τελευταία χρόνια, γεωλογικές μελέτες αναφέρουν την ύπαρξη σημαντικών κοιτασμάτων ζεόλιθων στον Νομό Έβρου, τονίζοντας την εξαιρετική τους ποιότητα και το μεγάλο εύρος εφαρμογών που καλύπτουν, γεγονός που αναπτρώνει τις ελπίδες των κατοίκων για νέα οικονομική άνθηση στον τόπο τους (Tsirambides *et al.*, 1989; Kirov *et al.*, 1990; Tsolis-Katagas & Katagas, 1990; Tsirambides *et al.*, 1993; Koutles *et al.*, 1995; Stamatakis *et al.*, 1996, 1998; Kassoli-Fournaraki *et al.*, 2000; Barbieri *et al.*, 2001; Perraki & Orfanoudaki, 2004; Φιλιππίδης, 2007; Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης, 2007; Filippidis, 2010; Φιλιππίδης, 2010; Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης, 2012; Τσιραμπίδης & Φιλιππίδης, 2013).

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία επικεντρώνεται κυρίως στην ευρύτερη περιοχή των Πετρωτών, και πιο συγκεκριμένα στο ομώνυμο λατομείο, και εκτείνεται μέχρι το βορειοδυτικό άκρο του Νομού Έβρου, δηλαδή στα σύνορα μεταξύ Ελλάδας και Βουλγαρίας.



Εικόνα 1.2.1. Το άγαλμα του Λιθοξόου στην κεντρική πλατεία των Πετρωτών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

2.1. Η ΜΑΖΑ ΤΗΣ ΡΟΔΟΠΗΣ

Η περιοχή μελέτης εντάσσεται γεωτεκτονικά στη Μάζα της Ροδόπης, η οποία καταλαμβάνει ένα μεγάλο μέρος της νότιας Βουλγαρίας και της βορειοανατολικής Ελλάδας, αντιπροσωπεύοντας μια σημαντική γεωτεκτονική ζώνη, όχι μόνο για την περιοχή του Βορείου Αιγαίου, αλλά και για την ανατολική Μεσόγειο γενικότερα.

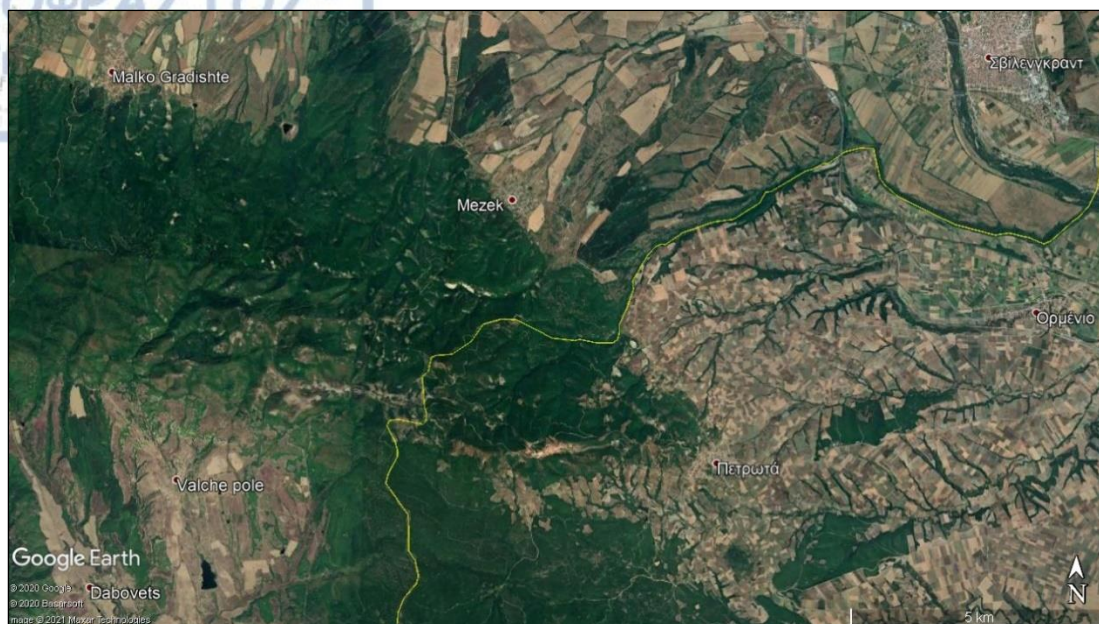
Πιο αναλυτικά, η μάζα της Ροδόπης θεωρείται ένα συμμεταμορφικό σύμπλεγμα επωθητικών καλυμμάτων, με προσανατολισμό προς το νότο, τα σύνορα του οποίου οριοθετούνται στον Βορρά από το δεξιόστροφο ρήγμα οριζόντιας μετατόπισης, Μαρίτσα, που αποτελεί το φυσικό σύνορο με τη Ζώνη Sredna Gora, και στα νοτιοδυτικά από τη συρραφή της Ζώνης Αξιού (Ricou *et al.*, 1998). Η Ζώνη Αξιού θεωρείται τμήμα του ωκεάνιου φλοιού της Νεοτηθύος κι αποτέλεσε την κύρια πηγή γένεσης των Ιουρασικών οφειολιθικών μαζών της μάζας της Ροδόπης. Το κλείσιμο της Νεοτηθύος έγινε τμηματικά, με υποβύθιση της ωκεάνιας πλάκας στη Ζώνη του Αξιού, δημιουργώντας το άνω Κρητιδικό ηφαιστειακό τόξο που αντιστοιχεί στη Ζώνη Sredna Gora. Η σύγκλιση των πλακών έλαβε χώρα από το Κρητιδικό μέχρι το Ολιγόκαινο, έχοντας ως αποτέλεσμα τη σύγκρουση της Ελληνικής Ενδοχώρας με τις Εσωτερικές Ελληνίδες, δημιουργώντας την Αλπική επώθηση, με εκτεταμένη πάχυνση του φλοιού και πτυχώσεις. Από μελέτες στην ευρύτερη περιοχή του βορείου Αιγαίου, διαπιστώθηκαν δύο μεταορογενετικές φάσεις εφελκυσμού· μία Ηωκαινική και μία ανώτερη Ολιγοκαινική έως Μειοκαινική. Η μετανάστευση του εφελκυσμού με κατεύθυνση προς τα νότια πραγματοποιήθηκε σε διάφορες φάσεις και συνοδευόταν από πλούσια ηφαιστειακή δραστηριότητα (Bonev *et al.*, 2013).

Το υπόβαθρο της μάζας της Ροδόπης έχει υποστεί υψηλού βαθμού μεταμόρφωση, ανώτερης αμφιβολιτικής φάσης και πάνω, και αποτελείται από προ-Αλπικές και Αλπικές ενότητες ηπειρωτικής και, σε μικρότερο βαθμό, ωκεάνιας προέλευσης (Liatī *et al.*, 2011; Lips *et al.*, 2000). Η ηφαιστειότητα κατά το Άνω Κρητιδικό με Κάτω Μειόκαινο είχε ως αποτέλεσμα την διείσδυση γρανιτικών σωμάτων στο μεταμορφωμένο υπόβαθρο (Jones *et al.*, 1992; Dinter, 1998; Peytcheva *et al.*, 1999). Οι ανώτερες αποθέσεις της στρωματογραφικής ακολουθίας, αποτελούνται από ιζηματογενή πετρώματα που αποτέθηκαν από το Μαστρίχτιο μέχρι και το Μειόκαινο (Zagorchev, 1998;

Boyanov & Goranov, 2001) κι από ακολουθίες ηφαιστειακών και ηφαιστειοϊζηματογενών πετρωμάτων του Άνω Ηωκαίνου-Ολιγοκαίνου (Harkovska *et al.*, 1989; Harkovska *et al.*, 1998; Christofides *et al.*, 2004; Bonev *et al.*, 2013).

2.2. ΗΦΑΙΣΤΕΙΟΤΗΤΑ

Η περιοχή ενδιαφέροντος συνδέεται με την ομάδα ηφαιστειών Maritsa και πιο συγκεκριμένα με την καλδέρα του Sheinovets, η οποία βρίσκεται εντός βουλγαρικών συνόρων, νότια των χωριών Malko-Gradishte και Mezek (Ivanova *et al.*, 2000; Ivanova, 2005; Yanev & Ivanova, 2010), περίπου 10 χλμ. βορειοδυτικά των Πετρωτών (Εικόνα 2.2.1). Παλαιότερες εργασίες στη γύρω περιοχή αναφέρουν ότι τα ηφαιστειοϊζηματογενή πετρώματα αποτέθηκαν κατά την Πριαμπόνια ηφαιστειακή φάση (Kirov *et al.*, 1990; Filippidis *et al.*, 1995), ενώ πιο πρόσφατες μελέτες (Ivanova *et al.*, 2000; Ivanova, 2005; Yanev & Ivanova, 2010) καταδεικνύουν Ρουπέλια ηλικία για τους όξι-νους σχηματισμούς. Οι Barbieri *et al.* (2001) πραγματοποίησαν γεωχημικές και ισοτοπικές αναλύσεις σε μη-ζεολιθοποιημένα δείγματα των ρυολιθικών διεισδύσεων της περιοχής των Πετρωτών, και πρότειναν ραδιομετρικές ηλικίες K/Ar για τα πετρώματα, μεταξύ $20,7 \pm 1,6$ και $24,5 \pm 2,5$ Ma. Στη συγκεκριμένη μελέτη αναφέρεται επίσης ότι τα ηφαιστειακά υλικά προήλθαν από το ηφαίστειο Lozen, το οποίο βρίσκεται βορειοδυτικά της καλδέρας του Sheinovets. Η αλλοίωση των πετρωμάτων θεωρείται ότι έλαβε χώρα, αμέσως μετά την απόθεση τους στην τελική τους θέση, πριν από περίπου 24 Ma. Οι Ivanova *et al.* (2001) και Ivanova (2005), με αντίστοιχες χρονολογήσεις K/Ar ($36,71 \pm 1,39$ με $32,11 \pm 1,28$ Ma) στις αναλλοίωτες ρυολιθικές εμφανίσεις της ευρύτερης περιοχής γύρω από την καλδέρα του Sheinovets, προτείνουν δύο ηλικιακές ομάδες για τα ρυολιθικά σώματα: μία Πριαμπόνια στην περιοχή του Malko-Gradishte, και μία Ρουπέλια στο Sheinovets.



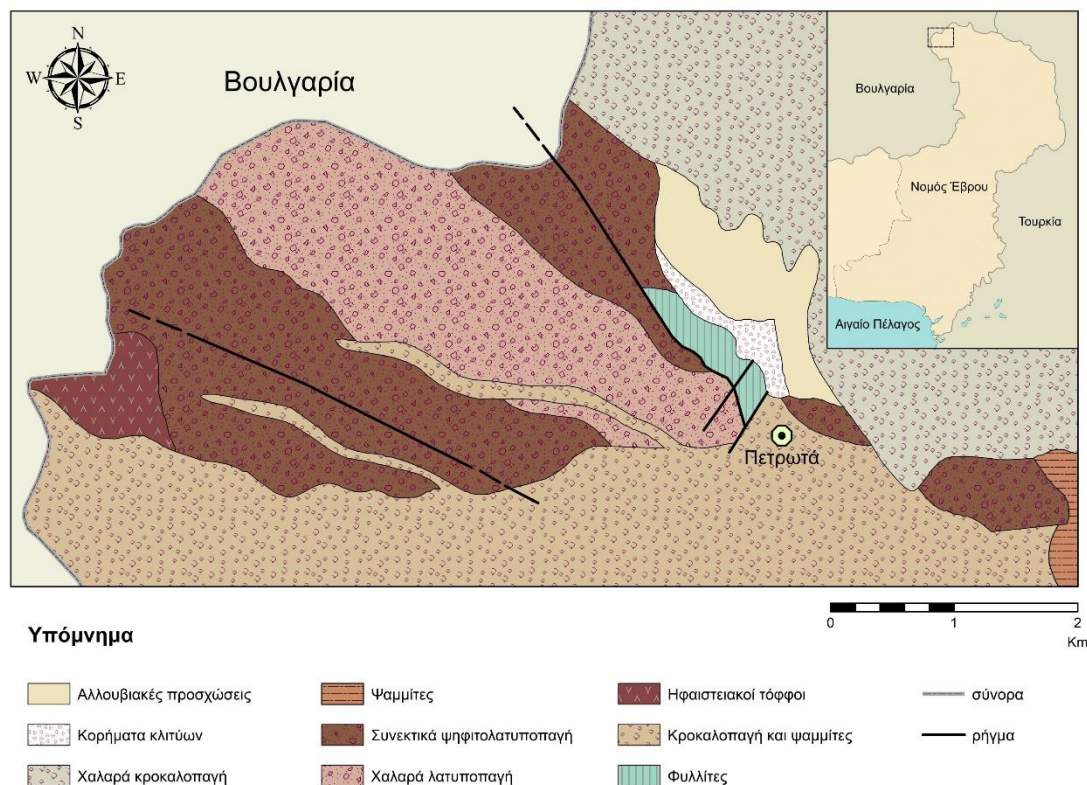
Εικόνα 2.2.1. Δορυφορική εικόνα της περιοχής μελέτης. Διακρίνονται τα χωριά Mezek και Malko-Gradishte, νότια των οποίων βρίσκεται η καλδέρα του Sheinovets (Πηγή: Google Earth).

2.3. ΛΙΘΟΛΟΓΙΑ

Σύμφωνα με τα στοιχεία του γεωλογικού χάρτη του ΙΓΜΕ «Ορμένιο» (Andronopoulos, 1978), το κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο θεωρείται ηλικίας πιθανόν μεσοζωικής και αποτελείται κυρίως από φυλλίτες, σχιστόλιθους και χαλαζίτες, οι οποίοι αποκαλύπτονται επιφανειακά σε μία μικρή περιοχή βορειοδυτικά των Πετρωτών (Εικόνα 2.3.1). Σπανιότερα, μέσα στους φυλλίτες υπάρχουν ενστρώσεις μαρμάρου. Σε άμεση επαφή με το μεταμορφωμένο υπόβαθρο, βρίσκεται η κατώτερη σειρά Κομάρων, ηλικίας ανώτερου Ηωκαίνου, η οποία αποτελείται από συνεκτικά κροκαλοπαγή, αδρόκοκκους ψαμμίτες και τοφφικά υλικά, και καλύπτει μία μεγάλη επιφάνεια νότια και νοτιοδυτικά του χωριού των Πετρωτών, φτάνοντας μέχρι και τα ελληνοβουλγαρικά σύνορα.

Η Σειρά Πενταλόφου, δυτικά των Πετρωτών, αντιπροσωπεύεται από μια μικρή σχετικά επιφάνεια που καλύπτεται από ηφαιστειακούς τόφφους, οι οποίοι αποτελούν προϊόντα της έντονης ηφαιστειακής δραστηριότητας που έλαβε χώρα μεταξύ Πριαμπίου και Κάτω-Μέσου Ολιγοκαίνου στη γειτονική χώρα. Η περιοχή βορειοδυτικά των

Πετρωτών, αποτελείται από χαλαρά και συνεκτικά λατυποπαγή, με συχνές εναλλαγές που μαρτυρούν την ηπειρωτική προέλευση των σχηματισμών και τη δράση κατακόρυφων κινήσεων που επηρέασαν την περιοχή. Ανατολικά και βορειοανατολικά του Πετρωτόφου, καθώς και νοτιοανατολικά των Πετρωτών, παρατηρείται μία βαθμιαία μετάβαση στην ανώτερη ψαμμιτική σειρά του Άνω Ηωκαίνου (Andronopoulos, 1978).



Εικόνα 2.3.1. Τροποποιημένος γεωλογικός χάρτης της ευρύτερης περιοχής των Πετρωτών του Ν. Έβρου, κατά Andronopoulos (1978).

Βόρεια, ανατολικά και νοτιοανατολικά των Πετρωτών εκτείνεται μία μεγάλη επιφάνεια ηπειρωτικών σχηματισμών, κατά βάση χερσαίων, ποτάμιων ή αβαθών λεκανών, ηλικίας Πλειοκαίνου-Πλειστοκαίνου, που αποτελούνται από χαλαρά κροκαλοπαγή, άμμους και κόκκινη αργιλοϊλύ, συχνά σε εναλλαγές. Τέλος, σε μία μικρή επιφάνεια στα βόρεια του χωριού, αποτέθηκαν κορήματα κλιτύων, τα οποία προέρχονται κυρίως από τους φυλλιτικούς σχηματισμούς, ενώ παρατηρούνται και σύγχρονες αλλουβιακές προσχώσεις (Andronopoulos, 1978).

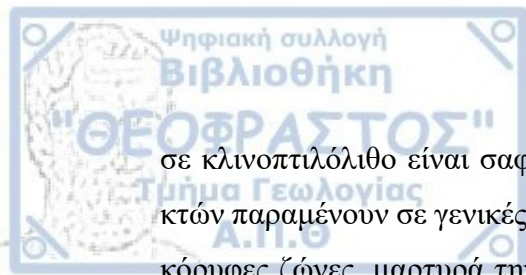
2.4. ΖΕΟΛΙΘΟΦΟΡΕΣ ΑΠΟΘΕΣΕΙΣ

Η περιοχή μελέτης, στο μεγαλύτερο μέρος της, καλύπτεται από ιζήματα, ενώ οι σχηματισμοί συχνά διακόπτονται από ρήγματα, γεγονός που καθιστά δύσκολη την ερμηνεία γένεσης των ζεολιθικών αποθέσεων. Σύμφωνα με τους Stamatakis *et al.* (1998), το πάχος των ηφαιστειοϊζηματογενών σχηματισμών δεν παρουσιάζει ομοιόμορφη κατανομή, ενώ και σε κάποιες θέσεις το υλικό είναι πολύ αδρόκοκκο για να θεωρηθεί ότι πρόκειται για αποθέσεις πτώσης. Επιπλέον, η μορφολογία των σχηματισμών δεν θυμίζει πυροκλαστικά κύματα ή ροές, καθώς παρουσιάζουν ξεκάθαρη στρωμάτωση με σαφή όρια, και σε κάποιες θέσεις τα υαλώδη θραύσματα δεν παρουσιάζονται συγκολλημένα.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω, οι ηφαιστειοϊζηματογενείς αποθέσεις των Πετρωτών ερμηνεύονται ως επικλαστικές, και θεωρείται ότι προέκυψαν από τη μεταφορά της ηφαιστειακής τέφρας μέσω της δράσης του νερού. Η μεταφορά τους, από τη θέση της ηφαιστειακής δραστηριότητας στη σημερινή, ήταν σταδιακή και θεωρείται ότι υπέστησαν διαγένεση/ζεολιθοποίηση στην τελική τους θέση κατά το Ηώκαινο. Τα τοφφικά λατυποπαγή, κατά τη φάση σχηματισμού τους, αποτελούνταν κατά κύριο λόγο από θραύσματα ηφαιστειακού γυαλιού, ενώ δεν απουσίαζαν και τα μη-ηφαιστειακά τεμάχια, προερχόμενα κυρίως από τα μεταμορφωμένα πετρώματα του υποβάθρου. Στην περιοχή της Μαύρης Πέτρας, η ύπαρξη του ρυολιθικού σώματος επηρέασε και τη σύσταση των τοφφικών λατυποπαγών, καθώς τεμάχια ρυόλιθου διαφόρων μεγεθών παρατηρούνται μέσα στον σχηματισμό (Stamatakis *et al.*, 1998).

Από την ασυνέχεια μεταξύ των τοφφικών λατυποπαγών και των υπερκείμενων ασβεστόλιθων του Ανώτερου Ηωκαίνου που καλύπτουν ασυνεχώς όλα τα παλαιότερα πετρώματα, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι οι σχηματισμοί υπέστησαν ανύψωση κατά τη διάρκεια του κατώτερου Ηωκαίνου. Λαμβάνοντας επίσης υπόψη το γεγονός ότι αντίστοιχοι Ολιγοκαινικοί σχηματισμοί στο Νέο Χειμώνιο Έβρου (30 χλμ. νοτιοανατολικά του Πενταλόφου) δεν εμφανίζονται αλλοιωμένοι, η ηλικία της ζεολιθοποίησης στην περιοχή των Πετρωτών μπορεί να θεωρηθεί ότι έλαβε χώρα κατά το τέλος του Ηωκαίνου με Ολιγόκαινο (Stamatakis *et al.*, 1998).

Στα ανώτερα στρώματα των τοφφικών λατυποπαγών, τα θραύσματα ηφαιστειακού γυαλιού εμφανίζονται αλλοιωμένα μόνο μερικώς, σε ζεόλιθο και χριστοβαλίτη, ενώ σε βαθύτερα στρωματογραφικά σημεία η μετατροπή του ηφαιστειακού γυαλιού

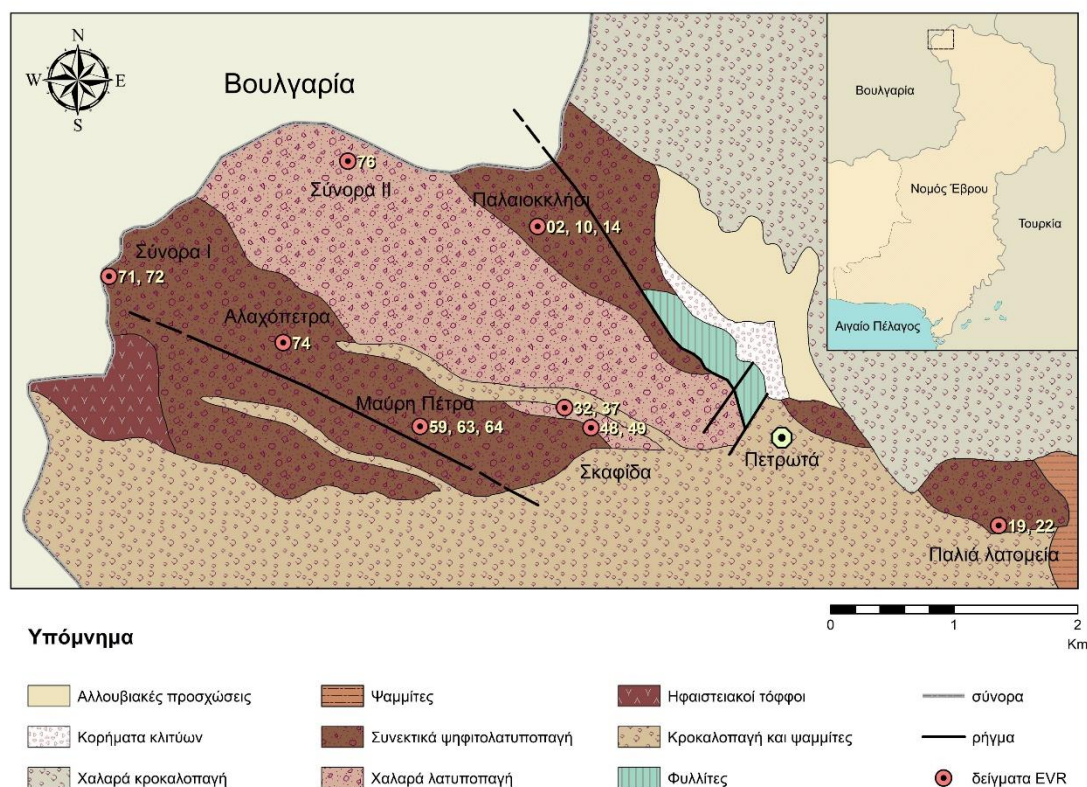


σε κλινοπιττόλιθο είναι σαφής κι εκτεταμένη. Οι κρύσταλλοι των πρωτογενών ορυκτών παραμένουν σε γενικές γραμμές αναλλοίωτοι. Η ορυκτολογική διαδοχή σε κατακόρυφες ζώνες, μαρτυρά την ύπαρξη ενός ανοιχτού υδρολογικού συστήματος, το οποίο είναι υπεύθυνο για την γένεση των ζεολιθοφόρων αποθέσεων κι είναι ενεργό μέχρι και σήμερα (Stamatakis *et al.*, 1998).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

3.1. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκε στις 25 και 26 Απριλίου του 2016 δειγματοληψία στην ευρύτερη περιοχή των Πετρωτών του Νομού Έβρου. Η δειγματοληψία έγινε σε εγκάρσιες τομές κατά μήκος του δρόμου, καθώς και σε θέσεις παλιών λατομείων, και καλύφθηκε μια επιφάνεια μήκους 5 χλμ. και πλάτους 2 χλμ. (Εικόνες 3.1.1 και 3.1.2). Συνολικά συλλέχθηκαν εβδομήντα-έξι (76) δείγματα πετρωμάτων, τα οποία καθαρίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε ειδικές πλαστικές σακούλες προς φύλαξη.



Εικόνα 3.1.1. Θέσεις δειγματοληψίας και υπαίθριας μελέτης.

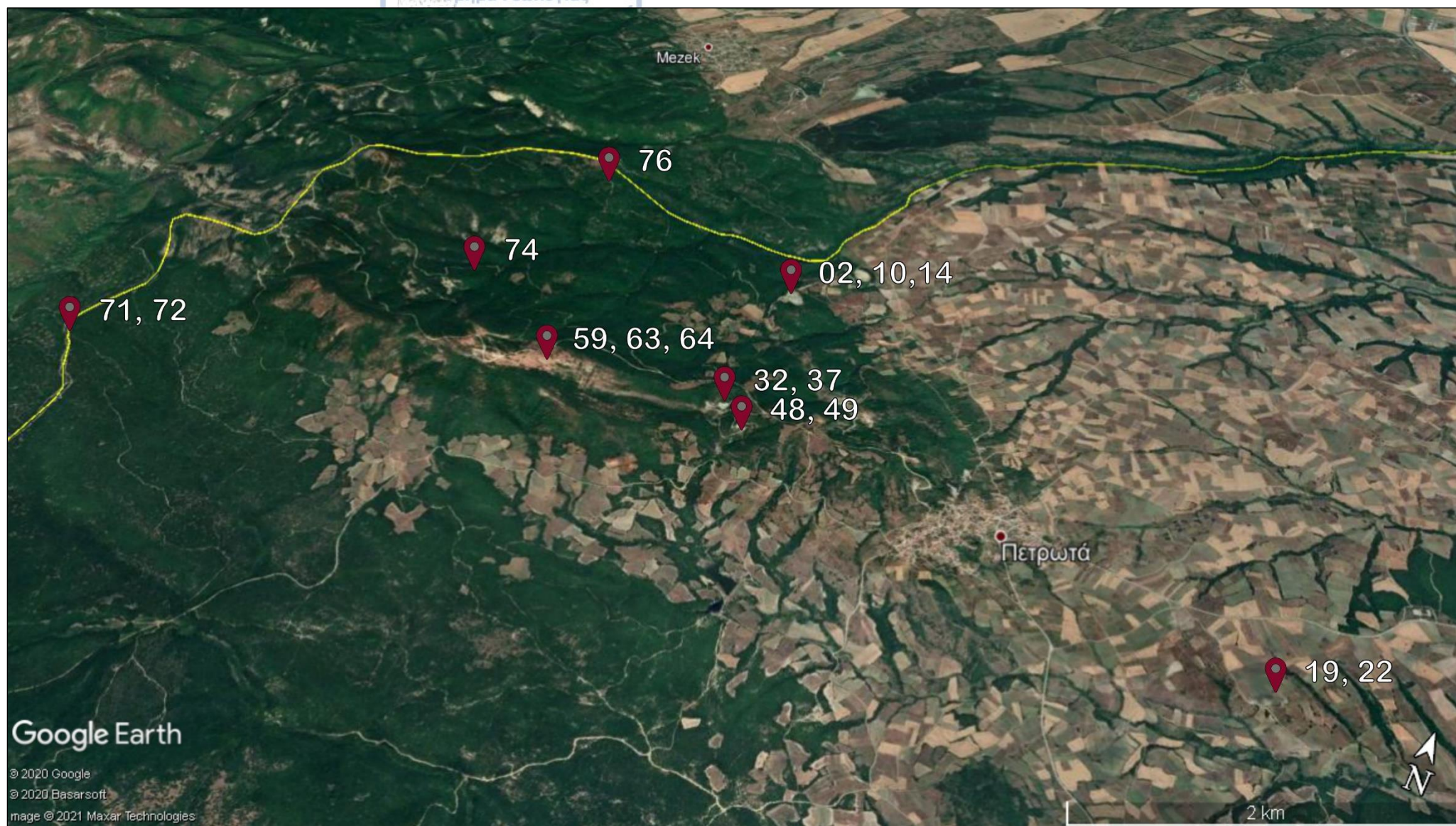
Από τη σύγχρονη θέση εξόρυξης ζεόλιθου στην περιοχή Παλαιοκκλήσι, συλλέχθηκαν τα δείγματα EVR02, EVR10 και EVR14. Στη συνέχεια, νοτιοανατολικά του χωριού των Πετρωτών, η δειγματοληψία έγινε κατά μήκος χωραφιών και παλιών λατομείων ιδιωτών (EVR19 και EVR22). Στη θέση Σκαφίδα, τα δείγματα συλλέχθηκαν

από δύο (2) θέσεις: βορειοδυτικά (EVR32 και EVR37) και νοτιοανατολικά (EVR48 και EVR49) (Εικόνα 3.1.3). Από την περιοχή Μαύρη Πέτρα συλλέχθηκαν δείγματα ρυόλιθου (EVR59), αλλά και τοφικών λατυποπαγών (EVR63 και EVR64). Τα δείγματα που συλλέχθηκαν από τη θέση Σύνορα I (EVR71 και EVR72) βρίσκονται στο πλησιέστερο σημείο σε σχέση με την καλδέρα του Sheinovets, καθώς απέχει μόλις 5 χλμ., από τη συγκεκριμένη θέση. Η δειγματοληψία συνεχίστηκε στη θέση Αλαχόπετρα (EVR74) κι ολοκληρώθηκε νότια του Φυλακίου 33, στη θέση Σύνορα II (EVR76).

Μετά το τέλος της δειγματοληψίας, τα δείγματα μεταφέρθηκαν στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. όπου έγινε επιλογή αντιπροσωπευτικών δειγμάτων για την κάθε θέση δειγματοληψίας. Τα δείγματα που επιλέχθηκαν για περαιτέρω μελέτη ήταν συνολικά έξι (6) για την παρασκευή λεπτών-στιλπνών τομών, δώδεκα (12) για φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF), δώδεκα (12) για περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-X (XRPD) και δώδεκα (12) για ανάλυση ιχνοστοιχείων με τη μέθοδο διαλυτοποίησης με τέσσερα (4) οξέα (Πίνακας 3.1.1).

Πίνακας 3.1.1. Θέσεις δειγματοληψίας και μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε δείγμα.

		Λεπτή-στιλπνή τομή	Μέθοδος περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRPD)	Μέθοδος φθορισμού ακτίνων-X (WDXRF)	Διαλυτοποίηση με 4 οξέα και ανάλυση ICP-MS
Παλαιοκκλήσι	EVR02	-	✓	✓	✓
	EVR10	-	✓	✓	✓
	EVR14	✓	-	-	-
Παλιά Λατομεία	EVR19	-	✓	✓	✓
	EVR22	-	✓	✓	✓
Σκαφίδα	EVR32	-	✓	✓	✓
	EVR37	-	✓	✓	✓
	EVR48	-	✓	✓	✓
	EVR49	✓	-	-	-
Μαύρη Πέτρα	EVR59	✓	-	-	-
	EVR63	-	✓	✓	✓
	EVR64	✓	✓	✓	✓
Αλαχόπετρα	EVR74	✓	✓	✓	✓
Σύνορα	EVR71	-	✓	✓	✓
	EVR72	✓	-	-	-
	EVR76	-	✓	✓	✓



Εικόνα 3.1.2. Δορυφορική εικόνα των θέσεων δειγματοληψίας και υπαίθριας μελέτης (Πηγή: Google Earth).



Εικόνα 3.1.3. Δορυφορική εικόνα των θέσεων δειγματοληψίας και υπαίθριας μελέτης στην περιοχή Σκαφίδα (Πηγή: Google Earth).

Από έξι (6) αντιπροσωπευτικά δείγματα κατασκευάστηκαν λεπτές-στιλπνές τομές στο εργαστήριο του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Α.Π.Θ. Τα δείγματα προέρχονται από τις περιοχές Παλαιοκκλήσι (EVR14), Σκαφίδα (EVR49), Μαύρη Πέτρα (EVR59 και EVR64), Σύνορα Ι (EVR72) και Αλαχόπετρα (EVR74).

Η παρατήρηση και φωτογράφιση των τομών έγινε με διοφθάλμιο οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο τύπου Carl Zeiss Axioscop 40, με αντικειμενικούς φακούς 5mm, 10mm και 20mm.

3.3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-X

Η μέθοδος φθορισμού ακτίνων-X είναι μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές προσδιορισμού της ολικής χημικής σύστασης διαφόρων υλικών. Ένα μεγάλο πλεονέκτημά της μεθόδου αυτής, είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε περιπτώσεις που το δείγμα πρέπει να διατηρηθεί ανέπαφο, ενώ μπορεί ακόμη να εφαρμοστεί σε δείγματα υγρής ή στερεής φάσης. Οι αναλύσεις μπορούν να γίνουν με απλά φασματόμετρα (EDXRF), που δεν διαθέτουν σύστημα κρυστάλλων, οπότε απλοποιούν τη διαδικασία κι αναλύουν δείγματα σε σύντομο χρονικό διάστημα, ή με φασματόμετρα διασποράς μήκους κύματος (WDXRF) που διαθέτουν κρυστάλλους ανάλυσης, οι οποίοι ανιχνεύουν το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που ανακλάται από το δείγμα και δίνουν μεγαλύτερη ακρίβεια, υψηλή ανάλυση αποτελεσμάτων κι υψηλή ευαισθησία σε ιχνοστοιχεία και στοιχεία με μικρούς ατομικούς αριθμούς.

Σκοπός του φασματόμετρου φθορισμού ακτίνων-X είναι η διέγερση του δείγματος, μέσω της πρόσπτωσης σε αυτό ακτίνων-X. Αποτέλεσμα αυτής της διέγερσης είναι η απελευθέρωση δευτερογενών ακτίνων-X (φθορίζουσες) από το εξεταζόμενο δείγμα. Τα μήκη κύματος των δευτερογενών ακτίνων είναι χαρακτηριστικά για κάθε άτομο του δείγματος και κατά συνέπεια μπορεί να γίνει ο προσδιορισμός των χημικών στοιχείων (κύριων και ιχνοστοιχείων) για το αναλυόμενο δείγμα.

Πιο αναλυτικά, στη συγκεκριμένη μέθοδο χρησιμοποιείται φασματόμετρο το οποίο φέρει μία πηγή ακτίνων-X, η οποία παράγει ακτινοβολία υψηλής ενέργειας. Η κατευθυνόμενη δέσμη ακτίνων-X προσπίπτει στο δείγμα, κι εφόσον η ενέργεια της είναι επαρκής, τότε επιδρά με τα άτομα, διεγείροντας ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικής στιβάδας και προκαλώντας το να κατευθυνθεί εκτός τροχιάς. Προκειμένου να επανέλθει το άτομο στη θεμελιώδη του κατάσταση, ένα ηλεκτρόνιο της αμέσως επόμενης στιβάδας μεταπηδά στην εσωτερική στιβάδα αντικαθιστώντας το ηλεκτρόνιο που διέφυγε. Λόγω όμως της μετάπτωσης του ηλεκτρονίου από υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση σε χαμηλότερη, εκλύεται ενέργεια με τη μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, ίση με τη διαφορά των δύο ποσοτικοποιημένων ενεργειακών καταστάσεων.

Για να υπολογιστεί το ποσοστό ενός στοιχείου στο δείγμα, ουσιαστικά υπολογίζεται το ποσοστό της ενέργειας της δευτερογενούς ακτινοβολίας που εκλύεται ανά μονάδα χρόνου (count rate). Το ποσοστό αυτό καταγράφεται για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, για όλα τα στοιχεία προς ανάλυση ενός δείγματος. Συνεπώς, το μήκος κύματος της δευτερεύουσας ακτινοβολίας X σε συνδυασμό με την ένταση των ακτίνων-X, οδηγεί στον προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης και κατά συνέπεια και της συγκέντρωσης των στοιχείων στα εξεταζόμενα δείγματα.

Για τον προσδιορισμό των κύριων στοιχείων του ολικού πετρώματος, επιλέχθηκαν δώδεκα (12) αντιπροσωπευτικά δείγματα, τα οποία κονιοποιήθηκαν και κατόπιν υαλοποιήθηκαν σε δισκία. Η υαλοποίηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε συσκευή τήξης τύπου Vulcan (FLUXANA, Deutschland) με αναλογία δείγματος προς υλικό τήξης ίση με 1:8 και συνθήκες θερμοκρασίας 1200°C. Για την παρασκευή του υλικού τήξης χρησιμοποιήθηκε μίγμα μεταβορικού λιθίου (LiBO_2) και τετραβορικού λιθίου ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), σε ποσοστά συμμετοχής 66% και 34%, αντίστοιχα.

Οι αναλύσεις έγιναν στο Διατμηματικό Εργαστήριο της Σχολής Θετικών Επιστημών του Α.Π.Θ, σε φασματόμετρο φθορισμού ακτίνων-X με ανιχνευτή διασποράς μήκους κύματος (WDXRF), τύπου S4 Pioneer (Bruker-AMS, Deutschland). Το φασματόμετρο φέρει λυχνία Rh και σύστημα 5 κρυστάλλων: LIF200, LIF220, LIF420, XS-55 και PET. Στο φασματόμετρο συμπεριλαμβάνονται επίσης ένας ανιχνευτής ροής αερίου (gas proportional counter), ο οποίος είναι εφοδιασμένος με αέριο P10 (μίγμα αερίων περιεκτικότητας 90% αργό και 10% μεθάνιο), καθώς κι ένας ανιχνευτής σπινθήρων (scintillation counter). Τα κύρια στοιχεία (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, K, Na, P)

αναλύθηκαν υπό μορφή οξειδίων, σε συνθήκες λειτουργίας 60kV και 45mA. Η βαθμονόμηση του φασματομέτρου εφαρμόστηκε χρησιμοποιώντας τα παρακάτω πρότυπα: GSN (γρανίτης), MAN (γρανίτης), JG-2 (γρανίτης), RGM-1 (ρυόλιθος), JR-1 (ρυόλιθος), JG-3 (γρανодиוריτίτης), ACE (γρανίτης), G2 (γρανίτης).

3.4. ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΚΟΝΕΩΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-X

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (X-ray Powder Diffraction, XRPD) είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη τις τελευταίες δεκαετίες για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης ενός πετρώματος, κυρίως λόγω της ακρίβειας κι ευκολίας εξαγωγής αποτελεσμάτων. Βασισμένοι στην έρευνα του von Laue (1912), ο Sir William Lawrence Bragg (1912) κι ο πατέρας του Sir William Henry Bragg (1912a, 1912b), ήταν οι πρώτοι που χρησιμοποίησαν την περίθλαση ακτίνων-X για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής ορυκτών (Eckert, 2012). Σύμφωνα με τον Νόμο Bragg κατά την πρόσπτωση ακτίνων-X σε ένα κρύσταλλο, αυτές υφίστανται περίθλαση που περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$n \lambda = 2d \sin \theta, \text{ όπου}$$

- n , ένας ακέραιος θετικός αριθμός
- λ , το μήκος κύματος των ακτίνων-X
- d , η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών επιπέδων στα οποία διατάσσονται τα άτομα του κρυστάλλου (πλεγματική απόσταση)
- θ , η γωνία που δημιουργείται μεταξύ των επιπέδων και της κατεύθυνσης των ακτίνων-X

Ειδικότερα, η περιθλασιμετρία στηρίζεται στη θεωρία ότι όταν ένα κύμα διέρχεται από ένα εμπόδιο, λόγω των πολλαπλών ανακλάσεων που υφίσταται μεταξύ των ατόμων του υλικού, προκαλείται κάμψη του μετώπου των κυμάτων κατά της έξοδός τους. Τα περιθλασίμετρα προκειμένου να παράγουν την απαιτούμενη δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, είναι εφοδιασμένα με μία πηγή ακτίνων-X (κάθοδος), η οποία προσπίπτει περιστροφικά στο κονιοποιημένο δείγμα που βρίσκεται τοποθετημένο στην ειδική βάση του μηχανήματος. Αντιδιαμετρικά του βραχίονα που περιέχει την πηγή

ακτίνων-X, βρίσκεται τοποθετημένος ένας ανιχνευτής, που κινείται κι αυτός περιστροφικά και κατά τον ίδιο τρόπο με την πηγή, καταγράφοντας πληροφορίες για την απόσταση μεταξύ των ατόμων και κατ' επέκταση για την κρυσταλλική δομή του ορυκτού. Οι πληροφορίες αυτές συλλέγονται κι επεξεργάζονται ψηφιακά σε ειδικό λογισμικό.

Για τη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, τα δείγματα σκόνης σαρώθηκαν με περιθλασίμετρο Philips PW1820/00 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, το οποίο φέρει κάθοδο Cu ως πηγή ακτίνων-X, και είναι εξοπλισμένο με μικροεπεξεργαστή PW1710/00. Για να απορροφηθεί η K_{β} ακτινοβολία και να επιτραπεί η διέλευση μόνο στις $K_{\alpha 1}$ και $K_{\alpha 2}$ ακτινοβολίες, χρησιμοποιήθηκε φίλτρο Ni, αυξάνοντας έτσι την ανάλυση των δεδομένων και την ακρίβεια των εξαγόμενων αποτελεσμάτων. Ο τύπος της σάρωσης ήταν συνεχόμενος και οι μετρήσεις συλλέχθηκαν σε περιοχή γωνίας 2θ μεταξύ 3 και 63° , βήμα γωνιομέτρου $0,01^{\circ}$ (2θ), χρόνο παραμονή στο βήμα 0,5 sec και ταχύτητα σάρωσης $0,02^{\circ}/\text{sec}$. Η λήψη των δεδομένων κι η επεξεργασία τους σε ψηφιακή μορφή πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό PCAPD v3.6 (1994). Η προετοιμασία κι οι συνθήκες ανάλυσης ήταν ίδιες για όλα τα δείγματα.

3.5. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ

Για τις αναλύσεις των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, S.E.M.) τύπου JEOL JSM-840A, του Διατμηματικού Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Α.Π.Θ. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι συνδεδεμένο με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς INCA 300 (SEM-EDS), κι ως πρότυπο χρησιμοποιήθηκε δείγμα καθαρού Co. Για τις μετρήσεις η τάση λειτουργίας ρυθμίστηκε στα 20kV κι ο χρόνος ανάλυσης στα 80sec, ενώ το ρεύμα δέσμης ήταν στα 0,4 mA κι η διάμετρος της δέσμης των ηλεκτρονίων περίπου 1μm.

Προκειμένου τα επιτευχθεί η τέλεια αγωγιμότητα των δειγμάτων κατά την ανάλυση, εφαρμόστηκε εξάχνωση σε κενό αγωγίμου υλικού από μία διάταξη βολταϊκού τόξου. Στη συγκεκριμένη περίπτωση έγινε επανθράκωση σε JEOL-4X εξαχνωτή κενού, και το πάχος της επικάλυψης άνθρακα δεν ξεπερνούσε τα 200 Å, για να μην επηρεαστεί η ευαισθησία του οργάνου.

3.6. ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΟΛΙΚΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΕ ΤΕΣΣΕΡΑ (4) ΟΞΕΑ

Για την εξαγωγή συμπερασμάτων για τις περιεκτικότητες σε τριάντα-πέντε (35) ιχνοστοιχεία, επιλέχθηκε η μέθοδος ανάλυσης ICP-ES/MS που δίνει σχεδόν συνολικές τιμές για τα περισσότερα στοιχεία με μέθοδο διαλυτοποίησης ολικού δείγματος με τέσσερα (4) οξέα ώστε να επιτευχθεί η διάλυση των ορυκτών. Για την εφαρμογή της μεθόδου, 0,25 g δείγματος θερμάνθηκαν σε διάλυμα HNO_3 , HClO_4 και HF και στη συνέχεια υπέστησαν ξήρανση. Το υπόλειμμα διαλύθηκε σε HCl . Λόγω της εξάχνωσης κατά τη διάρκεια της θέρμανσης μπορεί να προκληθεί μερική απώλεια ποσοτήτων As, S, Se και Sb.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ

Η περιοχή μελέτης αποτελείται κατά κύριο λόγο από ηφαιστειοϊζηματογενή πετρώματα, τα οποία καλύπτουν μία επιφάνεια μήκους 15km και πάχους 100m (Stamatakis *et al.*, 1998). Οι ηφαιστειοϊζηματογενείς αποθέσεις αποτελούνται από τόφφους που σε κάποιες περιπτώσεις εγκλείουν τεμάχια των μεταμορφωμένων πετρωμάτων του υποβάθρου με τη μορφή ξενόλιθων. Το ποσοστό των ξενόλιθων κυμαίνεται μεταξύ 25 και 75%, κατά συνέπεια θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως τοφφικά λατυποπαγή. Κατά τη διάρκεια της συγκεκριμένης δειγματοληψίας, καταγράφηκαν κυρίως ξενόλιθοι φυλλιτών, σχιστόλιθων, γνευσίων και αμφιβολιτών, οι οποίοι όμως δεν συμπεριλήφθηκαν μεμονωμένα στις αναλύσεις της παρούσας εργασίας.

Μακροσκοπικά, τα δείγματα των ηφαιστειοϊζηματογενών αποθέσεων θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν υποπράσινα (Εικόνα 4.1), ενώ δεν παρουσιάζουν ομοιόμορφη κοκκομετρία στο σύνολο τους. Στη θέση Παλαιοκκλήσι (EVR02, EVR10 και EVR14) που αποτελεί τη σύγχρονη θέση εξόρυξης ζεόλιθου, οι σχηματισμοί εμφανίζονται τοπικά πυριτιωμένοι (Εικόνα 4.2.α) και χρησιμοποιούνται ως υλικό επίστρωσης δρόμων. Στην ίδια θέση διαπιστώθηκε η παρουσία ρυολιθικών σωμάτων, με τη μορφή ξενόλιθων, μέσα στη μάζα των ζεολιθοφόρων αποθέσεων (Εικόνα 4.2.β).

Στα νοτιοανατολικά του χωριού των Πετρωτών (EVR19 και EVR22), η δειγματοληψία έγινε κατά μήκος χωραφιών και παλιών λατομείων ιδιωτών. Οι αγροτικές εργασίες έφεραν στην επιφάνεια τεμάχια απολιθωματοφόρου ασβεστόλιθου (Εικόνα 4.3.α). Στη συγκεκριμένη θέση, το χρώμα του τοφφικού λατυποπαγούς είναι υποπράσινο αλλά σαφώς πιο ανοιχτόχρωμο από τις θέσεις Παλαιοκκλήσι και Σκαφίδα (Εικόνα 4.3.β).

Τα δείγματα που συλλέχθηκαν από την περιοχή Σκαφίδα (EVR48 και EVR49) παρουσιάζουν πιο πράσινη χροιά από τα υπόλοιπα (Εικόνα 4.4.α), κι είναι πλούσια σε ξενόλιθους μεταμορφωμένων πετρωμάτων (Εικόνα 4.4.β). Στη συγκεκριμένη θέση, τα τοφφικά λατυποπαγή ήταν ιδιαίτερα ενυδατωμένα, και στην επιφάνεια των πετρωμάτων διαπιστώθηκε η παρουσία ρευστού υλικού με πηλώδη υφή, που αποτελεί προϊόν της διέλευσης του μετεωρικού νερού διαμέσου του πορώδους του πετρώματος και της αντίδρασης του με αυτό (Εικόνες 4.5.α και 4.5.β).

Τα τοφφικά λατυποπαγή της Μαύρης Πέτρας (EVR63 και EVR64) χαρακτηρίζονται από την παρουσία ξενόλιθων μεταμορφωμένων πετρωμάτων του υποβάθρου (Εικόνες 4.6.α και 4.6.β), ενώ χαρακτηριστική είναι και η παρουσία ρυολιθικών σωμάτων (EVR59) μέσα στους όγκους των ηφαιστειοϊζηματογενών πετρωμάτων (Εικόνα 4.6.γ). Χρωματικά τα τοφφικά λατυποπαγή της συγκεκριμένης θέσης, εμφανίζονται από υπόλευκα έως υποπράσινα. Ο ρυόλιθος της Μαύρης Πέτρας παρουσιάζει χαρακτηριστικό γκριζοκόκκινο χρώμα και δεν εμφανίζει αλλοιώσεις (Εικόνα 4.6.γ).

Τα δείγματα που συλλέχθηκαν από τα ελληνοβουλγαρικά σύνορα (EVR71, EVR72 και EVR76) και από την περιοχή Αλαχόπετρα (EVR74), παρουσιάζουν τεφροπράσινη απόχρωση και παρόμοια κοκκομετρία, με αυτό της Αλαχόπετρας να φαίνεται μακροσκοπικά λίγο πιο αδρομερές (Εικόνα 4.7).



Εικόνα 4.1. Μακροφωτογραφία από τη θέση Παλαιοκκλήσι, στην οποία διακρίνεται το υποπράσινο τοφφικό λατυποπαγές.



Εικόνα 4.2. Μακροφωτογραφίες από τη θέση Παλαιοκκλήσι, στις οποίες διακρίνεται ο ζεολιθοφόρος ηφαιστειοϊζηματογενής σχηματισμός, ο οποίος τοπικά έχει υποστεί πυριτίωση (α). Διακρίνονται ξενόλιθοι ρυολιθικών σωμάτων (β).



Εικόνα 4.3. Μακροφωτογραφίες από τη θέση Παλιά Λατομεία, στην οποία διαπιστώθηκε η ύπαρξη απολιθωματοφόρου ασβεστόλιθου (α), σε μικρή απόσταση από τους ζεολιθοφόρους σχηματισμούς (β).



Εικόνα 4.4. Μακροφωτογραφίες από τη θέση Σκαφίδα, όπου τα τοφικά λατυποπαγή παρουσιάζονται με έντονο πράσινο χρώμα (α) και περιέχουν ξενόλιθους αμφιβολιτών (β).



Εικόνα 4.5. Μακροφωτογραφίες από τη θέση Σκαφίδα. Διακρίνεται το ρευστοπηλώδες υλικό, το οποίο προκύπτει από την κυκλοφορία του μετεωρικού νερού στο πορώδες του πετρώματος.



Εικόνα 4.6. Μακροφωτογραφίες από την περιοχή της Μαύρης Πέτρας (α), στις οποίες διακρίνονται τεμάχια ξενόλιθων μεταμορφωμένων πετρωμάτων (β) και του ρυόλιθου (γ).



Εικόνα 4.7. Μακροφωτογραφίες των τοφφικών λατυποπαγών από τη θέση Σύνορα II.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ – ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ

Η ορυκτολογική σύσταση των ηφαιστειακών και ηφαιστειοϊζηματογενών πετρωμάτων της περιοχής μελέτης προσδιορίστηκε αρχικά βάσει των οπτικών χαρακτηριστικών των ορυκτών, κατά την παρατήρηση σε πολωτικό μικροσκόπιο. Στη συνέχεια προσδιορίστηκαν τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά των προς μελέτη πετρωμάτων με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRPD) (τα περιθλασιογράμματα των υπό μελέτη δειγμάτων δίνονται στο παράρτημα), ενώ η ανάλυση της χημικής σύστασης των ορυκτών έγινε με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).

Τα ορυκτά που επικρατούν στα δείγματα είναι κυρίως κλινοπιλόλιθος, χαλαζίας, χριστοβαλίτης, καλιούχοι άστριοι και πλαγιόκλαστα (Πίνακας 5.1.1). Σε δύο από τα δείγματα, στην θέση Σύνορα I (EVR71) και Αλαχόπετρα (EVR74), εντοπίστηκε μορντενίτης σε μικρές περιεκτικότητες. Αξιοσημείωτη είναι η παρουσία τριδυμίτη στο δείγμα EVR19 στη θέση των Παλαιών Λατομείων, καθώς αποτελεί και τη μοναδική εμφάνιση του συγκεκριμένου ορυκτού στα δείγματα της περιοχής. Στα δείγματα τόφφων, κατά την παρατήρηση στο πολωτικό μικροσκόπιο, είναι εμφανής η παρουσία σελαδονίτη, ενώ από τους υπόλοιπους μαρμαρυγίες πιο συνηθισμένος είναι ο βιοτίτης, ο οποίος εμφανίζεται και στον ρυόλιθο της Μαύρης Πέτρας (EVR59). Η παρουσία μοσχοβίτη στα τοφφικά λατυποπαγή της Σκαφίδας και της Μαύρης Πέτρας, οφείλεται στην ύπαρξη ξενόλιθων μεταμορφωμένων πετρωμάτων μέσα στις ηφαιστειοϊζηματογενείς αποθέσεις, γεγονός που μπορεί να ερμηνεύσει και την παρουσία άλλων μεταμορφικών ορυκτών, όπως κάποιων αμφιβόλων, πυροξένων, γρανάτη, επιδότου, κ.ά. Η ορυκτολογική σύσταση περιλαμβάνει επίσης τιτανίτη, απατίτη, ζirkόνιο, μοναζίτη, καθώς και κάποια αδιαφανή ορυκτά όπως ρουτίλιο, ιλμενίτη και μαγνητίτη.

Πίνακας 5.1.1. Ημιοσοτική ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των ζεολιθοφόρων τοφφικών λατυποπαγών της ευρύτερης περιοχής των Πετρωτών του Ν. Έβρου (Cpt: κλινοπτιλόλιθος, Mor: μορντενίτης, Qtz: χαλαζίας, Crs: χριστοβαλίτης, Trid: τριδυμίτης, Kfs: καλιούχος άστριος, Pl: πλαγιόκλαστο, Amp: αμφίβολος, A: άμορφο υλικό).

	Cpt	Mor	Mica	Clay	Qtz	Crs	Trid	Kfs	Pl	Amp	A
EVR 02	35	-	-	-	18	9	-	12	13	-	13
EVR 10	22	-	-	-	28	10	-	12	9	-	19
EVR 19	33	-	2	-	16	9	15	11	9	-	5
EVR 22	23	-	2	1	18	9	-	33	5	-	9
EVR 32	35	-	2	1	12	2	-	5	33	-	10
EVR 37	33	-	2	2	20	9	-	16	8	-	10
EVR 48	35	-	1	-	9	-	-	35	12	-	8
EVR 63	30	-	1	-	2	2	-	33	11	4	17
EVR 64	30	-	2	2	14	-	-	15	20	-	17
EVR 71	6	3	5	-	14	1	-	38	12	-	21
EVR 74	15	6	11	-	9	14	-	24	-	-	21
EVR 76	38	-	2	3	16	-	-	11	13	-	17

5.2. ΟΜΑΔΑ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

Η ομάδα των ζεόλιθων αποτελείται από τουλάχιστον 80 είδη φυσικών ζεόλιθων. Πρόκειται για τη μεγαλύτερη ομάδα ορυκτών μεταξύ των πυριτικών, και τα μέλη της είναι ιδιαίτερα διαδεδομένα σε ιζηματογενή πετρώματα, με κύριους εκπροσώπους το ανάλκιμο, τον χαμπαζίτη, τον κλινοπτιλόλιθο, τον εριονίτη, τον φερριερίτη, τον χιουλανδίτη, τον λομοντίτη, τον μορντενίτη και τον φιλλιπσίτη. Επτά από αυτά τα μέλη, ο μορντενίτης, ο κλινοπτιλόλιθος, ο φερριερίτης, ο χαμπαζίτης, ο εριονίτης, ο φιλλιπσίτης και το ανάλκιμο, εμφανίζονται σε επαρκή ποσότητα ώστε να θεωρούνται βιώσιμοι ορυκτοί πόροι. Ο κλινοπτιλόλιθος είναι ο πιο άφθονος ζεόλιθος, ο οποίος εμφανίζεται σε σχετικά μεγάλες εκμεταλλεύσιμες ιζηματογενείς αποθέσεις και μάλιστα με υψηλά ποσοστά καθαρότητας σε πολλές περιοχές του κόσμου (Ulmanu, 2012; Inglezakis & Zorpas, 2012).

5.2.1. Γενικά ιστορικά στοιχεία

Σχεδόν 260 χρόνια πριν, το 1756, ο Σουηδός ορυκτολόγος Axel F. Cronstedt, μελετώντας δείγματα από το ορυχείο χαλκού Svappavari στην περιοχή της Kiruna στη Βόρεια Σουηδία, καθώς και από κάποια τοποθεσία της Ισλανδίας που παραμένει άγνωστη, παρατήρησε και περιέγραψε την ξεχωριστή ιδιότητα ενός ορυκτού να παράγει μεγάλη ποσότητα ατμού όταν θερμαίνεται. Γι' αυτό το λόγο στο ορυκτό αυτό δόθηκε η ονομασία ζεόλιθος, από τις λέξεις «ζέω» (βράζω) και «λίθος» (πέτρα). Τα ευρήματα της μελέτης του δημοσιεύτηκαν στο Journal of the Swedish Royal Academy of Sciences και κανείς δεν γνωρίζει με βεβαιότητα τη σύσταση των δειγμάτων που χρησιμοποίησε ο Cronstedt, καθώς η θέση της δειγματοληψίας στην Ισλανδία δεν μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια. Ωστόσο, από δείγματα που περισυλλέχθηκαν από τη Svappavaara (σημερινή ονομασία του Svappavari) της Σουηδίας, με αφορμή την επέτειο για τα 250 χρόνια από την ανακάλυψη του ζεόλιθου, θεωρήθηκε αρχικά ότι επρόκειτο για στυλβίτη (Colella & Gualtieri, 2007), ενώργότερα, αποδείχτηκε από τους Colella & Gualtieri (2007) ότι επρόκειτο για δείγμα στελλερίτη με λιγότερο από 10% κατ' όγκο στυλβίτη.

Ο Cronstedt συνετέλεσε επίσης στη βελτίωση των χημικών αναλύσεων και διαχώρισε για πρώτη φορά τους όρους «ορυκτό» και «πέτρωμα», ξεκαθαρίζοντας ότι τα πετρώματα αποτελούνται από ένα σύνολο διαφορετικών ορυκτών και δημοσίευσε ένα ορυκτολογικό εγχειρίδιο, στο οποίο περιγράφει με λεπτομέρειες τη νέα ομάδα ορυκτών, τους ζεόλιθους, αναφέροντας τρεις κατηγορίες με τις λατινικές ονομασίες: 1) *particulis impalpabilibus* (αποτελούμενοι από λεπτομερή σωματίδια), 2) *spatosus* (*spar-like* = ραβδόμορφοι), και 3) *crystallisatus* (κρυσταλλικοί) (Cronstedt, 1758). Για τη σημαντική του συμβολή στην ορυκτολογία, του δόθηκε ο τίτλος «Μεταρρυθμιστής της Ορυκτολογίας» (Colella & Gualtieri, 2007).

Οι πρώτες επιστημονικές έρευνες για τους ζεόλιθους ξεκίνησαν έναν αιώνα αργότερα, όταν ο Damour (1855) μελέτησε την αναστρεψιμότητα της αφυδάτωσής τους, κι ο Eichhorn (1858) ανακάλυψε την ικανότητα τους να ανταλλάσσουν ιόντα παρουσία αλατούχου διαλύματος, μία ιδιότητα που χρησιμοποιήθηκε μόλις το 1905 στη βιομηχανία, με σκοπό την αποσκλήρυνση των υδάτων (Galli, 1975). Η πρώτη αναφορά για εργαστηριακή σύνθεση ζεόλιθου έγινε το 1862 από τον Γάλλο χημικό Henri Étienne Sainte-Claire Deville (Breck, 1974; Galli, 1975; Davis & Lobo, 1992; Young, 2018),

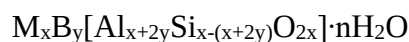
όμως λόγω έλλειψης επαρκών πληροφοριών για την ακριβή ταυτοποίηση των προϊόντων που προέκυψαν από τα πειράματα, η πρώτη επίσημη εργαστηριακή σύνθεση ζεόλιθου θεωρείται ότι έγινε πολύ αργότερα, το 1948, από τον χημικό Robert M. Milton, ο οποίος στην πορεία των ερευνών του ασχολήθηκε και με την προσροφητική ικανότητα των ζεόλιθων, μια ιδιότητα που είχαν μελετήσει νωρίτερα σε βάθος οι McBain (1932) και Barrer (1938) (Galli, 1975; Rabo & Schoonover, 2001).

Ο McBain (1932) στο βιβλίο του σχετικά με τη ρόφηση αερίων και ατμών από στερεά, αναφέρεται εκτενώς στην ικανότητα του χαμπαζίτη και άλλων πορωδών ορυκτών να διαχωρίζουν και να προσροφούν μόρια αερίων, κι εισήγαγε για πρώτη φορά των όρο «molecular sieve effect» (φαινόμενο μοριακών κοσκίνων), για να περιγράψει τον συγκεκριμένο μηχανισμό προσρόφησης (Szostak, 1989). Οι έρευνες μέχρι εκείνη τη στιγμή αφορούσαν κυρίως τον χαμπαζίτη, λόγω της σταθερότητάς του κατά την αφυδάτωση, καθώς και λόγω του όγκου και του μεγέθους των πόρων του, αλλά αργότερα επεκτάθηκαν και σε άλλα πορώδη ορυκτά (Rabo & Schoonover, 2001).

Ο Νεοζηλανδός χημικός Richard Maling Barrer (1910-1996), ο οποίος θεωρείται ο «πατέρας ιδρυτής της χημείας των ζεόλιθων», βασισμένος στις μελέτες του McBain, επιβεβαίωσε με τη σειρά του τη θεωρία του «μοριακού κοσκινίσματος» και δημοσίευσε τα ευρήματά του στην εργασία με τίτλο «Sorption of Polar and non-Polar Gases by Zeolites» (Proceedings of the Royal Society, 1938). Μέσα στα επόμενα 35 χρόνια, συνέβαλε με τις μελέτες του στην κατανόηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ζεόλιθων κι αποτέλεσε το έναυσμα για τις διάφορες χρήσεις των ζεόλιθων στη βιομηχανία κι ειδικότερα στην κατάλυση, δίνοντας έτσι ώθηση στην τεχνολογική και βιομηχανική ανάπτυξη.

Παρόλο που οι ιδιότητες των ζεόλιθων άρχισαν να βρίσκουν εφαρμογή στη βιομηχανία μόλις τις τελευταίες δεκαετίες, η εμφάνισή τους στους διάφορους τύπους πετρωμάτων είχε παρατηρηθεί από πολύ νωρίτερα. Από το 1891 ακόμα, οι Murray & Renard, είχαν εντοπίσει ορυκτά της ομάδας των ζεόλιθων σε ιζήματα βαθιάς θάλασσας (Murray & Renard, 1891), ενώ πιο πρόσφατα έγιναν και οι πρώτες αναφορές για την παρουσία τους σε ηφαιστειακά και ηφαιστειοϊζηματογενή πετρώματα. Πλέον, είναι αποδεκτό μεταξύ των επιστημόνων ότι η δημιουργία τους μπορεί να συνδέεται με διάφορα γεωλογικά περιβάλλοντα (Inglezakis & Zorpas, 2012).

Οι ζεόλιθοι είναι ένυδρα τεκτοπυριτικά ορυκτά, καθώς αποτελούνται από τετράεδρα της μορφής TO_4 , όπου η θέση T στους φυσικούς ζεόλιθους καταλαμβάνεται αποκλειστικά από Si^{4+} ή Al^{3+} , ενώ στους συνθετικούς, αυτά τα ιόντα μπορούν να αντικατασταθούν από Ga^{3+} , Ge^{4+} και P^{4+} . Στην κορυφή του τετραέδρου βρίσκεται το άτομο του O, το οποίο μοιράζεται μεταξύ δύο γειτονικών τετραέδρων, δημιουργώντας έτσι την δομική αναλογία $\text{O/T} = 2$. Από μια σύνοψη των παραπάνω προκύπτει ο γενικευμένος χημικός τύπος των ζεόλιθων:



όπου διαφαίνεται ότι ο αριθμός των O είναι διπλάσιος των x μονοσθενών ατόμων στη θέση M, αλλά κι ότι ο αριθμός του Al είναι ίσος με το άθροισμα των x μονοσθενών ατόμων στη θέση M και των y δισθενών ατόμων στη θέση B πολλαπλασιασμένων επί δύο. (Galli, 1975; Davis & Lobo, 1992)

Η δομή των φυσικών ζεόλιθων περιέχει κοιλότητες, συχνά με τη μορφή καναλιών, οι οποίες συνήθως πληρώνονται με μόρια H_2O , καθώς και με κατιόντα. Τα κατιόντα αυτά είναι ανταλλάξιμα και μπορούν να είναι μονοσθενή (Na, K, Li, κ.ά.) ή και δισθενή (Ca, Mg, Ba, Sr, κ.ά.), και θεωρούνται στενά συνδεδεμένα με το περιβάλλον δημιουργίας του ζεόλιθου. Στην περίπτωση των τεχνητών ζεόλιθων, τα ανταλλάξιμα κατιόντα παρουσιάζουν ακόμη μεγαλύτερη ποικιλία και υπάρχει η δυνατότητα να ενσωματωθούν κατά τη σύνθεση του ορυκτού.

Μπορεί οι φυσικοί ζεόλιθοι να ανακαλύφθηκαν για πρώτη φορά το 1756, αλλά οι μικροπορώδεις ιδιότητές τους και η ικανότητά τους να απορροφούν και να ανταλλάσσουν ιόντα ανακαλύφθηκε πολύ αργότερα, κατά τη διάρκεια του 19^{ου} αιώνα. Οι ζεόλιθοι αποτελούν τα αργιλοπυριτικά μέλη μιας μεγάλης οικογένειας μικροπορώδων στερεών, τα οποία είναι γνωστά με τον όρο «μοριακά κόσκινα» (molecular sieves), καθώς οι πόροι και τα κανάλια της δομής τους επιτρέπουν τη διέλευση ουσιών με συγκεκριμένο μέγεθος (Szostak, 1989; Davis & Lobo, 1992).

Προκειμένου να γίνει περιγραφή της πορώδους δομής τους θα πρέπει να ληφθούν πολλές παράμετροι υπόψη, όπως το μέγεθος και το σχήμα των πόρων, οι διαστάσεις και η κατεύθυνση των καναλιών διέλευσης, η σύσταση, κ.ά. Ανάλογα με τη διά-

μετρο των πόρων, μπορεί να γίνει διαχωρισμός της δομής σε μικροπορώδη, αν η διάμετρος είναι μικρότερη από 2 nm, μεσοπορώδη, αν η διάμετρος είναι 2-50 nm και μακροπορώδη, αν ξεπερνάει τα 50 nm. Η βάση δεδομένων του International Zeolite Association (IZA) δείχνει μια σταδιακή αύξηση στον αριθμό των δομικών τύπων (framework types) των μικροπορώδων ζεόλιθων, από μόλις 27 το 1970, σε 38 το 1978, 85 το 1982, 98 το 1996 και 133 το 2001. Μέχρι το Φεβρουάριο του 2007 ο αριθμός αυτός έφτασε τους 174 και συνεχίζει να αυξάνεται, καθώς με την ανάπτυξη των συνθετικών μεθόδων, έχει επιτευχθεί η δημιουργία ενός μεγάλου αριθμού τεχνητών ζεόλιθων, ενώ πολλές δομικές μορφές ζεόλιθων παραμένουν αταξινόμητες (Xu *et al.*, 2009).

5.2.3. Σχηματισμός

Οι ζεόλιθοι μπορούν να σχηματίζουν καλά ανεπτυγμένους κρυστάλλους σε φλέβες και κοιλότητες ηφαιστειακών πετρωμάτων, ή μπορούν να προκύψουν ως λεπτομερή συσσωματώματα, κυρίως σε ηφαιστειοϊζηματογενή και ιζηματογενή πετρώματα (Deffeyes, 1959; Passaglia & Vezzalini, 1985). Στην τελευταία περίπτωση παρουσιάζουν ομοιογενή κατανομή στη μάζα του πετρώματος. Ανεξάρτητα από τον μηχανισμό γένεσης, αναφέρονται ως ιζηματογενείς αποθέσεις (Passaglia & Vezzalini, 1985; Marantos *et al.*, 2012). Η γένεση των ζεόλιθων σχετίζεται άμεσα με τη χημική σύσταση, το μέγεθος των κόκκων, το πορώδες και τη διαπερατότητα του μητρικού πετρώματος, τη θερμοκρασία, το pH, την αλατότητα και την αλκαλικότητα του νερού, το βάθος ταφής, αλλά και την ηλικία του γεωλογικού σχηματισμού (Hay, 1966; Hay & Shepard, 2001; Marantos *et al.*, 2012).

Η θερμοκρασία παίζει καθοριστικό παράγοντα στη ζεολιθοποίηση, καθώς ορίζει τον τύπο του ζεόλιθου που θα σχηματιστεί, αλλά και την ταχύτητα της αντίδρασης. Η ορυκτολογική ζώνωση που παρατηρείται συχνά σε γεωθερμικές περιοχές γύρω από διεισδύσεις και κατά τη διάρκεια της θαπτικής διαγένεσης ή/και της μεταμόρφωσης, οφείλεται, μεταξύ άλλων, στη μεταβολή της θερμοκρασίας (Seki *et al.*, 1969; Kristmannsdottir & Tomasson, 1978; Bargar & Keith, 1995; Iijima, 1995). Επιπλέον, με την αύξηση της θερμοκρασίας κάποιοι αλκαλικοί ζεόλιθοι, όπως ο κλινοπτιλόλιθος

ή ο μορντενίτης, μπορούν να γίνουν θερμοδυναμικά ασταθείς και να αποτελέσουν πρόδρομα ορυκτά για πιο σταθερά είδη ζεόλιθων, όπως το ανάλκιμο (Marantos *et al.*, 2012).

Σημαντικό παράγοντα αποτελεί και το pH, καθώς τα όξινα περιβάλλοντα δεν επιτρέπουν το σχηματισμό ζεόλιθων. Σε αυτές τις περιπτώσεις ανάλογα με το περιβάλλον απόθεσης η ζεολιθοποίηση λαμβάνει χώρα μόνο εφόσον το περιβάλλον γίνει αλκαλικό. Σε κλειστά υδρολογικά συστήματα αυτό επιτυγχάνεται με την αύξηση του pH μετά τον σχηματισμό αργιλικών ορυκτών, ενώ σε ανοιχτά υδρολογικά συστήματα η παρουσία υπερκείμενων ασβεστολιθικών πετρωμάτων που θα μπορούσαν να λειτουργήσουν ως ρυθμιστές pH, ευνοεί τελικώς τον σχηματισμό ζεόλιθων (Marantos *et al.*, 2012).

Τέλος, η σύσταση του αρχικού υλικού και η διαπερατότητά του, καθορίζουν τα ορυκτά εξαλλοίωσης και τον ρυθμό της αντίδρασης. Σε κάποιες περιπτώσεις μάλιστα η πολύ χαμηλή διαπερατότητα είναι αποτρεπτική για τη ζεολιθοποίηση του σχηματισμού, καθώς δεν επιτρέπει την κυκλοφορία του ύδατος και κατά συνέπεια την ανταλλαγή κατιόντων (Marantos *et al.*, 2012).

5.2.4. Αποθετικά περιβάλλοντα

Οι ζεόλιθοι συνδέονται πλέον με τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε διάφορα αποθετικά περιβάλλοντα και πολλές φορές, ανάλογα με το περιβάλλον σχηματισμού τους, μπορεί να εμφανίζεται χαρακτηριστική ζώνωση ως προς τα ορυκτά της εξαλλοίωσης. Έτσι, ανάλογα με την προέλευση και τους μηχανισμούς γένεσής τους, οι ζεόλιθοι χωρίζονται σε τρεις (3) μεγάλες κατηγορίες, οι οποίες συμπεριλαμβάνουν και κάποιες υποκατηγορίες (Iijima, 1980; Marantos *et al.*, 2012).

Ι. Ζεολιθικές αποθέσεις υψηλής θερμοκρασίας, στις οποίες οι ζώνες εξαλλοίωσης σχετίζονται με γεωθερμικές μεταβολές.

Πρωτογενούς προέλευσης

Έχει αναφερθεί από διάφορους ερευνητές η πιθανότητα ύπαρξης μαγματικών ζεόλιθων και πιο συγκεκριμένα η πρωτογενής, σε κάποιες περιπτώσεις, εμφάνιση του ανάλκιμου (Harker, 1954; Wilkinson, 1965, 1968; Pearce, 1970, Luhr & Kyser, 1989; Goble *et al.*, 1993). Η άποψη αυτή διατυπώθηκε μετά από πειραματικές έρευνες (Roux & Hamilton, 1976), αλλά και από την παρουσία τέλεια ανεπτυγμένων φαινοκρυστάλλων ανάλκιμου σε συγκεκριμένους τύπους πυριγενών πετρωμάτων. Οι ιδιόμορφοι κρύσταλλοι ανάλκιμου σε αυτά τα πετρώματα αποτέλεσαν θέμα πολλών μελετών (Karlsson & Clayton, 1991; Pearce, 1993; Karlsson & Clayton, 1993), καθώς κάποιοι ερευνητές υποστηρίζουν την πρωτογενή τους φύση, ενώ άλλοι ερμηνεύουν την ιδιόμορφη εικόνα τους ως ψευδομόρφωση ορυκτών, όπως ο λευκίτης, από τα οποία προκύπτουν ως προϊόντα αλλοίωσης, διατηρώντας το ιδιόμορφο σχήμα του αρχικού ορυκτού (Saha, 1959; Cundari & Graziani, 1964; Gupta & Fyfe, 1975; Wilkinson, 1977; Luhr & Giannetti, 1987; Carr *et al.*, 1996). Παρόλο που η μαγματική προέλευση των ζεόλιθων παραμένει ένα αμφιλεγόμενο θέμα, πιο σύγχρονες έρευνες, βασισμένες στα στάδια της μετατροπής του λευκίτη σε ανάλκιμο (Giampaolo *et al.*, 1997; Redkin and Hemley, 2000; Rapprich, 2003; Prelević *et al.*, 2004; Putnis *et al.*, 2007), ενισχύουν την άποψη ότι πρόκειται αποκλειστικά για προϊόντα αλλοίωσης πρωτογενών ορυκτών.

Από μεταμόρφωση επαφής

Σε μια προϋπάρχουσα ηφαιστειοϊζηματογενή ακολουθία, κατά τη διείδυση μάγματος, είναι πιθανό να δημιουργηθούν ομόκεντρες μεταμορφικές ζώνες επαφής. Ως αποτέλεσμα της μεταμόρφωσης των υπαρχόντων ορυκτών προκύπτουν ορυκτά της ομάδας των ζεόλιθων. Ανάλογες μεταμορφικές ζώνες παρατηρήθηκαν στα βουνά Tanzawa της κεντρικής Ιαπωνίας, όπου η εσωτερική ζώνη αποτελείται από λομοντίτη, και η εξωτερική από σιλβίτη και κλινοπιλόλιθο. (Seki *et al.*, 1969; Seki & Oki, 1969; Seki *et al.*, 1971).

Υδροθερμικής προέλευσης

Έχει διαπιστωθεί ότι κάποιοι ζεόλιθοι δύνανται να προκύψουν από την επίδραση υδροθερμικής δραστηριότητας σε διάφορους τύπους πυριγενών πετρωμάτων. Αυτός ο τύπος αποθέσεων περιλαμβάνει κυρίως αλλοιώσεις που σχετίζονται με ενεργά γεωθερμικά πεδία ή με κοιτάσματα χρυσού (Coombs *et al.*, 1959; Browne, 1978; Hay & Shepard, 2001; Utada, 2001). Τυπικά παραδείγματα είναι τα γεωθερμικά πεδία του Εθνι-

κού Πάρκου του Yellowstone, στο Wyoming των Η.Π.Α. (Bargar & Keith, 1995), διάφορα γεωθερμικά πεδία στην Ισλανδία (Tómasson & Kristmannsdóttir, 1972; Kristmannsdóttir & Tómasson, 1978; Kristmannsdóttir, 1979), τα γεωθερμικά πεδία του Warakei και Ohaki-Broadlands της Νέας Ζηλανδίας (Steiner, 1953; Studt, 1958; Ellis & Wilson, 1960; Browne & Ellis, 1970; Goguel, 1983) και του Onikobe στην Ιαπωνία (Liou *et al.*, 1985). Ο σχηματισμός και η κατανομή των ζεόλιθων σε αυτήν την κατηγορία αποθέσεων, επηρεάζεται κυρίως από την θερμοκρασία, η οποία ελέγχει το βαθμό εξαλλοίωσης και την κατανομή των διάφορων ζεολιθικών ζωνών.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση πολυμεταλλικών κοιτασμάτων σουλφιδίων τύπου Kuroko που έχουν αναπτυχθεί σε ηφαιστειακούς τόφφους όξινης σύστασης, στα οποία οι υδροθερμικές ζώνες του ανάκτιμου και του νατριούχου μορντενίτη, βρίσκονται τοποθετημένες πάνω στις ζώνες θαπτικής διαγένεσης του κλινοπτιλόλιθου και μορντενίτη (Iijima, 1972, 1974; Utada, 1988).

Γεω-αυτόκλειστο (Geoautoclave)

Προκειμένου να δοθεί ερμηνεία για τον σχηματισμό των θαλάσσιων τόφφων της Ανατολικής Ροδόπης, οι Aleksiev & Djourova (1975) πρότειναν ένα γενετικό μοντέλο το οποίο ονόμασαν «geoautoclave» και το οποίο θα μπορούσε στα ελληνικά να μεταφραστεί ως «γεω-αυτόκλειστο», δηλαδή ένα κλειστό γεωλογικό σύστημα. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, μεγάλες εκτάσεις ιγκνιμβριτών που εξερράγησαν σε διαδοχικούς σύντομους κύκλους, αποτέθηκαν σε ρηχό θαλάσσιο περιβάλλον. Η απόθεση των θερμών πυροκλαστικών ροών σε ρηχά νερά παρήγαγε μεγάλα ποσοστά θερμικής ενέργειας στο σύστημα, ευνοώντας την εξαλλοίωση. Λόγω των μονωτικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν η κίσηρις και το ηφαιστειακό γυαλί, δημιουργήθηκε ένα περιβάλλον παρόμοιο με αυτό των αυτόκλειστων, το οποίο διευκόλυνε την αλλοίωση του ηφαιστειακού γυαλιού σε ζεόλιθο σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Το μοντέλο αυτό εμφανίζει ομοιότητες με το μοντέλο γένεσης που προτάθηκε από τους Lenzi & Passaglia (1974), το οποίο αφορά το σχηματισμό των ζεόλιθων στην κεντρική Ιταλία και σύμφωνα με το οποίο η θερμοκρασία του ηφαιστειακού γυαλιού κι ο ρυθμός ψύξης είναι σημαντικοί παράγοντες που ελέγχουν τη ζεολιθοποίηση των ηφαιστειακών τόφφων. Παρόλο που το μοντέλο του γεω-αυτόκλειστου υποστηρίχθηκε από διάφορους επιστήμονες για την ερμηνεία των ζεολιθικών σχηματισμών που αφορούν ιγκνιμβρίτες, φαίνεται ιδιαίτερα δύσκολο να συμβαίνει στην φύση (Inglezakis & Zorpas, 2012).

Από θαπτική διαγένεση και μεταμόρφωση

Στις περιπτώσεις ηφαιστειοϊζηματογενών σχηματισμών που υπόκεινται σε ταφική διαγένεση ή/και μεταμόρφωση, το ηφαιστειακό γυαλί μετατρέπεται σε ζεόλιθο και λόγω της τμηματικής βύθισης των τεμαχίων σε μεγαλύτερα βάθη, προκύπτουν κατακόρυφες ζώνες μετατροπής που ελέγχονται από τη βαθμιαία μεταβολή της θερμοκρασίας. Οι ζώνες αυτές με αύξουσα σειρά ως προς το βάθος, διακρίνονται: α) στην ανώτερη ζώνη του σμεκτίτη και άμορφου οπάλιου όπου απουσιάζουν οι ζεόλιθοι, β) στη ζώνη αλκαλι-κλινοπτιλόλιθου και αλκαλι-μορντενίτη, γ) στη ζώνη μετατροπής του κλινοπτιλόλιθου και του μορντενίτη σε ανάλκιμο, λομοντίτη και στα κατώτερα μέλη της σειράς, και τέλος, δ) στη βαθύτερη ζώνη, στην οποία παρατηρείται μετατροπή του ανάλκιμου σε αλβίτη (Hay & Sheppard, 2001).

II. Ζεολιθικές αποθέσεις στην επιφάνεια ή κοντά σε αυτήν, στις οποίες οι ζώνες μετατροπής ελέγχονται κυρίως από χημικές μεταβολές.

Κυκλοφορία υπόγειου νερού

Ο συγκεκριμένος τύπος αλλοίωσης χαρακτηρίζεται και ως ανοιχτό σύστημα αλλοίωσης τέφρας. Σε τέτοια περιβάλλοντα, το μετεωρικό νερό διέρχεται από τον ηφαιστειοϊζηματογενή σχηματισμό, αντιδρά με το ηφαιστειακό γυαλί, το οποίο είναι συνήθως όξινο και παράγει παραγενέσεις ορυκτών που συμπεριλαμβάνουν διάφορους τύπους ζεόλιθων, όπως κλινοπτιλόλιθο, χιουλανδίτη, φιλλιπσίτη, ανάλκιμο, κτλ., αργιλικά ορυκτά (κυρίως σμεκτίτη), αυθιγενή καλιούχου άστριο, κ.ά. Σε αυτές τις παραγενέσεις παρατηρείται κατακόρυφη κατανομή, λόγω της χημικής μεταβολής του κυκλοφορούντος ύδατος, καθώς κινείται προς τα βαθύτερα στρώματα (υδρόλυση). Οι ζεολιθικές αποθέσεις σε τέτοιες περιπτώσεις εμφανίζουν μεγάλο πάχος που συνήθως ξεπερνά τα 200 μ. Η ζώνωση αυτού του συστήματος μοιάζει ορυκτολογικά με αυτήν της ταφικής διαγένεσης, με σημαντικές διαφορές στα πάχη των ζωνών εξαλλοίωσης και στο χρονικό διάστημα της εξαλλοίωσης. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση των ζεολιθικών αποθέσεων σε ανοιχτά συστήματα, το πάχος της ζώνης εξαλλοίωσης που αντιπροσωπεύει τη μετατροπή του γυαλιού σε αλκαλιούχο ζεόλιθο είναι μικρότερο και ο χρόνος σχηματισμού συντομότερος (Marantos *et al.*, 2012).

Σύμφωνα με τους Hay & Sheppard (2001), τα ανοιχτά υδρολογικά συστήματα ποικίλλουν ως προς την έκτασή τους και τη σχέση τους με τη στάθμη του υπόγειου νερού και εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη χημική σύσταση της τέφρας. Σε περιοχές καλυμμένες με αλκαλική, χαμηλής περιεκτικότητας σε Si, τέφρα, ακόμη κι αποθέσεις 8-20 μ. πάχους στην ακόρεστη ζώνη, μπορούν να σχηματίσουν ζεόλιθους κι αργιλικά ορυκτά ή παλαγονίτη. Αντίθετα, οι μη-θαλάσσιες συγκεντρώσεις ηφαιστειακής πυριτικής τέφρας πρέπει να φτάνουν αρκετά εκατοντάδες μέτρα πάχος προκειμένου να αναπτυχθούν ζεόλιθοι μέσω της υδρόλυσης ανοιχτού συστήματος.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα ζεολιθοποίησης σε ανοιχτό σύστημα αποτελεί ο σχηματισμός του Jon Day στο Oregon, ο οποίος έχει μελετηθεί από τον Hay (1963a), ηλικίας Ηωκαίνου με Κάτω Μειόκαινο. Ο συγκεκριμένος σχηματισμός παρουσιάζει μια ανώτερη ζώνη αναλλοίωτου γυαλιού ή αλλοιωμένου σε σμεκτίτη και οπάλιο, η οποία έχει πάχος 450 μ., και μία κατώτερη, ιδίου πάχους, η οποία αποτελείται από κλινοπτιλόλιθο, σμεκτίτη, και λιγότερο συχνά, σελαδονίτη και καλιούχο άστριο (Hay, 1963a).

Αντίστοιχης ορυκτολογίας και κατανομής σχηματισμοί παρατηρούνται και στην περιοχή μελέτης, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι οι ζεολιθοφόρες αποθέσεις στην ευρύτερη περιοχή των Πετρωτών, δημιουργήθηκαν από τη δράση κυκλοφορούντος υπόγειου και μετεωρικού ύδατος, σε ένα ανοιχτό υδρολογικό σύστημα.

Χημική Αποσάθρωση

Διάφοροι τύποι ζεόλιθων έχουν αναγνωριστεί σε εδάφη, συμπεριλαμβανομένων του κλινοπτιλόλιθου, του ανάλκιμου, του χαμπαζίτη, του λομοντίτη, του νατρόλιθου και του μορντενίτη. Ο κλινοπτιλόλιθος αποτελεί το πιο διαδεδομένο μέλος της ομάδας των ζεόλιθων σε εδάφη. Παρόλο που και σε αυτήν την κατηγορία κάποιες από τις ζεολιθικές εμφανίσεις είναι πιθανό να προέρχονται από ηφαιστειακά προϊόντα, όπως οι τόφφοι, υπάρχουν εδάφη στα οποία οι ζεόλιθοι ούτε διαδέχθηκαν ηφαιστειακά υλικά, ούτε σχηματίστηκαν από την επίδραση ηφαιστειακής δραστηριότητας. Διάφορες μελέτες δημοσιεύτηκαν σχετικά με τους ζεόλιθους σε εδάφη (Ming & Mumpton, 1989; Boettinger & Graham, 1993; Graham *et al.*, 1994; Boettinger & Graham, 1995; Ming & Boettinger, 2001), βάσει των οποίων προτάθηκαν έξι (6) κατηγορίες εμφανίσεων ζεόλιθων σε εδάφη: 1) ζεόλιθοι από διεργασίες εδαφογένεσης σε υψηλής αλατό-

τητας κι αλκαλικότητας εδάφης, προερχόμενα από μη ηφαιστειακής προέλευσης μητρικά πετρώματα, 2) ζεόλιθοι από διεργασίες εδαφογένεσης σε υψηλής αλατότητας κι αλκαλικότητας εδάφης, προερχόμενα από ηφαιστειακής προέλευσης μητρικά πετρώματα, 3) λιθογενείς ζεόλιθοι κληρονομημένοι επιτόπου από αρχικό ηφαιστειακό πέτρωμα, 4) λιθογενείς ζεόλιθοι κληρονομημένοι επιτόπου από αρχικό μη-ηφαιστειακό πέτρωμα, 5) λιθογενείς ζεόλιθοι από αιολική ή ποτάμια απόθεση και 6) ζεόλιθοι σε λοιπά εδαφικά περιβάλλοντα (Marantos *et al.*, 2012).

Ο πιο συνηθισμένος ζεόλιθος σε τέτοιου τύπου περιβάλλοντα είναι ο κλινοπτιλόλιθος, αλλά έχει διαπιστωθεί επίσης και η παρουσία ανάλκιμου, χαμπαζίτη, γκισμοντίνη, χιουλανδίτη, λομοντίτη, μορντενίτη, νατρόλιθου, φιλλιπσίτη και στιλβίτη (Ming & Boettinger, 2001).

Αποθέσεις σε λιμναίο περιβάλλον υψηλής αλατότητας κι αλκαλικότητας

Πρόκειται για κλειστά υδρολογικά συστήματα, τυπικά των ξηρών και ημίξηρων κλιμάτων, στα οποία η εκροή υδάτων είναι περιορισμένη, η ταχύτητα εισροής υδάτων είναι σταθερή κι επαρκής προκειμένου να συντηρείται ισορροπία στο σύστημα, χωρίς όμως να υπερβαίνει την ταχύτητα εξάτμισης (Surdam, 1977; Eugster & Hardie, 1978; Langella *et al.*, 2001). Οι ζεόλιθοι είναι πολύ διαδεδομένοι σε αποθέσεις τέφρας μέσα σε υψηλής αλατότητας και αλκαλικότητας λίμνες. Η αλκαλικότητα σε αυτές τις περιπτώσεις φτάνει τιμές pH 9-10, το οποίο οφείλεται στην διάλυση του ανθρακικού και του όξινου ανθρακικού νατρίου ή/και του βορικού νατρίου (Hay & Sheppard, 2001). Σύμφωνα με τους Surdam & Eugster (1976) και Hay & Sheppard (2001), σε τέτοιες συνθήκες, το ηφαιστειακό γυαλί αντιδρά με τα αλατούχα αλκαλικά διαλύματα, σχηματίζοντας ζεόλιθους όπως ο κλινοπτιλόλιθος, ο φιλλιπσίτης, ο εριονίτης και σε μικρότερη έκταση μπορεί να σχηματιστεί μορντενίτης και χαμπαζίτης. Οι νεοσχηματισμένοι ζεόλιθοι, λόγω της αλληλεπίδρασής τους με τα αλατούχα διαλύματα, μετατρέπονται εκ νέου, δίνοντας ανάλκιμο ή καλιούχο άστριο. Αξίζει να σημειωθεί ότι στο συγκεκριμένο περιβάλλον απόθεσης οι ζώνες εξαλλοίωσης αναπτύσσονται οριζόντια και όχι κατακόρυφα όπως σε άλλες κατηγορίες ζεολιθικών αποθέσεων.

III. Ζεόλιθοι σε περιβάλλοντα χαμηλής θερμοκρασίας, χωρίς διακριτή ζώνωση

Θαλάσσιο περιβάλλον

Πρώτοι οι Murray & Renard (1891) ανέφεραν τη γένεση ζεολιθικών αποθέσεων χαμηλής θερμοκρασίας σε ιζήματα βαθιάς θάλασσας, περιγράφοντας λεπτομερώς τις συνθήκες σχηματισμού τους. Τα συμπεράσματα της έρευνάς τους επιβεβαιώθηκαν κι εμπλουτίστηκαν αργότερα και με νέα δεδομένα από διάφορους ερευνητές (Hay, 1966; Boles, 1977; Hay, 1978; Iijima, 1978; Kastner & Stonecipher, 1978; Stonecipher, 1978; Iijima, 1980; Hay & Sheppard, 2001). Κυρίαρχοι ζεόλιθοι στη συγκεκριμένη κατηγορία είναι οι καλιούχοι, όπως ο κλινοπιτλόλιθος και ο φιλλιπσίτης, ενώ λιγότερο συχνά μπορεί να σχηματιστεί ανάλκιμο, κυρίως σε ιζήματα βασαλτικής σύστασης. Η παρουσία άλλων τύπων ζεόλιθων είναι σπανιότερη και σε μικρότερο βαθμό.

IV. Ζεόλιθοι σε κρατήρες από πρόσκρουση μετεωριτών

Κρατήρες πρόσκρουσης

Σε αυτήν την κατηγορία, κατά την πρόσκρουση ενός μετεωρίτη στην επιφάνεια της μπορεί να σχηματιστούν ζεόλιθοι κι αργιλικά ορυκτά ως δευτερογενή, προερχόμενα από την αντίδραση των πρωτογενών με κυκλοφορούντα ρευστά ή από την εξαλλοίωση του γυαλιού της πρόσκρουσης. Οι διεργασίες είναι ανάλογες των ανοιχτών συστημάτων, που ελέγχονται από την κυκλοφορία υπόγειου νερού (Iijima, 1980; Marentos *et al.*, 2012).

5.2.5. Ιδιότητες κι εφαρμογές των ζεόλιθων

Οι χρήσεις των ζεόλιθων είναι επακόλουθο των ιδιαίτερων φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, αλλά και της περίπλοκης κρυσταλλικής τους δομής. Η ιδιαίτερα αυξημένη ικανότητα ανταλλαγής ιόντων τους καθιστά ιδανικούς όχι μόνο για οικιακή και εμπορική χρήση, αλλά και για τομείς όπως η γεωργία, η κτηνοτροφία, η ιατρική και η κτηνιατρική.

Λόγω της ιδιότητάς τους αυτής, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται σε πληθώρα αγροτικών, εμπορικών και περιβαλλοντικών εφαρμογών, μεταξύ των οποίων ως ρυθμιστές εδαφών και λιπάσματα, για την απορρόφηση της αμμωνίας, των βαρέων μετάλλων, των πυρηνικών και οργανικών αποβλήτων, κ.ά. (Chipera & Apps, 2001). Επιπλέον, η

υψηλή προσροφητική ικανότητα των ζεόλιθων βρίσκει εφαρμογή στην κτηνιατρική, για την αντιμετώπιση των μυκοτοξινών (αφλατοξίνη, φουμονιζίνη, ζεαραλενόνη, ωχρατοξίνη, κ.ά.), οι οποίες είναι ουσίες που παράγονται από ορισμένα είδη μυκήτων όταν αυτοί αναπτύσσονται σε τρόφιμα υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Οι μυκοτοξίνες μολύνουν τρόφιμα και ζωοτροφές κι είναι τοξικές για ανθρώπους και ζώα, ενώ είναι υπεύθυνες για κάποιους τύπους καρκίνου και για προβλήματα στο ήπαρ, στα νεφρά κ.ά. Η προσθήκη φυσικών ζεόλιθων, αργίλου και μπεντονίτη στις ζωοτροφές είναι ένας εύκολος κι οικονομικός τρόπος να προστατευτεί το ζωικό κεφάλαιο και να αποφευχθούν οι ανεπιθύμητες συνέπειες των μυκοτοξινών (Cejka *et al.*, 2010).

Μια άλλη εφαρμογή των ζεόλιθων αφορά την τροποποίησή τους με μαγνητικά οξείδια του σιδήρου με κύριο σκοπό τη χρήση τους ως μαγνητικούς προσροφητές για την απομάκρυνση μεταλλικών ρύπων από τα ύδατα (Oliveira *et al.*, 2004). Αυτό επιτυγχάνεται με δύο τρόπους: είτε με την ανταλλαγή ιόντων που συνεπάγεται την αναγωγή των κατιόντων στη μεταλλική τους κατάσταση, είτε με την τροποποίηση των ζεόλιθων μέσω κολλοειδών σωματιδίων μαγνητίτη (Cejka *et al.*, 2010).

Από το 1950 ακόμα, έγιναν οι πρώτες προσπάθειες να εισαχθούν και κατιόντα σπάνιων γαιών στη δομική μονάδα των ζεόλιθων, με σκοπό να αξιοποιηθούν στον καθαρισμό ραδιενεργών ρευστών που περιέχουν λανθανίδες (π.χ. δημήτριο) ή ακτινίδες (π.χ. θόριο). Επιπλέον, η ανταλλαγή κατιόντων είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί στην προετοιμασία ετερογενών καταλυτών, όπως La-ανταλλάξιμων ζεολιθικών καταλυτών, που παρουσιάζουν βελτιωμένες θερμικές και χημικές ιδιότητες σε σχέση με τις αμιγείς μορφές υδρογόνου (Lee & Rees, 1987; Colella, 1996).

Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται επίσης για την πρόσληψη, αποθήκευση κι αποδέσμευση υδρογόνου, σε συστήματα κλιματισμού, καθώς και σε συσκευές αφύγρανσης (Cejka *et al.*, 2010).

Οι ζεολιθικοί τόφοι είναι πετρώματα που χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη τουλάχιστον ενός είδους φυσικού ζεόλιθου και μπορούν να διαχωριστούν σε υψηλής, μέτριας και χαμηλής ποιότητας ανάλογα με τα ποιοτικά τους χαρακτηριστικά. Οι ζεολιθικοί τόφοι υψηλής ποιότητας τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-χιουλανδίτης) βρίσκουν εφαρμογή σε πολυάριθμες περιβαλλοντικές, βιομηχανικές, αγροτικές και υδατικές εργασίες. Η κυριότερη εφαρμογή τους αφορά τη δέσμευση και απομάκρυνση βακτηρίων,

μυκήτων, αερίων, βαρέων και τοξικών μετάλλων, ραδιονουκλιδίων, οργανικών κι ανόργανων ενώσεων, αλλά και την εξισορρόπηση του pH εδαφών κι υδάτων, ιδιότητες που οφείλονται στην ικανότητα των ζεόλιθων να δεσμεύουν διάφορα στοιχεία και συστατικά στους μικροπόρους της δομής τους (Misaelides *et al.*, 1993, 1995; Misaelides & Godelitsas, 1995; Godelitsas *et al.*, 1996; Filippidis *et al.*, 1996; Φιλιππίδης, κ.ά., 1997; Kantiranis *et al.*, 2004; Filippidis & Kantiranis, 2007; Filippidis *et al.*, 2007, 2008, 2009; Tzamos *et al.*, 2011; Φιλιππίδης, 2016; Filippidis, 2016b). Επιπλέον, ο καθαρισμός αστικών και βιομηχανικών λυμάτων κι αποβλήτων, καθώς κι η παραγωγή άοσμης και συνεκτικής ζεολυματολάσπης η οποία εξασφαλίζει την ασφαλή απόθεση των βιομηχανικών αποβλήτων, επιτυγχάνονται χάρη στη δεσμευτική ικανότητα των ζεόλιθων (Φιλιππίδης, 2009; Filippidis *et al.*, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015). Οι ζεόλιθοι συμβάλλουν επίσης στην εξυγίανση και τον εμπλουτισμό των υδάτων και του αέρα σε οξυγόνο, βελτιώνοντας την ποιότητά τους. Γι' αυτό το λόγο δρουν ως εδαφοβελτιωτικά και χρησιμοποιούνται ευρέως στη γεωργία, την κτηνοτροφία, τις ιχθυοκαλλιέργειες, αλλά και στην τεχνολογία τροφίμων, ως συμπληρώματα διατροφής και βελτιωτικά της ποιότητας και της γεύσης του πόσιμου νερού και των τροφών (Tserveni-Gousi *et al.*, 1997; Filippidis & Kassoli-Fournaraki, 2000; Yannakopoulos *et al.*, 2000; Φιλιππίδης & Καντηράνης, 2005; Filippidis, 2010; Φιλιππίδης, 2015α; Filippidis *et al.*, 2016a; Filippidis, 2016; Kalaitzis *et al.*, 2019).

Οι ζεολιθικοί τόφοι μέτριας και χαμηλής ποιότητας χρησιμοποιούνται κυρίως ως υλικά δόμησης και διακόσμησης. Παρόλο που οι ζεολιθικοί τόφοι εμφανίζουν ασθενέστερες μηχανικές ιδιότητες και μικρότερη αντοχή από άλλα οικοδομικά υλικά, αποτελούν κατάλληλη επιλογή για την κατασκευή κατοικιών κι άλλων κτισμάτων, κυρίως λόγω της ικανότητας τους να διατηρούν ιδανικές θερμοκρασίες εντός των κτιρίων, περιορίζοντας παράλληλα τη δυσοσμία (Φιλιππίδης, 2007; Φιλιππίδης, 2015β).

Οι ζεολιθικοί τόφοι έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στα βόρεια του Ν. Έβρου όχι μόνο ως δομικοί λίθοι, αλλά και ως διακοσμητικά πετρώματα. Σε πολλά από τα χωριά του Έβρου, έχουν αξιοποιηθεί στην κατασκευή στάβλων, κατοικιών, αρδευτικών καναλιών, αναχωμάτων κατά τις πλημμύρες των ποταμών, ως αδρανή και αντλιοσθητικά υλικά στην επίστρωση αγροτικών δρόμων. Η χρήση των ζεολιθοφόρων τόφων ως δομικά υλικά σε κτίρια, εξασφαλίζει ιδανικές θερμοκρασίες για όλες τις εποχές και βελτιώνει την υγιεινή του χώρου, καθώς απομακρύνει τυχόν δυσοσμίες.

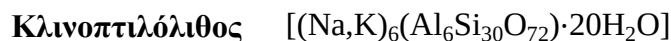
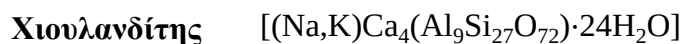
5.2.6. Σειρά κλινοπτιλόλιθου

Το 1890, ο Αμερικανός γεωλόγος Louis Valentine Pirsson, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της έρευνάς του με τις χημικές αναλύσεις του How (1864), κατέληξε στο συμπέρασμα πως το ορυκτό που μελετούσε ήταν κρυσταλλικός μορντενίτης. Αρκετές δεκαετίες αργότερα, ο Schaller (1923, 1932), μελετώντας τις οπτικές ιδιότητές του, του έδωσε την ονομασία «κλινοπτιλόλιθος» και το περιέγραψε ως το δίμορφο του πτιλόλιθου, ενός ινώδους ορυκτού που είχαν περιγράψει οι Cross & Eakins (1886), το οποίο αργότερα αποδείχθηκε ότι ήταν μορντενίτης.

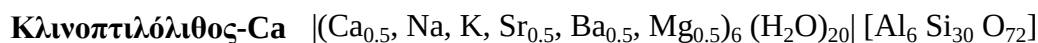
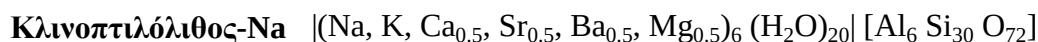
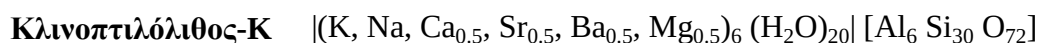
Η σειρά κλινοπτιλόλιθου αποτελεί εδώ και δεκαετίες αντικείμενο διαλόγου στην επιστημονική κοινότητα, αναφορικά με τον διαχωρισμό του από την σειρά χιουλανδίτη (Ames, 1960; Mason & Sand, 1960; Mumpton, 1960; Alietti, 1967, 1972; Boles, 1972; Alietti *et al.*, 1974; Alberti, 1975; Zhao *et al.*, 1998; Bish & Boak, 2001). Σύμφωνα με τους κανόνες που όρισαν οι Coombs *et al.* (1997) σχετικά με την ονοματολογία των ζεολιθικών σειρών, οι ζεόλιθοι δεν μπορεί να διαχωρίζονται μόνο βάσει του λόγου Si:Al στην κυψελίδα. Εξαίρεση όμως αυτού του κανόνα αποτελεί η περίπτωση του χιουλανδίτη και του κλινοπτιλόλιθου, καθώς παρουσιάζουν την ίδια δομή αλλά διαφορετικό λόγο Si:Al, με αντίστοιχους λόγους $\text{Si:Al} < 4,0$ και $\text{Si:Al} \geq 4,0$, και γι' αυτό θεωρούνται διαφορετικές σειρές ζεόλιθων. Παρόλο που ο λόγος Si:Al αποτέλεσε την αφορμή για τον διαχωρισμό των δύο σειρών, σύμφωνα με τους Baerlocher *et al.* (2001, 2007) της Επιτροπής Δομής (Structure Commission) της Διεθνούς Ομοσπονδίας Ζεόλιθων (International Zeolite Association, IZA), ο χιουλανδίτης και ο κλινοπτιλόλιθος, μοιράζονται τον ίδιο τύπο δομικής μονάδας, ο οποίος περιγράφεται ως τύπος HEU, από τα τρία πρώτα γράμματα της αγγλικής ονομασίας του χιουλανδίτη, heulandite. Με αφορμή την απόφαση της IZA να εξισώσει δομικά τα συγκεκριμένα ορυκτά, οι Bish & Boak (2001), επανέφεραν το θέμα της ονοματολογίας των δύο σειρών, τονίζοντας ότι οι διαφορές τους δεν εντοπίζονται μόνο στη δομική μονάδα του λόγου Si:Al, αλλά και σε ποικίλες γεωχημικές και φυσικοχημικές ιδιότητες, εγείροντας ερωτήματα σχετικά με την ορθότητα της ταξινόμησης.

Οι Kantiranis *et al.* (2006) στην μελέτη τους σχετικά με την θερμική διάκριση ορυκτών φάσεων τύπου HEU στους ζεολιθοφόρους ηφαιστειοϊζηματογενείς σχηματισμούς του Ελλαδικού χώρου, επικεντρώθηκαν στην εξαγωγή συμπερασμάτων, στηριζόμενοι σε συνδυασμένα δεδομένα που ελήφθησαν από τη μέθοδο

περιθλασιμετρίας ακτίνων-X, από μικροανάλυσεις μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, και από θερμικές αναλύσεις. Από τα ευρήματα και τη σύγκριση των αναλύσεων ταξινόμησαν τους ελληνικούς φυσικούς HEU-τύπου ζεόλιθους λαμβάνοντας ως ακραία μέλη τα παρακάτω:



Σύμφωνα με πρόσφατες δημοσιεύσεις μελών της επιτροπής της IZA (Colella & Wise, 2014), οι σειρές χιουλανδίτη και κλινοπτιλόλιθου εξακολουθούν να θεωρούνται ξεχωριστές σειρές ζεόλιθων που όμως χαρακτηρίζονται από την ίδια δομική μονάδα HEU, κι επιπροσθέτως αναφέρονται οι εξής χημικοί τύποι των μελών της σειράς:



Η παρουσία ζεόλιθων στα ηφαστειοϊζηματογενή πετρώματα των Πετρωτών Έβρου διαπιστώθηκε αρχικά μέσω του πολωτικού μικροσκοπίου και κατόπιν επιβεβαιώθηκε μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και της μεθόδου περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X. Στη συντριπτική τους πλειοψηφία οι ζεόλιθοι της παρούσας εργασίας αντιπροσωπεύονται από τον κλινοπτιλόλιθο, ενώ μόνο τοπικά και σε μικρά ποσοστά εμφανίζεται και μορντενίτης. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.1.1, οι ζεολιθοφόρες αποθέσεις που μελετώνται στην παρούσα εργασία περιέχουν 6-38 % κ.β. κλινοπτιλόλιθο, με την ελάχιστη τιμή να εντοπίζεται στην περιοχή Σύνορα Ι (EVR71) και τη μέγιστη στη περιοχή Σύνορα ΙΙ (EVR76).

Με εξαίρεση το δείγμα ρυόλιθου (EVR59), κλινοπτιλόλιθος εντοπίστηκε σε όλα τα υπόλοιπα δείγματα, ως προϊόν αλλοίωσης του ηφαιστειακού γυαλιού. Οι εικόνες που παρουσιάζουν τα δείγματα στο πολωτικό μικροσκόπιο εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το εάν έχουν υποστεί συγκόλληση. Στις περιπτώσεις των συγκολλημένων τόφφων (EVR14 και EVR74), τα όρια των υαλωδών θραυσμάτων είναι πλέον ασαφή και παρουσιάζουν έντονη σύμπτυξη, με αποτέλεσμα να θυμίζουν «ρευστική υφή» (Εικόνα 5.2.6.1). Σε τέτοια δείγματα η παρουσία υαλώδων θραυσμάτων που έχουν μετατραπεί σε κλινοπτιλόλιθο είναι σπάνια λόγω της εκτεταμένης σύμπτυξης (Εικόνας 5.2.6.2 και

5.2.6.3). Ο κλινοπτιλόλιθος βρίσκεται συνήθως διάσπαρτος με τη μορφή μικροκρυστάλλων μέσα στην αφαντική μάζα, ή/και με τη μορφή πινακοειδών κρυστάλλων σε φλεβοειδείς διεισδύσεις, μαζί με καλιούχο άστριο και πολύμορφα του SiO_2 (Εικόνα 5.2.6.4). Σε δείγματα μη συγκολλημένων (EVR49) ή μερικώς συγκολλημένων τόφφων (EVR64), εμφανίζει συνήθως χαρακτηριστικές εικόνες ψευδομόρφωσης, οι οποίες είναι αποτέλεσμα της αφυάλωσης των υαλωδών θραυσμάτων (Εικόνες 5.2.6.5 και 5.2.6.6). Ανάλογα με τις συνθήκες κρυστάλλωσης, είναι πιθανό να σχηματίζει άχρωμα έως ρόδινα συσσωματώματα, στα οποία πολλές φορές αναπτύσσονται και σφαιρόλιθοι (Εικόνες 5.2.6.7 έως 5.2.6.12).

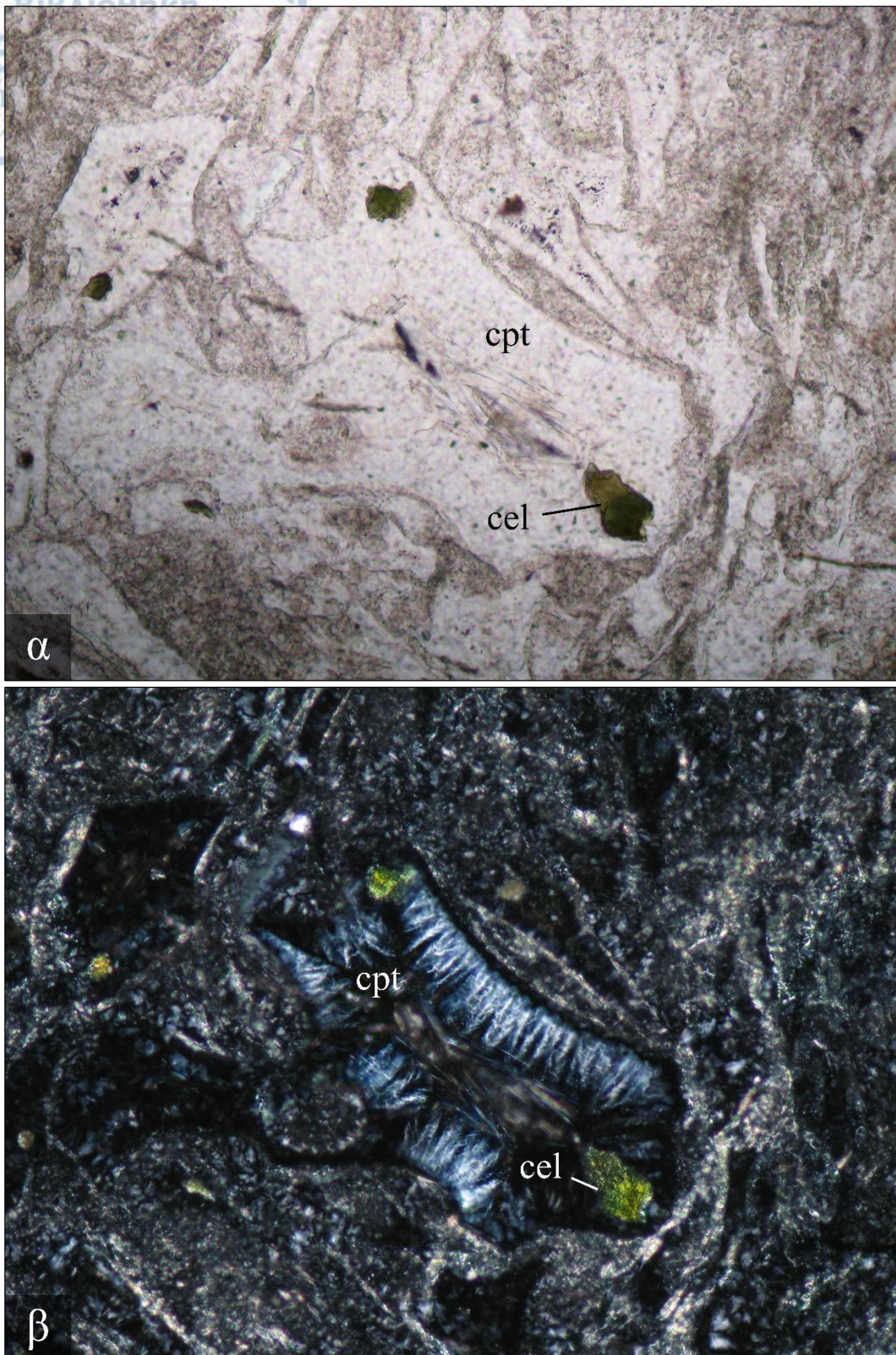
Στην περίπτωση της ψευδομόρφωσης κατά την αφυάλωση, παρατηρούνται δύο φάσεις κρυστάλλωσης. Αρχικά κρυσταλλώνονται τα λεπτομερή αργιλικά ορυκτά (συσσωματώματα σελαδονίτη-φεγγίτη) διάσπαρτα πάνω στην επιφάνεια των υαλωδών θραυσμάτων, ή περιμετρικά αυτών, δημιουργώντας τριχοειδή περιγράμματα. Στη συνέχεια, όσο προχωράει η αφυάλωση της υαλώδους μάζας των τόφφων, δημιουργούνται ζώνες ανάπτυξης των ζεόλιθων. Σε προχωρημένα στάδια ζεολιθοποίησης, στο εσωτερικό του θραύσματος δημιουργείται ένα κενό, στο οποίο προβάλλονται οι ιδιόμορφοι κρύσταλλοι κλινοπτιλόλιθου (Εικόνες 5.2.6.6 και 5.2.6.13).

Κατά την παρατήρηση στο πολωτικό μικροσκόπιο ο κλινοπτιλόλιθος, μόνο με πολωτή, εμφανίζει μέτριο προς υψηλό ανάγλυφο και είναι από άχρωμος έως ρόδινος. Με πολωτή κι αναλυτή διακρίνονται γκριζα και καφέ χρώματα πόλωσης 1^{ης} τάξης. Οι διαστάσεις των σφαιρολιθικών συσσωματωμάτων, αλλά και των κρυστάλλων κλινοπτιλόλιθου ποικίλλουν, ανάλογα με τη φάση και την εξέλιξη της ζεολιθοποίησης.

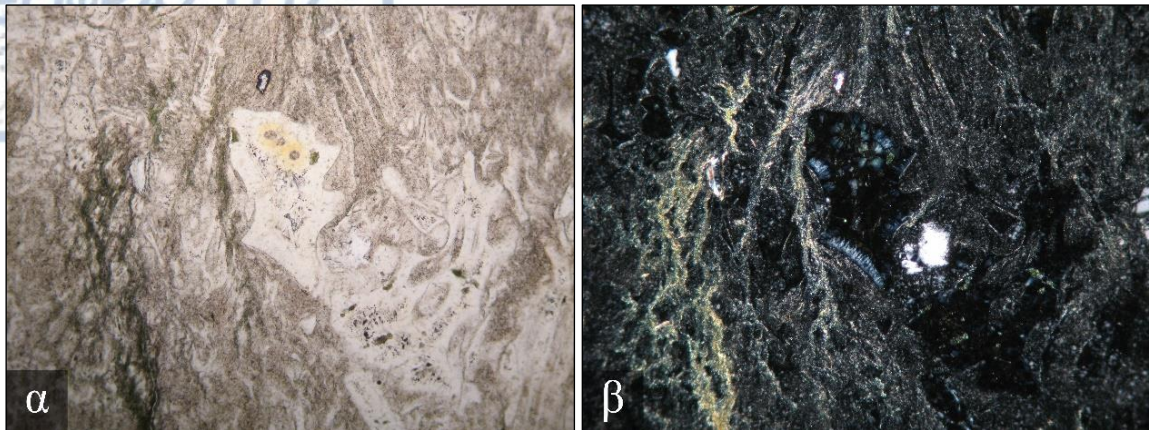
Από τις μικροναλύσεις στον κλινοπτιλόλιθο (Πίνακας 5.2.6.1) προκύπτει ότι η μέση περιεκτικότητα σε SiO_2 είναι 67,62% κ.β. και σε Al_2O_3 11,36% κ.β., ενώ από τα υπόλοιπα στοιχεία ενδιαφέρον παρουσιάζει το SrO , το οποίο παρόλο που σε γενικές γραμμές δεν ξεπερνά το 2% κ.β., στο δείγμα EVR72, εντοπίστηκε τοπικά να φτάνει το 5,10% κ.β. Τα CaO , Na_2O και K_2O δεν παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις, με μέσες τιμές 2,42% κ.β., 1,11% κ.β. και 3,49% κ.β., αντίστοιχα. Το CaO παρουσιάζει σχετικά υψηλές τιμές στις περιοχές Σκαφίδα (EVR49), Σύνορα I (EVR72) κι Αλαχόπετρα (EVR74), με μέγιστη τιμή στη θέση Σύνορα I (EVR72), με 4,63% κ.β. Οι μέγιστες τιμές σε Na_2O και K_2O είναι 4,43 (EVR64, Μαύρη Πέτρα) και 7,37 % κ.β. (EVR72, Σύνορα I), αντίστοιχα.



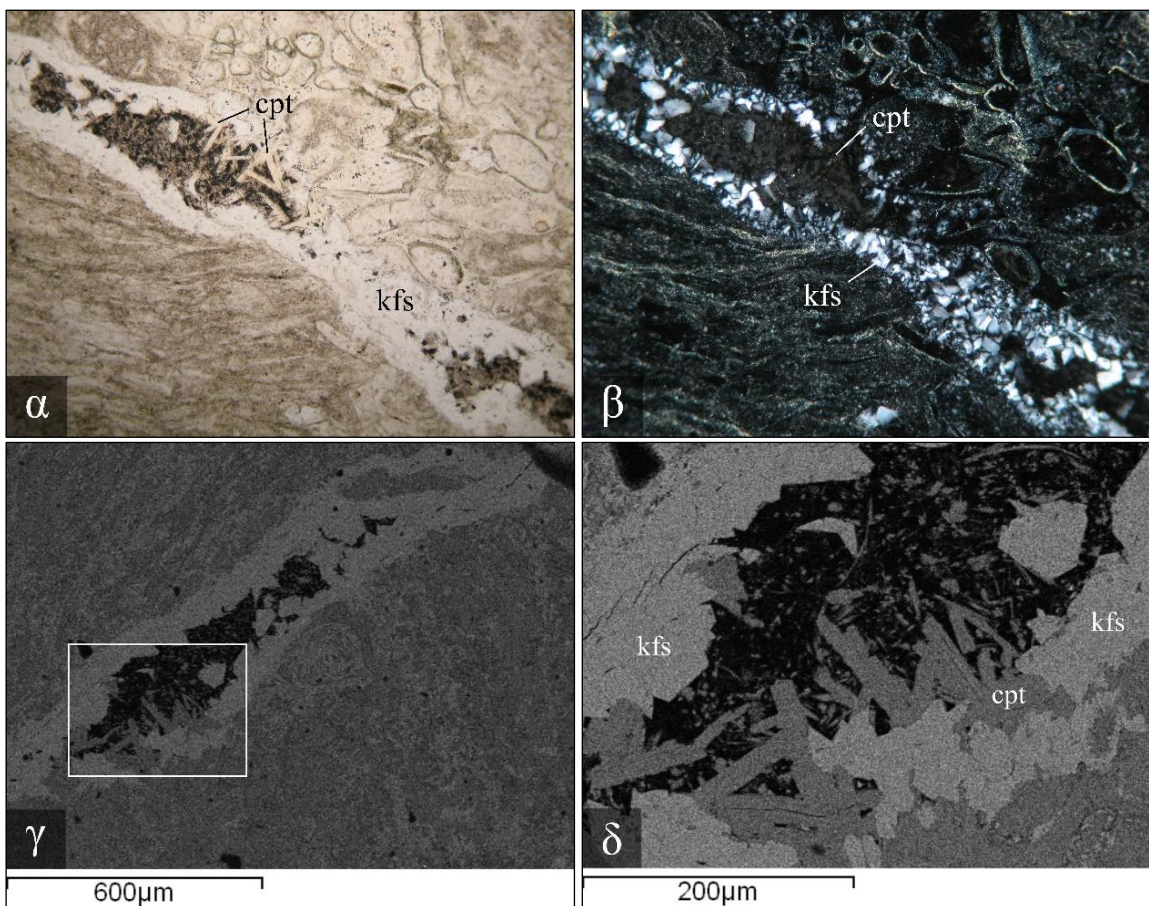
Εικόνα 5.2.6.1. Μικροφωτογραφίες συγκολλημένου τόφου, με πολωτή (α) και με πολωτή κι αναλυτή (β). Τα υαλώδη θραύσματα έχουν συμπυκωθεί πλήρως και δίνουν πλέον την εικόνα «ρευστικής υφής» (EVR14, Παλαιοκκλήσι).



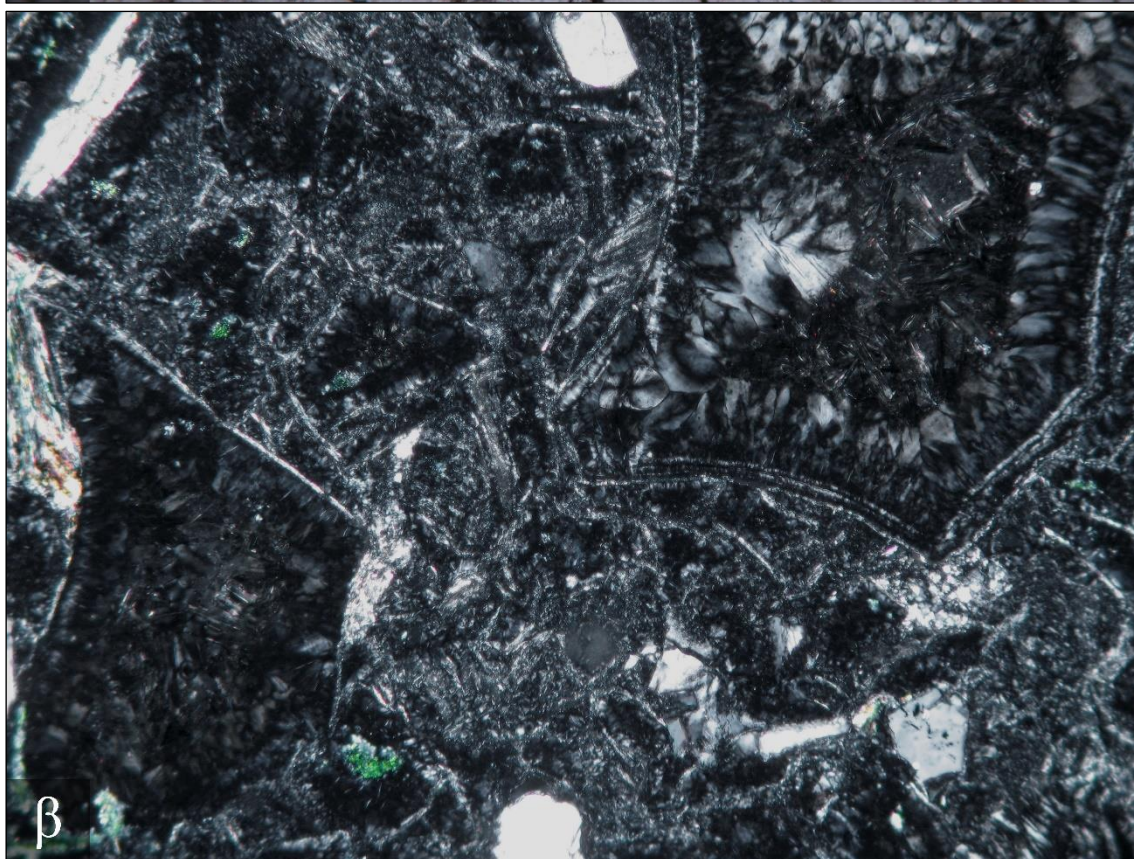
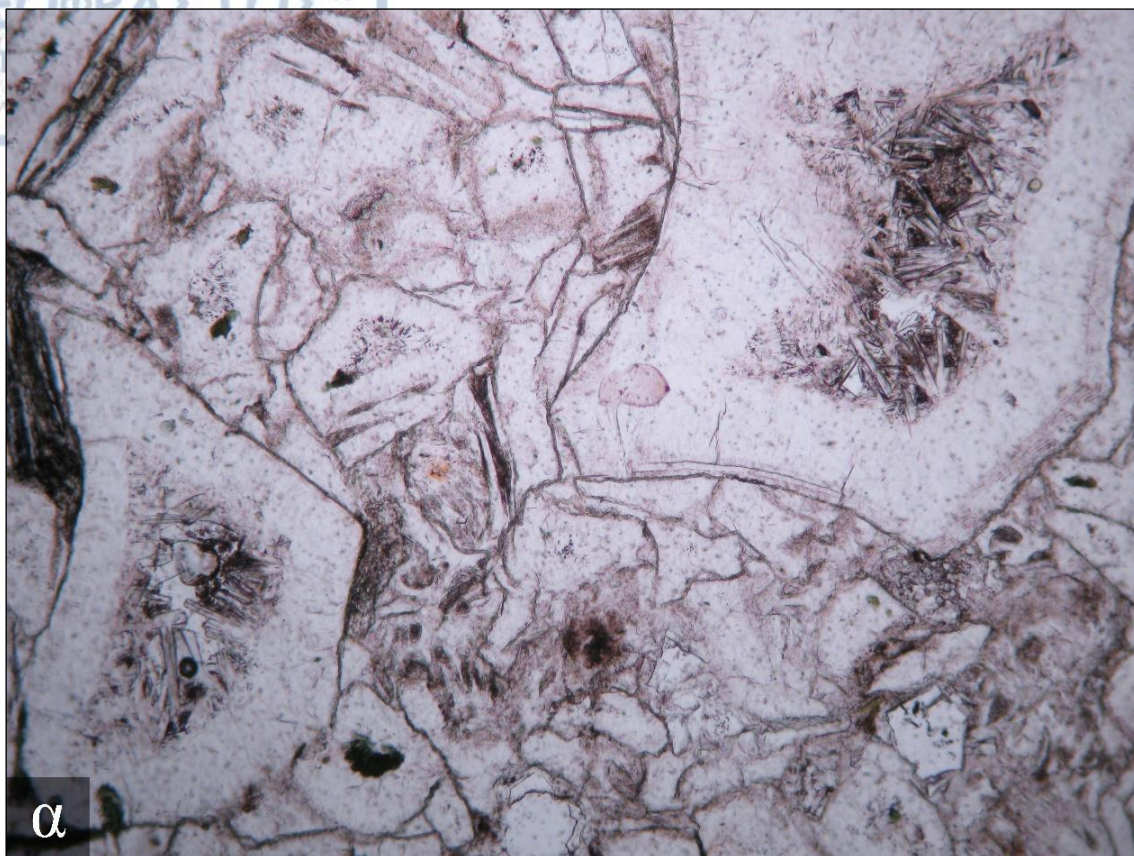
Εικόνα 5.2.6.2. Μικροφωτογραφίες συγκολλημένου τόφφου, στη μάζα του οποίου διακρίνεται υαλώδες θραύσμα που έχει μετατραπεί σε κλινοπτιλόλιθο (cpt), με πολωτή (α) και με πολωτή κι αναλυτή (β). Στην επιφάνειά του διακρίνονται συσσωματώματα σελαδονίτη (cel) (EVR14, Παλαιοκκλήσι).



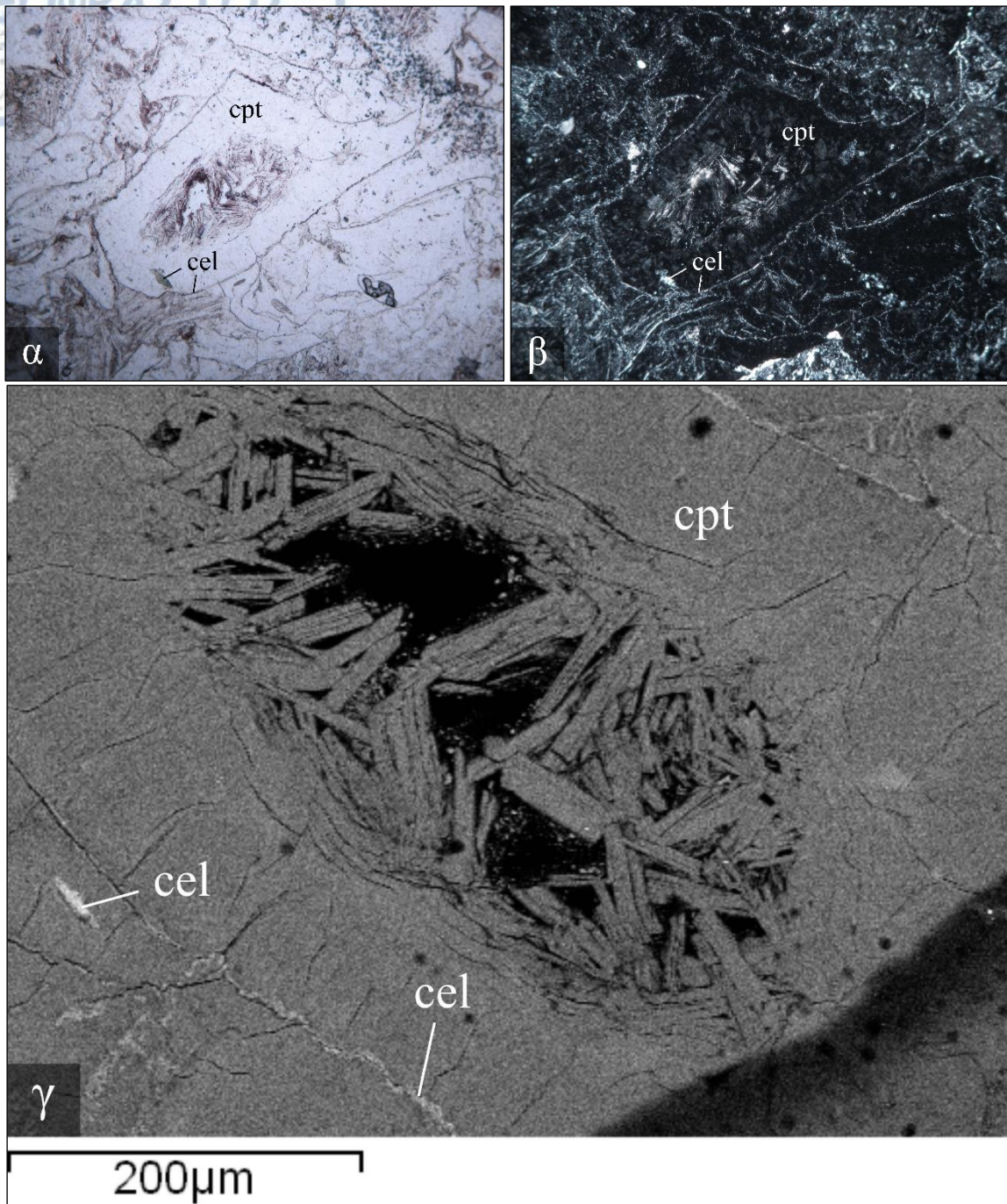
Εικόνα 5.2.6.3. Μικροφωτογραφίες συγκολλημένου τόφου, στη μάζα του οποίου διακρίνεται ένα ζεολιθοποιημένο υαλώδες θραύσμα, με πολωτή (α) και με πολωτή κι αναλυτή (β). (EVR14, Παλαιοκκλήσι)



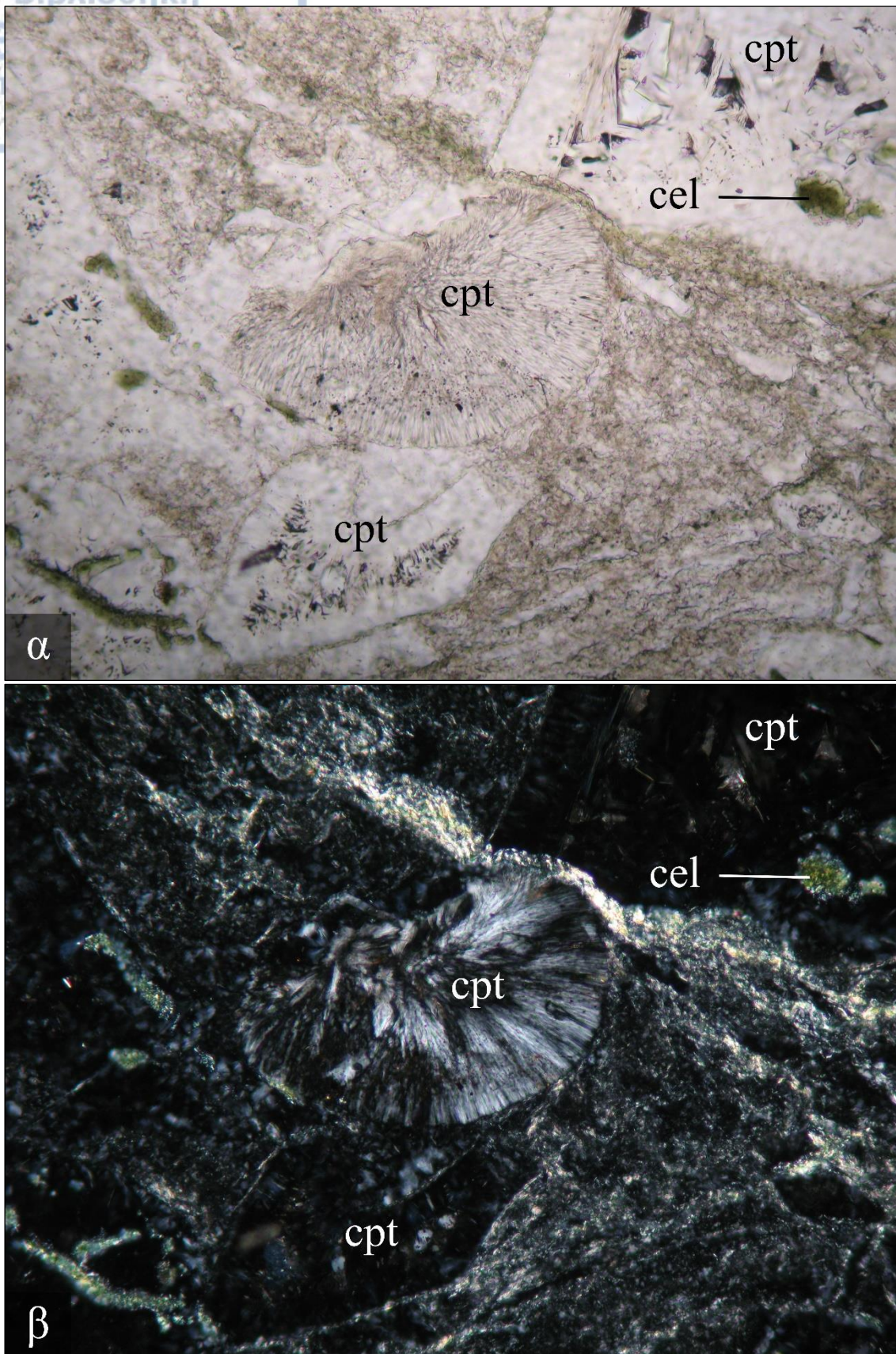
Εικόνα 5.2.6.4. Μικροφωτογραφίες φλεβοειδών κοιλοτήτων μέσα στην αφανιτική μάζα των τόφων, με πολωτή (α), πολωτή κι αναλυτή (β), και στο SEM (γ και δ). Διακρίνονται οι πινακοειδείς κρύσταλλοι κλινοπτιλόλιθου (cpt), οι οποίοι αναπτύσσονται στο εσωτερικό της κοιλότητας και συνοδεύονται από καλιούχο άστρο (kfs) (EVR14, Παλαιοκκλήσι).



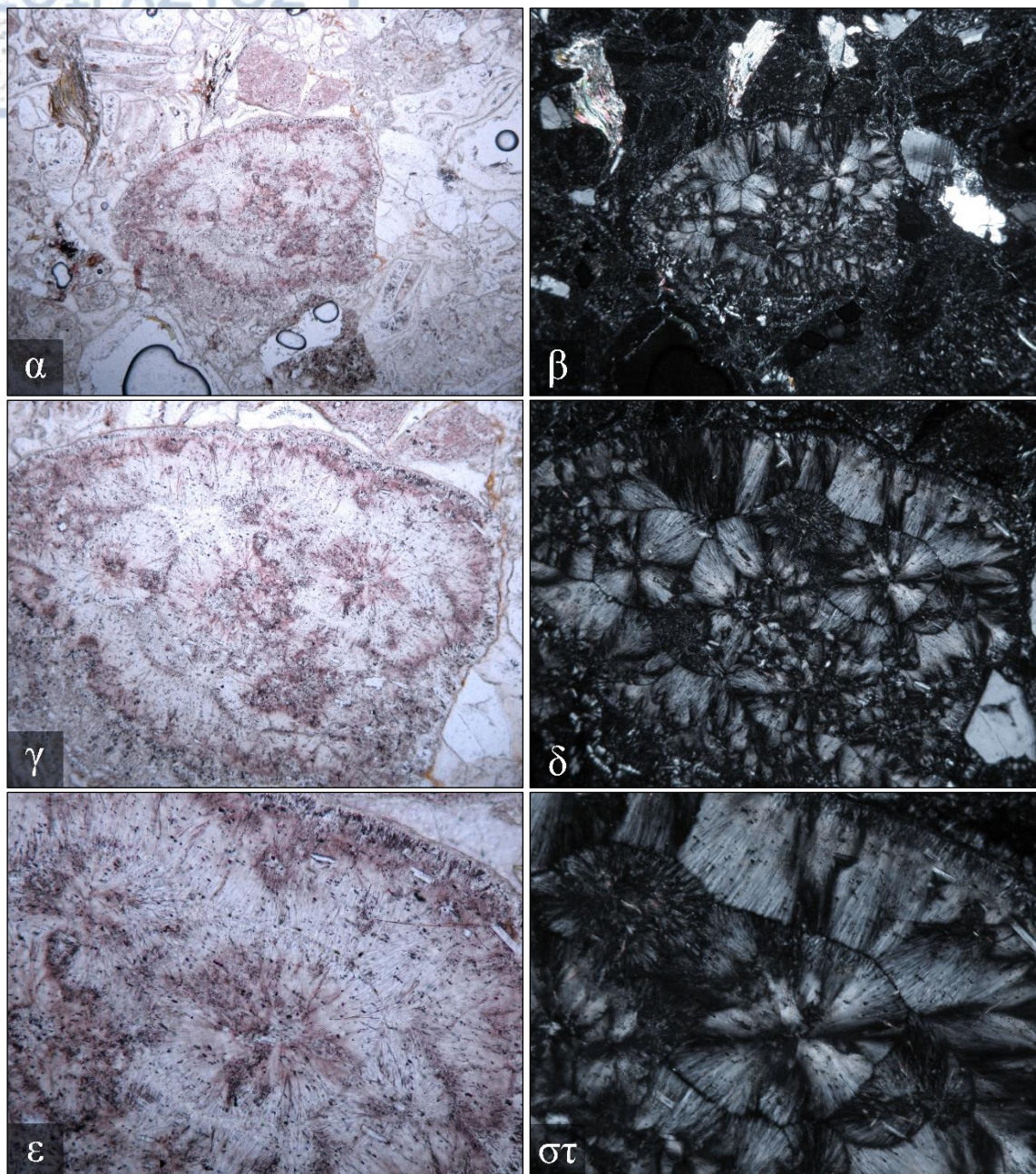
Εικόνα 5.2.6.5. Μικροφωτογραφίες μη-συγκολλημένου τόφφου, στον οποίο τα όρια των υαλωδών κρυστάλλων που έχουν μετατραπεί πλήρως σε κλινοπιλόλιθο παραμένουν σαφή, με πολωτή (α) και με πολωτή κι αναλυτή (β). (EVR49, Σκαφίδα).



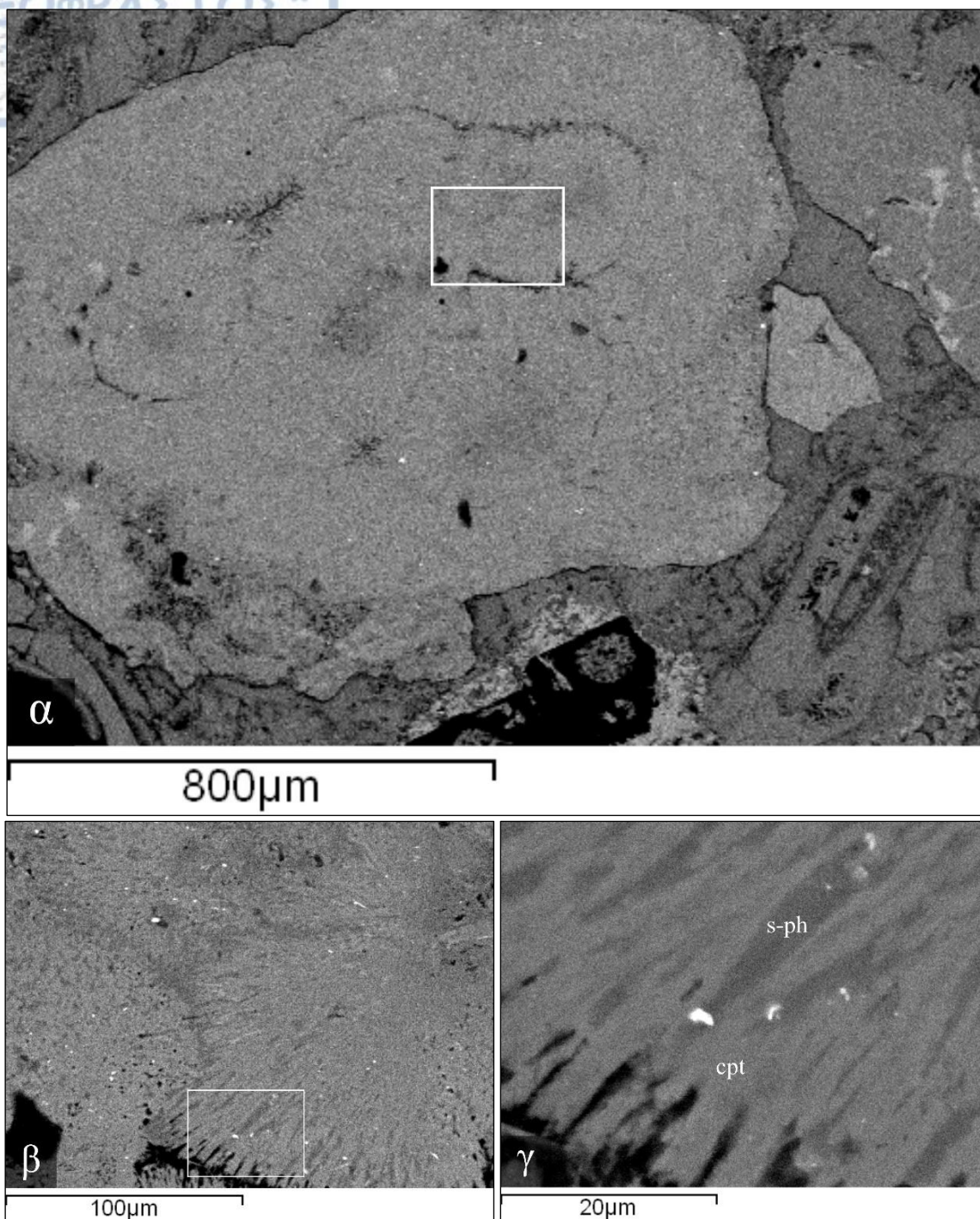
Εικόνα 5.2.6.6. Χαρακτηριστική εικόνα ψευδομόρφωσης υαλώδους θραύσματος σε κλινοπιλόλιθο (cpt), με πολωτή (α), πολωτή κι αναλυτή (β), και στο SEM (γ). Διακρίνονται οι διάφορες ζώνες ανάπτυξης των κρυστάλλων κλινοπιλόλιθου (cpt) και το λεπτομερές περίγραμμα σελαδοονίτη (cel) (EVR49, Σκαφίδα).



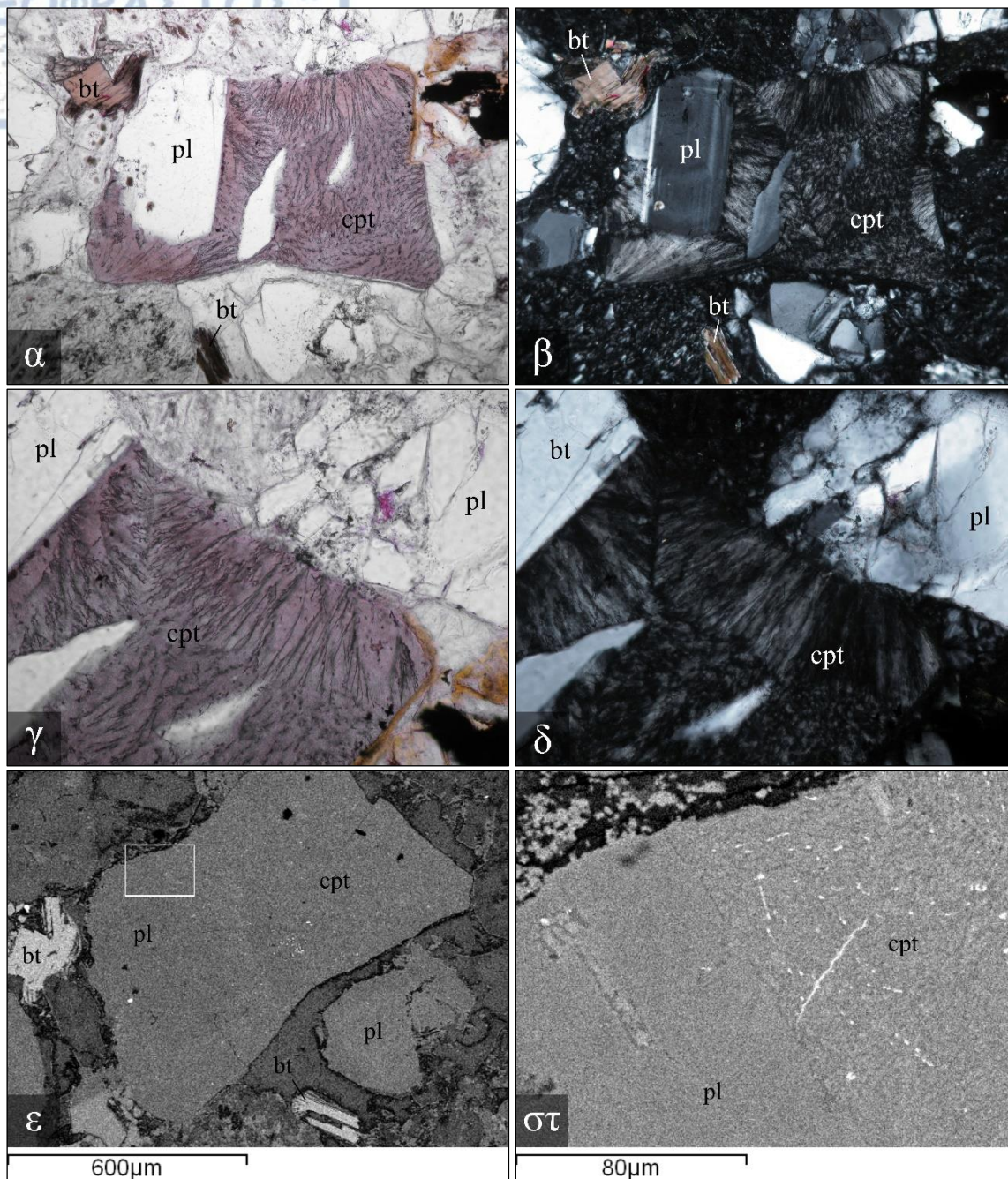
Εικόνα 5.2.6.7. Συγκεντρικοί κρύσταλλοι κλινοπτιλόλιθου (cpt), που εμφανίζονται με τη μορφή σφαιρόλιθου μετά την αφυάλωση του ηφαιστειακού γυαλιού των τόφων, με πολωτή (α), πολωτή κι αναλυτή (β), και στο SEM (γ). Διακρίνονται συσσωματώματα σελαδονίτη (cel) (EVR14, Παλαιοκκλήσι).



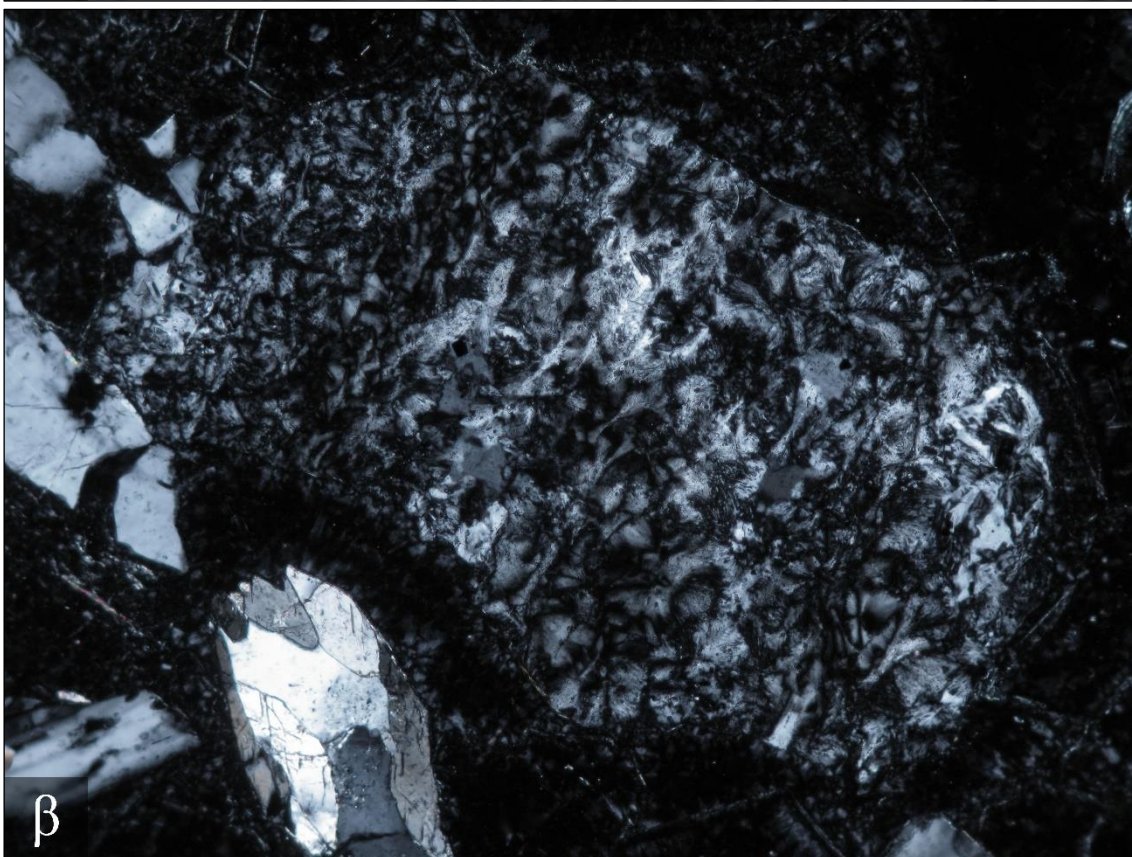
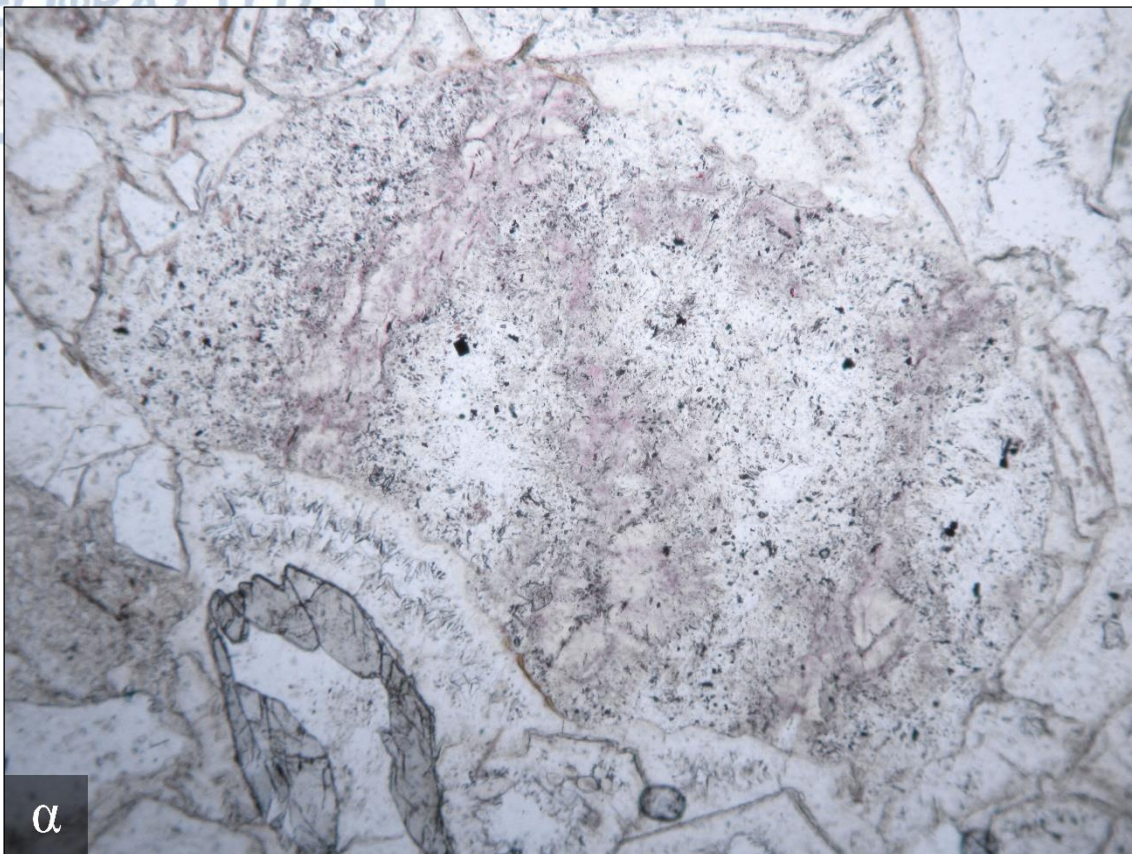
Εικόνα 5.2.6.8. Μικροφωτογραφίες συσσωματώματος που αποτελείται από συγκεντρικής ανάπτυξης κρυστάλλους κλινοπιτλόλιθου και πολύμορφα του διοξειδίου του πυριτίου, με πολωτή (α, γ και ε) και με πολωτή κι αναλυτή (β, δ και στ) (EVR64, Μαύρη Πέτρα).



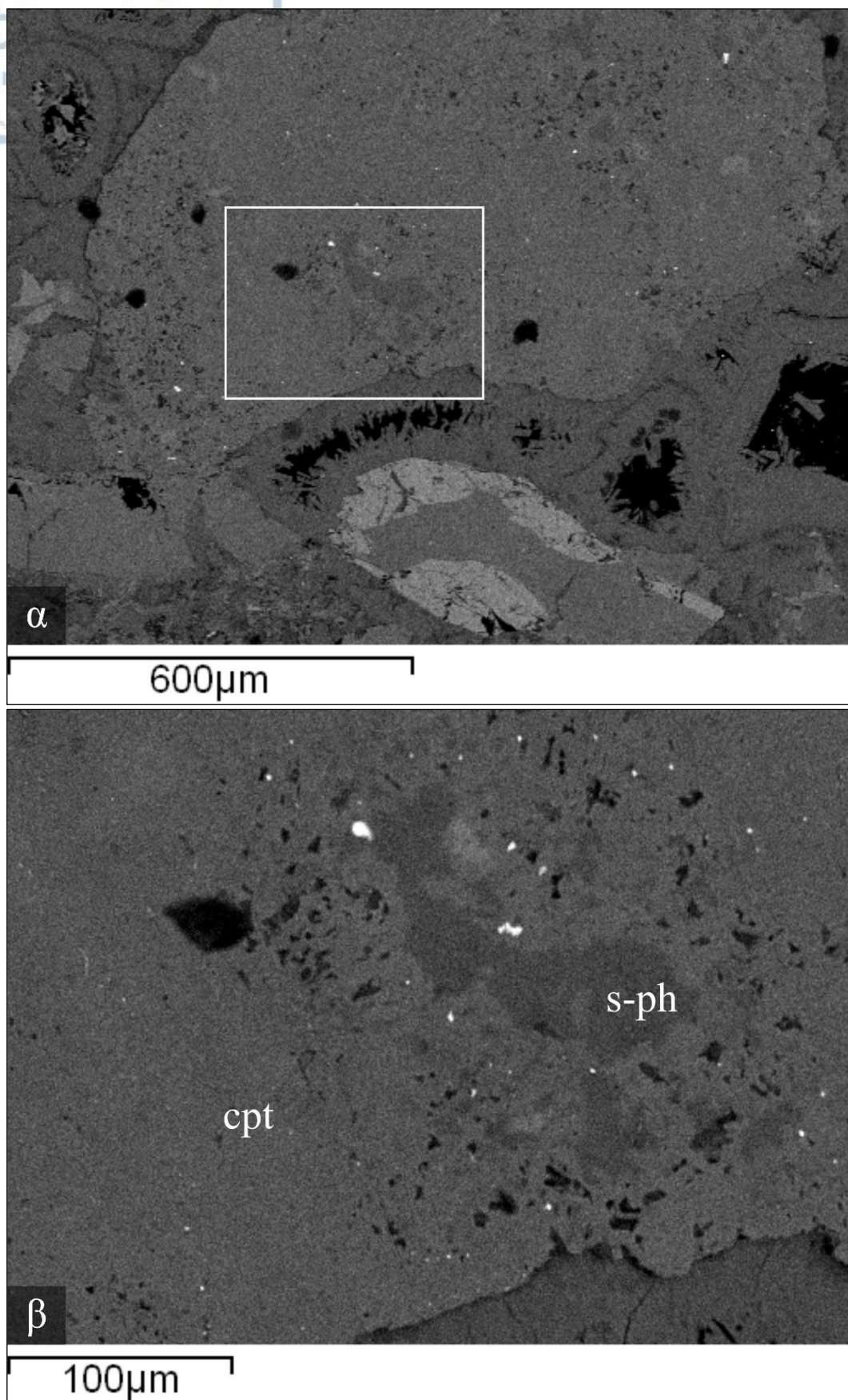
Εικόνα 5.2.6.9. Μικροφωτογραφίες SEM του συσσωματώματος της Εικόνας 5.2.6.8, που αποτελείται από συγκεντρικής ανάπτυξης κρυστάλλους κλινοπιλόλιθου (cpt) και πολύμορφα του διοξειδίου του πυριτίου (s-ph) (EVR64, Μάυρη Πέτρα).



Εικόνα 5.2.6.10. Μικροφωτογραφίες συγκεντρικών κρυστάλλων κλινοπτιλόλιθου (cpt) ρόδινου χρώματος, με πολωτή (α και γ), με πολωτή κι αναλυτή (β και δ), και στο SEM (ε και στ). Διακρίνεται πλαγιόκλαστο (pl) μέσα στο ρόδινο συσσωμάτωμα (EVR72, Σύνορα Ι).



Εικόνα 5.2.6.11. Μικροφωτογραφίες συσσωματώματος κλινοπιλόλιθου με πολύμορφα διοξειδίου του πυριτίου, με πολωτή (α) και με πολωτή κι αναλυτή (β). Περιμετρικά διακρίνονται θραύσματα γυαλιού που μετατράπηκαν σε κλινοπιλόλιθο (EVR64, Μαύρη Πέτρα).



Εικόνα 5.2.6.12. Μικροφωτογραφίες SEM της Εικόνας 5.2.6.11, του συσσωματώματος κλινο-πιτλόλιθου (cpt) με πολύμορφα διοξειδίου του πυριτίου (s-ph) (EVR64, Μαύρη Πέτρα).

Πίνακας 5.2.6.1. Χημικές μικροανάλυσεις κλινοπιττόλιθου (% κ.β) από αντιπροσωπευτικά δείγματα των πετρωμάτων της ευρύτερης περιοχής των Πετρωτών του Ν. Έβρου.
Η κατανομή ιόντων έγινε με βάση 72 άτομα οξυγόνου.

Δείγμα	EVR 14							EVR 49												
	CPT-1				CPT-2			CPT-3				CPT-4				CPT-5	CPT-6			CPT-7
	1	2	3	4	1	2	3	1	2	3	4	1	2	3	4	1	1	2	3	1
SiO ₂	68,51	67,13	68,35	68,04	67,23	67,89	68,87	64,22	64,82	66,01	65,40	65,77	65,40	66,29	67,73	67,79	67,58	68,30	68,70	69,16
TiO ₂	0,19	0,23	-	-	0,07	-	-	0,00	0,00	0,17	0,33	0,33	0,15	0,00	0,11	0,00	0,07	0,00	0,00	0,39
Al ₂ O ₃	11,62	11,55	11,07	11,68	11,36	11,23	11,64	10,98	11,05	11,12	11,01	10,98	10,98	11,41	10,76	12,58	11,35	11,65	11,75	10,72
FeO	0,47	0,20	-	3,83	-	-	0,21	0,60	0,36	0,89	0,67	0,32	-	0,34	0,01	0,16	-	0,00	0,06	1,70
MnO	0,27	-	0,20	0,00	0,28	0,67	-	-	-	0,08	0,12	0,17	-	-	0,23	-	-	0,14	0,00	0,11
MgO	0,34	0,82	0,67	0,11	0,29	1,12	0,60	-	0,53	-	0,43	0,09	-	0,06	0,58	0,78	0,56	0,62	1,31	0,50
BaO	-	-	-	-	-	0,13	0,17	0,25	0,87	-	-	0,44	0,32	0,45	-	-	0,28	1,21	0,08	0,00
SrO	-	0,33	-	-	-	1,00	-	0,56	0,37	-	-	0,48	0,51	0,69	0,32	-	-	-	-	-
CaO	2,26	2,84	3,61	-	3,54	2,94	2,96	1,77	1,35	0,75	0,59	0,35	0,71	0,70	3,31	4,26	2,86	4,07	4,20	3,00
Na ₂ O	0,39	1,16	1,10	0,18	1,84	0,59	1,05	1,65	1,36	2,82	2,42	1,04	3,75	2,98	0,06	0,52	0,00	0,11	0,00	0,70
K ₂ O	3,08	2,88	2,16	2,72	2,16	2,02	2,62	5,08	5,11	4,46	4,58	7,35	7,06	4,68	2,35	2,78	2,66	2,33	2,59	3,44
Σύνολο	87,13	87,14	87,16	86,55	86,78	87,59	88,12	85,11	85,82	86,28	85,55	87,32	88,87	87,60	85,46	88,86	85,36	88,42	88,69	89,72

Κατανομή ιόντων με βάση 72 O

Si	30,13	29,72	30,05	30,24	29,83	29,89	29,99	29,73	29,76	29,87	29,81	29,87	29,48	29,77	30,29	29,41	30,22	29,87	29,73	29,96
Ti	0,06	0,08	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,11	0,11	0,05	0,00	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00	0,13
Al	6,02	6,02	5,74	6,12	5,94	5,83	5,98	5,99	5,98	5,93	5,92	5,88	5,83	6,04	5,67	6,43	5,98	6,00	5,99	5,47
Fe ²⁺	0,17	0,07	0,00	1,42	0,00	0,00	0,08	0,23	0,14	0,34	0,26	0,12	0,00	0,13	0,00	0,06	0,00	0,00	0,02	0,61
Mn	0,10	0,00	0,08	0,00	0,11	0,25	0,00	0,00	0,00	0,03	0,05	0,06	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,05	0,00	0,04
Mg	0,22	0,54	0,44	0,07	0,19	0,74	0,39	0,00	0,36	0,00	0,29	0,06	0,00	0,04	0,39	0,50	0,38	0,40	0,85	0,32
Ba	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	0,05	0,16	0,00	0,00	0,08	0,06	0,08	0,00	0,00	0,05	0,21	0,01	0,00
Sr	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,26	0,00	0,15	0,10	0,00	0,00	0,13	0,13	0,18	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	1,06	1,35	1,70	0,00	1,68	1,39	1,38	0,88	0,66	0,36	0,29	0,17	0,34	0,34	1,59	1,98	1,37	1,90	1,95	1,39
Na	0,33	1,00	0,94	0,15	1,59	0,51	0,88	1,48	1,21	2,47	2,14	0,92	3,28	2,59	0,05	0,44	0,00	0,09	0,00	0,59
K	1,73	1,63	1,21	1,54	1,22	1,13	1,46	3,00	2,99	2,57	2,66	4,26	4,06	2,68	1,34	1,54	1,52	1,30	1,43	1,90
Z	36,15	35,75	35,79	36,36	35,77	35,72	35,97	35,72	35,73	35,80	35,72	35,75	35,31	35,81	35,96	35,85	36,20	35,87	35,73	35,43
Si/Al	5,00	4,93	5,24	4,94	5,02	5,13	5,02	4,96	4,98	5,03	5,04	5,08	5,06	4,93	5,34	4,57	5,05	4,97	4,96	5,47

Πίνακας 5.2.6.1. (συνέχεια)

Δείγμα	EVR 49																				
	CPT-7			CPT-8						CPT-9						CPT-10		CPT-11			
	2	3	4	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	1	2	3	4
SiO ₂	68,84	67,08	65,16	68,64	69,11	68,52	66,09	67,32	67,47	67,57	67,20	67,35	68,70	68,93	69,31	68,75	69,89	68,25	69,01	70,06	69,56
TiO ₂	0,02	0,48	0,51	0,09	0,00	0,08	-	-	-	0,21	-	0,09	-	0,23	0,17	0,42	0,46	-	0,37	0,05	0,08
Al ₂ O ₃	11,61	11,47	9,82	11,35	11,92	11,57	11,26	10,14	11,27	11,25	11,46	11,36	11,63	11,60	11,65	11,22	11,62	11,58	11,82	11,90	11,79
FeO	0,00	0,00	6,29	0,59	0,19	1,11	2,10	2,12	0,89	-	-	0,10	-	0,10	0,22	0,28	0,15	0,10	-	-	0,19
MnO	0,00	0,00	0,26	0,09	-	-	0,08	0,36	0,10	0,12	-	0,02	0,11	-	0,10	0,25	-	-	0,02	0,09	-
MgO	0,40	1,12	0,82	1,19	0,71	1,05	0,34	1,65	1,03	0,34	0,34	0,50	0,54	0,78	0,82	1,13	0,53	0,81	0,88	0,95	0,62
BaO	0,51	0,00	0,00	-	-	0,08	0,30	0,17	-	0,73	0,35	0,40	0,76	-	-	-	-	-	0,09	-	-
SrO	-	-	-	0,58	-	-	0,50	1,12	0,67	0,02	-	0,69	-	-	-	-	0,31	1,55	0,30	0,18	-
CaO	3,63	3,27	0,34	2,76	3,37	2,68	0,32	1,43	2,92	3,97	4,40	4,01	3,25	4,24	3,69	4,30	3,62	4,35	4,04	3,42	3,76
Na ₂ O	0,34	0,00	0,37	0,37	0,07	0,56	0,36	0,02	0,21	0,20	0,42	0,28	0,44	0,68	-	-	0,25	-	0,45	0,16	0,14
K ₂ O	3,32	3,13	3,54	2,97	2,57	2,66	5,46	3,62	2,14	2,86	2,58	2,46	2,35	2,09	2,41	3,05	2,30	2,59	2,38	2,35	3,01
Σύνολο	88,66	86,56	87,10	88,62	87,94	88,30	86,82	87,95	86,70	87,27	86,75	87,25	87,78	88,66	88,37	89,40	89,13	89,23	89,37	89,16	89,15

Κατανομή ιόντων με βάση 72 O

Si	29,97	29,75	29,67	29,89	30,01	29,86	29,93	29,98	29,93	29,93	29,85	29,85	30,06	29,81	29,98	29,70	30,01	29,70	29,70	30,00	29,94
Ti	0,01	0,16	0,17	0,03	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,03	0,00	0,07	0,05	0,14	0,15	0,00	0,12	0,02	0,03
Al	5,96	6,00	5,27	5,83	6,10	5,94	6,01	5,32	5,89	5,88	6,00	5,94	6,00	5,91	5,94	5,71	5,88	5,94	6,00	6,00	5,98
Fe ²⁺	0,00	0,00	2,39	0,22	0,07	0,40	0,79	0,79	0,33	0,00	0,00	0,04	0,00	0,04	0,08	0,10	0,05	0,04	0,00	0,00	0,07
Mn	0,00	0,00	0,10	0,03	0,00	0,00	0,03	0,13	0,04	0,05	0,00	0,01	0,04	0,00	0,04	0,09	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00
Mg	0,26	0,74	0,56	0,77	0,46	0,68	0,23	1,10	0,68	0,22	0,22	0,33	0,35	0,51	0,53	0,73	0,34	0,52	0,57	0,60	0,39
Ba	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	0,03	0,00	0,13	0,06	0,07	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
Sr	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,13	0,29	0,17	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,39	0,07	0,05	0,00
Ca	1,69	1,55	0,16	1,29	1,57	1,25	0,15	0,68	1,39	1,89	2,09	1,90	1,52	1,97	1,71	1,99	1,67	2,03	1,86	1,57	1,73
Na	0,29	0,00	0,33	0,32	0,06	0,47	0,32	0,02	0,18	0,17	0,36	0,24	0,37	0,57	0,00	0,00	0,21	0,00	0,38	0,13	0,12
K	1,84	1,77	2,06	1,65	1,42	1,48	3,15	2,06	1,21	1,62	1,46	1,39	1,31	1,15	1,33	1,68	1,26	1,44	1,31	1,28	1,65
Z	35,93	35,75	34,94	35,71	36,11	35,80	35,93	35,30	35,82	35,81	35,86	35,79	36,05	35,72	35,92	35,41	35,89	35,64	35,69	36,00	35,93
Si/Al	5,03	4,96	5,63	5,13	4,92	5,02	4,98	5,63	5,08	5,09	4,97	5,03	5,01	5,04	5,05	5,20	5,10	5,00	4,95	5,00	5,00

Πίνακας 5.2.6.1. (συνέχεια)

Δείγμα	EVR 59							EVR 64														
	CPT-12				CPT-13	CPT-14		CPT-15				CPT-16					CPT-17					
	1	2	3	4	1	1	2	1	2	3	4	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	
SiO ₂	65,93	68,51	66,73	67,94	64,94	66,35	66,37	66,60	67,94	67,82	67,80	67,10	68,80	67,46	68,26	67,93	68,58	68,57	69,12	68,55	68,79	
TiO ₂	0,27	0,07	0,23	0,02	-	-	-	0,89	0,02	0,19	0,29	0,28	0,24	0,46	0,14	-	0,32	-	-	0,06	0,00	
Al ₂ O ₃	10,72	11,58	10,97	11,92	10,54	11,11	11,42	11,24	11,50	11,44	11,52	11,47	11,67	10,77	11,07	11,01	11,50	11,61	11,71	11,35	11,54	
FeO	0,20	0,16	0,21	-	5,00	0,28	0,24	0,14	-	0,12	0,30	0,10	0,03	0,38	0,31	1,78	-	0,14	0,01	-	0,02	
MnO	0,00	0,00	0,00	-	0,26	0,48	-	0,29	0,13	0,05	0,03	-	0,05	-	0,27	-	-	-	-	-	0,00	
MgO	0,31	0,06	0,10	-	0,26	0,28	0,26	0,58	0,69	-	0,22	0,07	-	0,11	0,25	0,08	0,65	0,82	0,79	0,73	0,89	
BaO	-	-	-	-	-	0,59	0,71	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02	-	-	0,06	0,00	0,77	
SrO	-	-	-	1,70	0,76	-	1,07	-	-	-	-	-	-	1,78	-	-	0,15	-	-	0,31	0,00	
CaO	0,26	0,25	0,11	0,84	-	3,89	4,29	1,71	2,26	0,90	0,16	0,63	0,28	0,48	0,37	0,37	2,83	1,98	2,83	2,87	2,32	
Na ₂ O	1,42	1,38	1,09	2,05	-	0,46	-	0,70	0,81	3,11	2,64	3,54	3,26	2,49	3,17	2,35	0,87	1,46	0,54	0,63	0,92	
K ₂ O	6,54	4,01	6,90	3,75	5,76	3,15	3,02	3,62	2,99	1,98	4,89	4,79	3,62	5,36	5,20	5,44	2,34	2,92	3,12	3,04	3,11	
Σύνολο	85,67	86,03	86,35	88,22	87,53	86,61	87,38	85,77	86,33	85,61	87,86	87,98	87,95	89,30	89,05	88,98	87,24	87,50	88,18	87,55	88,36	

Κατανομή ιόντων με βάση 72 O

Si	30,10	30,45	30,20	29,96	29,70	29,81	29,69	29,89	30,11	30,23	29,97	29,78	30,13	29,88	29,98	29,99	30,04	30,03	30,03	30,07	30,02
Ti	0,09	0,02	0,08	0,01	0,00	0,00	0,00	0,30	0,01	0,06	0,10	0,09	0,08	0,15	0,04	0,00	0,10	0,00	0,00	0,02	0,00
Al	5,77	6,07	5,85	6,20	5,68	5,88	6,02	5,95	6,01	6,01	6,00	6,00	6,02	5,62	5,73	5,73	5,94	5,99	6,00	5,87	5,94
Fe ²⁺	0,08	0,06	0,08	0,00	1,91	0,11	0,09	0,05	0,00	0,04	0,11	0,04	0,01	0,14	0,11	0,66	0,00	0,05	0,00	0,00	0,01
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,18	0,00	0,11	0,05	0,02	0,01	0,00	0,02	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,21	0,04	0,07	0,00	0,18	0,19	0,18	0,39	0,46	0,00	0,14	0,05	0,00	0,08	0,17	0,05	0,42	0,53	0,51	0,48	0,58
Ba	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,13
Sr	0,00	0,00	0,00	0,43	0,20	0,00	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,46	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,08	0,00
Ca	0,13	0,12	0,05	0,40	0,00	1,87	2,06	0,82	1,07	0,43	0,08	0,30	0,13	0,23	0,17	0,18	1,33	0,93	1,32	1,35	1,08
Na	1,26	1,19	0,96	1,75	0,00	0,40	0,00	0,61	0,69	2,69	2,26	3,05	2,77	2,14	2,70	2,01	0,74	1,24	0,45	0,53	0,78
K	3,81	2,28	3,98	2,11	3,36	1,81	1,73	2,07	1,69	1,12	2,76	2,71	2,02	3,03	2,92	3,06	1,31	1,63	1,73	1,70	1,73
Z	35,87	36,52	36,05	36,16	35,38	35,69	35,71	35,83	36,11	36,24	35,98	35,78	36,15	35,51	35,71	35,72	35,97	36,02	36,03	35,93	35,96
Si/Al	5,22	5,02	5,16	4,83	5,23	5,07	4,93	5,03	5,01	5,03	4,99	4,96	5,00	5,31	5,23	5,24	5,06	5,01	5,01	5,12	5,06

Πίνακας 5.2.6.1. (συνέχεια)

Δείγμα	EVR 64																				
	CPT-17	CPT-18		CPT-19		CPT-20			CPT-21					CPT-22			CPT-23		CPT-24		
	6	1	2	1	2	1	2	3	1	2	3	4	5	1	2	3	1	2	1	2	3
SiO ₂	68,88	64,97	66,13	67,96	67,01	64,43	62,85	62,76	70,12	68,82	69,24	68,51	69,25	67,22	68,32	66,96	65,50	68,58	67,34	65,83	66,66
TiO ₂	0,00	0,25	0,00	0,13	0,38	-	0,09	0,46	-	0,23	0,15	-	-	-	-	0,17	0,34	0,18	0,01	0,05	0,18
Al ₂ O ₃	11,26	11,57	11,64	11,46	11,32	11,81	10,97	11,01	11,80	11,71	11,38	11,31	11,87	11,50	11,58	11,41	11,14	11,39	11,13	11,61	11,53
FeO	0,10	0,22	0,41	0,32	0,04	0,88	0,53	4,41	0,14	-	-	0,08	-	-	0,22	0,30	0,17	-	0,30	0,23	0,35
MnO	0,22	0,16	0,33	0,05	-	0,02	0,23	0,40	0,02	-	0,13	0,15	0,04	0,07	-	-	0,24	0,31	0,15	0,05	-
MgO	0,78	0,01	0,07	0,26	0,22	-	-	1,46	0,25	0,85	0,83	0,59	0,82	0,82	-	0,78	0,00	-	-	0,09	0,06
BaO	0,12	0,25	0,52	-	-	0,52	0,20	-	0,25	-	0,11	0,00	-	0,37	-	-	0,00	-	0,24	-	0,10
SrO	0,00	0,23	0,62	-	-	-	0,82	-	-	-	-	0,32	-	0,73	1,43	-	0,41	-	0,21	-	0,50
CaO	2,20	0,82	0,52	0,58	0,86	0,84	1,72	1,73	2,42	3,29	2,18	2,80	2,42	3,29	3,03	2,41	0,21	0,49	0,51	0,06	0,08
Na ₂ O	1,03	2,70	2,28	2,31	3,04	2,94	4,43	1,60	0,40	0,61	0,91	0,75	0,59	0,94	1,16	0,83	2,28	2,36	1,51	3,19	2,28
K ₂ O	3,27	6,59	5,84	4,56	4,90	5,91	5,23	3,49	2,80	2,24	2,76	3,21	2,93	2,63	2,21	3,19	6,22	6,02	6,64	6,35	6,27
Σύνολο	87,85	87,77	88,35	87,64	87,78	87,34	87,08	87,33	88,21	87,74	87,69	87,72	87,92	87,56	87,96	86,06	86,51	89,34	88,03	87,46	88,01

Κατανομή ιόντων με βάση 72 O

Si	30,14	29,41	29,64	30,05	29,79	29,32	29,03	28,69	30,33	29,94	30,18	30,07	30,08	29,74	30,01	29,91	29,81	30,02	30,08	29,65	29,81
Ti	0,00	0,09	0,00	0,04	0,13	0,00	0,03	0,16	0,00	0,07	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,12	0,06	0,00	0,02	0,06
Al	5,80	6,17	6,15	5,97	5,93	6,33	5,97	5,93	6,02	6,00	5,85	5,85	6,08	5,99	6,00	6,01	5,98	5,88	5,86	6,16	6,08
Fe ²⁺	0,04	0,08	0,15	0,12	0,02	0,33	0,21	1,69	0,05	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,08	0,11	0,07	0,00	0,11	0,09	0,13
Mn	0,08	0,06	0,12	0,02	0,00	0,01	0,09	0,16	0,01	0,00	0,05	0,06	0,02	0,03	0,00	0,00	0,09	0,11	0,05	0,02	0,00
Mg	0,51	0,01	0,04	0,17	0,15	0,00	0,00	1,00	0,16	0,55	0,54	0,39	0,53	0,54	0,00	0,52	0,00	0,00	0,00	0,06	0,04
Ba	0,02	0,05	0,09	0,00	0,00	0,09	0,04	0,00	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,02
Sr	0,00	0,06	0,16	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,19	0,36	0,00	0,11	0,00	0,05	0,00	0,13
Ca	1,03	0,40	0,25	0,28	0,41	0,41	0,85	0,85	1,12	1,54	1,02	1,32	1,13	1,56	1,42	1,15	0,10	0,23	0,24	0,03	0,04
Na	0,87	2,37	1,98	1,98	2,62	2,59	3,97	1,42	0,34	0,52	0,77	0,64	0,49	0,80	0,99	0,72	2,01	2,00	1,30	2,78	1,98
K	1,82	3,81	3,34	2,57	2,78	3,43	3,08	2,04	1,55	1,24	1,54	1,80	1,63	1,48	1,24	1,82	3,61	3,36	3,78	3,65	3,58
Z	35,94	35,59	35,79	36,02	35,72	35,66	35,00	34,62	36,34	35,94	36,03	35,92	36,15	35,74	36,01	35,92	35,79	35,90	35,94	35,82	35,89
Si/Al	5,19	4,76	4,82	5,03	5,02	4,63	4,86	4,83	5,04	4,99	5,16	5,14	4,95	4,96	5,00	4,98	4,99	5,11	5,13	4,81	4,90

Πίνακας 5.2.6.1. (συνέχεια)

Δείγμα	EVR 64								EVR 72												
	CPT-25		CPT-26						CPT-27				CPT-28			CPT-29		CPT-30			CPT-31
	1	2	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	1	2	3	1	2	1	2	3	1
SiO ₂	67,03	69,48	68,61	68,12	69,74	69,02	67,97	68,77	68,00	65,22	67,11	67,31	67,38	69,13	69,18	68,25	68,63	67,70	67,18	67,42	65,61
TiO ₂	-	0,12	-	0,02	0,18	0,10	0,23	-	0,03	-	-	0,02	-	-	-	-	0,22	0,07	-	-	0,23
Al ₂ O ₃	11,13	11,71	11,85	11,27	11,53	11,41	11,72	11,56	10,83	11,16	10,98	10,92	11,96	11,42	10,74	10,92	10,40	11,15	11,77	11,61	11,37
FeO	0,49	0,20	0,45	0,08	-	-	-	0,26	0,32	0,39	0,28	0,16	-	0,23	0,07	0,21	-	0,13	0,31	0,03	-
MnO	0,02	0,06	-	0,14	-	0,13	0,13	-	0,37	0,10	-	-	-	-	-	0,28	-	0,29	0,10	-	0,11
MgO	-	-	0,71	0,65	0,63	0,56	1,27	1,21	0,35	-	0,02	0,28	1,25	1,01	0,99	-	0,24	1,11	0,35	0,47	0,38
BaO	0,84	0,15	0,06	0,42	-	0,26	0,23	0,21	0,72	0,89	-	-	1,20	0,07	0,55	1,13	-	0,55	-	0,55	0,13
SrO	1,65	0,92	0,49	0,91	-	0,06	1,73	0,01	-	1,53	1,39	-	-	0,94	1,56	-	-	0,87	1,58	0,09	-
CaO	0,47	0,15	3,27	3,82	3,56	3,20	2,56	4,12	0,87	0,30	0,66	0,03	3,27	3,32	2,86	0,80	0,67	2,81	1,67	0,44	0,97
Na ₂ O	1,45	1,54	0,59	0,60	0,29	0,85	0,49	0,63	1,82	2,20	2,01	2,07	0,35	0,17	0,22	3,01	1,28	0,20	0,40	0,22	0,56
K ₂ O	5,79	4,97	2,13	1,95	2,39	2,33	1,82	1,67	4,69	5,35	5,73	6,61	2,94	2,61	2,89	4,75	7,25	2,79	3,57	6,23	7,11
Σύνολο	88,86	89,29	88,17	87,97	88,32	87,92	88,14	88,45	88,00	87,15	88,17	87,40	88,35	88,90	89,05	89,35	88,69	87,67	86,94	87,05	86,46

Κατανομή ιόντων με βάση 72 O

Si	29,97	30,23	29,87	29,92	30,12	30,08	29,75	29,79	30,17	29,78	30,01	30,15	29,59	29,97	30,17	30,06	30,33	29,92	29,97	30,15	29,81
Ti	0,00	0,04	0,00	0,01	0,06	0,03	0,08	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,02	0,00	0,00	0,08
Al	5,86	6,00	6,08	5,83	5,87	5,86	6,04	5,90	5,67	6,01	5,79	5,76	6,19	5,83	5,52	5,67	5,42	5,81	6,19	6,12	6,09
Fe ²⁺	0,18	0,07	0,17	0,03	0,00	0,00	0,00	0,09	0,12	0,15	0,11	0,06	0,00	0,08	0,03	0,08	0,00	0,05	0,12	0,01	0,00
Mn	0,01	0,02	0,00	0,05	0,00	0,05	0,05	0,00	0,14	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,11	0,04	0,00	0,04
Mg	0,00	0,00	0,46	0,42	0,40	0,37	0,83	0,78	0,23	0,00	0,01	0,19	0,82	0,65	0,64	0,00	0,16	0,73	0,23	0,31	0,25
Ba	0,15	0,03	0,01	0,07	0,00	0,04	0,04	0,04	0,12	0,16	0,00	0,00	0,21	0,01	0,09	0,20	0,00	0,09	0,00	0,10	0,02
Sr	0,43	0,23	0,12	0,23	0,00	0,01	0,44	0,00	0,00	0,41	0,36	0,00	0,00	0,24	0,39	0,00	0,00	0,22	0,41	0,02	0,00
Ca	0,22	0,07	1,53	1,80	1,65	1,50	1,20	1,91	0,41	0,14	0,32	0,02	1,54	1,54	1,33	0,38	0,32	1,33	0,80	0,21	0,47
Na	1,26	1,30	0,50	0,51	0,24	0,72	0,42	0,53	1,57	1,95	1,74	1,80	0,30	0,15	0,19	2,57	1,10	0,17	0,35	0,19	0,49
K	3,30	2,76	1,19	1,09	1,32	1,30	1,02	0,92	2,66	3,12	3,27	3,77	1,65	1,44	1,61	2,67	4,09	1,57	2,03	3,55	4,12
Z	35,83	36,24	35,96	35,75	36,00	35,94	35,80	35,70	35,84	35,79	35,80	35,91	35,78	35,80	35,69	35,73	35,75	35,73	36,15	36,27	35,90
Si/Al	5,11	5,04	4,91	5,13	5,13	5,13	4,92	5,05	5,33	4,96	5,19	5,23	4,78	5,14	5,46	5,30	5,60	5,15	4,84	4,93	4,89

Πίνακας 5.2.6.1. (συνέχεια)

Δείγμα	EVR 72																				
	CPT-31	CPT-32				CPT-33					CPT-34		CPT-35	CPT-36	CPT-37						
	2	1	2	3	4	1	2	3	4	5	1	2	1	1	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	65,86	66,36	66,79	65,47	66,04	65,44	66,94	67,42	66,56	67,02	69,23	67,38	67,02	65,35	68,38	68,22	67,60	67,85	68,86	68,56	68,21
TiO ₂	-	-	0,06	-	-	0,21	-	-	0,44	-	0,11	0,01	0,45	-	0,52	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	11,44	11,16	11,26	10,97	11,29	11,15	11,25	11,13	10,33	11,31	11,62	11,58	10,97	10,84	11,82	11,90	11,25	11,63	11,34	11,23	12,51
FeO	0,27	-	0,26	0,13	0,43	-	0,53	0,41	0,52	0,00	0,89	0,76	0,10	0,08	0,07	0,64	0,28	0,23	0,04	-	-
MnO	0,13	-	-	0,03	0,17	-	-	-	-	-	-	-	0,18	0,10	0,14	-	0,06	-	-	0,21	-
MgO	0,36	1,18	0,61	0,04	0,48	0,59	0,20	0,32	-	-	0,15	0,12	0,59	0,74	0,98	0,90	1,31	0,98	0,87	0,83	0,53
BaO	0,75	0,89	0,96	0,64	0,55	-	0,81	0,63	0,43	0,53	-	0,57	-	0,90	-	-	0,64	-	0,20	0,58	-
SrO	-	0,42	-	1,03	0,27	1,20	-	-	-	-	-	-	5,10	-	-	-	0,73	-	-	-	-
CaO	0,74	3,57	3,50	4,19	3,86	4,07	4,63	4,32	3,41	2,87	3,23	-	0,25	3,69	2,75	3,39	3,16	3,85	3,87	3,89	3,69
Na ₂ O	1,63	0,17	0,12	0,17	0,13	0,03	0,17	0,17	1,05	0,43	1,01	0,29	-	0,05	-	0,34	0,23	0,24	0,14	0,20	-
K ₂ O	6,16	2,44	2,55	2,88	2,74	2,40	2,49	2,73	3,46	3,47	3,18	7,37	3,03	3,35	2,11	1,79	2,64	2,29	2,55	2,22	2,77
Σύνολο	87,34	86,18	86,12	85,56	85,95	85,09	87,03	87,13	86,21	85,62	89,41	88,08	87,69	85,10	86,77	87,18	87,90	87,07	87,88	87,72	87,71

Κατανομή ιόντων με βάση 72 O

Si	29,75	29,80	29,95	29,86	29,79	29,75	29,83	29,94	30,04	30,17	29,92	30,08	30,09	29,86	29,95	29,87	29,81	29,84	30,03	30,03	29,76
Ti	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,15	0,00	0,03	0,00	0,15	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al	6,09	5,91	5,95	5,90	6,00	5,97	5,91	5,83	5,50	6,00	5,92	6,09	5,80	5,83	6,10	6,14	5,85	6,03	5,83	5,80	6,43
Fe ²⁺	0,10	0,00	0,10	0,05	0,16	0,00	0,20	0,15	0,20	0,00	0,32	0,28	0,04	0,03	0,03	0,23	0,10	0,08	0,01	0,00	0,00
Mn	0,05	0,00	0,00	0,01	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,04	0,05	0,00	0,02	0,00	0,00	0,08	0,00
Mg	0,24	0,79	0,41	0,03	0,32	0,40	0,13	0,21	0,00	0,00	0,09	0,08	0,40	0,50	0,64	0,58	0,86	0,64	0,57	0,54	0,34
Ba	0,13	0,16	0,17	0,11	0,10	0,00	0,14	0,11	0,08	0,09	0,00	0,10	0,00	0,16	0,00	0,00	0,11	0,00	0,03	0,10	0,00
Sr	0,00	0,11	0,00	0,27	0,07	0,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,33	0,00	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,36	1,72	1,68	2,05	1,87	1,98	2,21	2,05	1,65	1,39	1,49	0,00	0,12	1,81	1,29	1,59	1,49	1,81	1,81	1,83	1,73
Na	1,43	0,15	0,10	0,15	0,11	0,02	0,15	0,15	0,92	0,37	0,84	0,25	0,00	0,04	0,00	0,29	0,20	0,21	0,12	0,17	0,00
K	3,55	1,40	1,46	1,68	1,58	1,39	1,41	1,55	1,99	1,99	1,75	4,20	1,74	1,95	1,18	1,00	1,48	1,29	1,42	1,24	1,54
Z	35,83	35,70	35,90	35,75	35,79	35,72	35,75	35,77	35,53	36,17	35,84	36,18	35,89	35,69	36,05	36,01	35,65	35,86	35,86	35,83	36,19
Si/Al	4,89	5,05	5,03	5,06	4,96	4,98	5,05	5,14	5,47	5,03	5,06	4,94	5,19	5,12	4,91	4,86	5,10	4,95	5,15	5,18	4,63

Πίνακας 5.2.6.1. (συνέχεια)

Δείγμα	EVR 74									
	CPT-38		CPT-39	CPT-40		CPT-41			CPT-42	
	1	2	1	1	2	1	2	3	1	2
SiO ₂	69,84	69,43	67,60	68,50	69,97	69,83	68,48	68,09	68,76	67,57
TiO ₂	0,13	0,08	-	-	0,33	-	0,19	-	0,06	0,14
Al ₂ O ₃	11,78	11,61	11,06	11,44	11,73	11,83	11,01	11,40	11,58	11,29
FeO	0,26	0,21	0,50	0,73	-	0,17	0,13	0,01	0,08	0,00
MnO	-	-	0,20	0,34	-	-	-	0,18	0,00	0,00
MgO	0,27	-	0,01	-	0,08	-	0,20	0,06	0,08	0,23
BaO	0,24	-	-	0,15	0,02	-	-	0,82	-	-
SrO	-	-	0,34	0,41	0,03	0,06	-	-	-	-
CaO	4,02	3,77	2,09	3,73	3,51	3,62	4,04	3,73	4,20	4,07
Na ₂ O	1,13	1,50	0,90	1,50	1,38	1,20	1,16	1,15	1,22	1,63
K ₂ O	0,53	0,91	4,17	0,78	0,71	0,48	0,41	0,85	0,65	0,90
Σύνολο	88,21	87,51	86,87	87,57	87,76	87,20	85,62	86,29	86,63	85,84

Κατανομή ιόντων με βάση 72 O

Si	30,08	30,16	30,17	30,01	30,19	30,27	30,28	30,16	30,12	30,00
Ti	0,04	0,03	0,00	0,00	0,11	0,00	0,06	0,00	0,02	0,05
Al	5,98	5,95	5,82	5,91	5,97	6,05	5,74	5,95	5,98	5,91
Fe ²⁺	0,09	0,07	0,19	0,27	0,00	0,06	0,05	0,00	0,03	0,00
Mn	0,00	0,00	0,08	0,13	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00
Mg	0,18	0,00	0,01	0,00	0,05	0,00	0,13	0,04	0,05	0,15
Ba	0,04	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00
Sr	0,00	0,00	0,09	0,10	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	1,85	1,76	1,00	1,75	1,62	1,68	1,91	1,77	1,97	1,94
Na	0,95	1,26	0,78	1,28	1,15	1,01	0,99	0,99	1,04	1,41
K	0,29	0,50	2,37	0,43	0,39	0,27	0,23	0,48	0,36	0,51
Z	36,06	36,10	35,99	35,91	36,16	36,31	36,02	36,11	36,10	35,91
Si/Al	5,03	5,07	5,19	5,08	5,06	5,01	5,28	5,07	5,04	5,08

Ξεολιθοποίηση κι αργιλική εξαλλοίωση

Σύμφωνα με τους Petrova & Kiron (1995), η ξεολιθοποίηση του ηφαιστειακού γυαλιού είναι μία τοπική διεργασία, η οποία οδηγεί στον σχηματισμό τεράστιων ξεολιθοφόρων αποθέσεων. Στη σχετική θερμιδομετρική μελέτη τους, αναφέρουν τρία (3) στάδια κατά τη ξεολιθοποίηση της υαλώδους τέφρας, τα οποία συμπεριλαμβάνουν το στάδιο της ενυδάτωσης, το στάδιο της διαλυτοποίησης και τέλος το στάδιο της κρυστάλλωσης.

Στην ίδια μελέτη αναφέρεται επίσης ότι η διάρκεια των διεργασιών της κρυστάλλωσης εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες. Για παράδειγμα, πιθανή αύξηση της αλκαλικότητας οδηγεί σε μείωση του ρυθμού κρυστάλλωσης. Επιπλέον, από τις εργαστηριακές δοκιμές παρατηρήθηκε ότι η κρυστάλλωση διενεργείται ταχύτερα σε συστήματα Na-K, σε σχέση με συστήματα Na, ενώ σε ηφαιστειακό γυαλί δακτιτικής σύστασης, που είναι μερικώς ενυδατωμένο, η ξεολιθοποίηση είναι γρηγορότερη (Petrova & Kiron, 1995).

Αξίζει να σημειωθεί ότι όλες οι διεργασίες που σχετίζονται με τη ξεολιθοποίηση του ηφαιστειακού γυαλιού (ενυδάτωση, διαλυτοποίηση, καθώς και κρυστάλλωση ξεολιθικών και μη-ξεολιθικών ορυκτών) είναι εξώθερμες. Από αυτό μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι οι θερμοκρασιακές συνθήκες της ξεολιθοποίησης είναι συγκρίσιμες με εκείνες μιας διεύδυσης σε φάση ψύξης, γεγονός που μας δίνει πληροφορίες σχετικά με τα φυσικά υδροθερμικά συστήματα (Petrova & Kiron, 1995).

Ο Hall (1998) προκειμένου να απαντήσει στο ερώτημα γιατί κάποιες ηφαιστειακές τέφρες παρουσιάζουν ξεολιθοποίηση και άλλες όχι, μελέτησε τον ρόλο της θερμοκρασίας και του pH στη ξεολιθοποίηση ηφαιστειοϊζηματογενών αποθέσεων. Διατύπωσε την άποψη ότι το επιφανειακό και υπόγειο νερό σε αποθέσεις τέφρας μετά την ηφαιστειακή δραστηριότητα, είναι ιδιαίτερα όξινο, με αποτέλεσμα να μην ευνοείται ο σχηματισμός των ξεόλιθων, οι οποίοι απαιτούν αλκαλικές συνθήκες για την κρυστάλλωσή τους. Επεσήμανε επίσης ότι ο ρυθμός ψύξης της νεοαποτιθέμενης τέφρας είναι τέτοιος που θα είχε ήδη ψυχθεί σε θερμοκρασίες πλησίον της επιφάνειας μέχρι το υπόγειο νερό να έχει αποβάλλει την οξύτητά του. Κατά συνέπεια, ευνοϊκές συνθήκες μπορούν να προκύψουν μόνο: 1) με απόθεση τέφρας στο νερό, 2) με αναθέρμανση της τέφρας μετά την αραίωση ή απομάκρυνση του ενδιάμεσου όξινου ύδατος, ή 3) με εισ-

ροή ελαφρώς αλκαλικών (διττανθρακικών) υδάτων μετά την επαφή τους με γειτονικούς ή υπερκείμενους ασβεστόλιθους. Το υπόγειο νερό σε επαφή με ασβεστόλιθους είναι πάντα αλκαλικό, με τιμή pH κοντά στο 8, και με το διττανθρακικό ως το κύριο διαλυμένο ανιόν. Αυτό σημαίνει ότι η κυκλοφορία ενός τέτοιου διαλύματος στους παρακείμενους ή υποκείμενους όξινους ηφαιστειοϊζηματογενείς σχηματισμούς θα μπορούσε να δράσει σταδιακά ως ρυθμιστής pH και να δημιουργήσει συνθήκες ευνοϊκές για τη δημιουργία ζεολιθοφόρων σχηματισμών (Hall, 1998). Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι οι κλινοπιλλολιθικές αποθέσεις στους Μεταξάδες του Έβρου, νοτιότερα της περιοχής μελέτης (Tsolis-Katagas & Katagas, 1990; Koutles *et al.*, 1995; Hall, 1998).

Τέλος, η αποτιθέμενη σε νερό τέφρα μπορεί να ζεολιθοποιηθεί είτε λόγω της αύξησης της αλκαλικότητας ως αποτέλεσμα της αντίδρασης μεταξύ υαλωδών θραυσμάτων και του ενδιάμεσου ύδατος (λιμναίες αποθέσεις), ή από την αύξηση της θερμοκρασίας σε περιπτώσεις ταφικής διαγένεσης (θαλάσσιες αποθέσεις) (Hall, 1998).

Θερμοκρασία

Είναι ήδη γνωστό από τη διεθνή βιβλιογραφία, ότι οι υψηλές θερμοκρασίες (τουλάχιστον υψηλότερες από την επιφανειακή-ατμοσφαιρική), ευνοούν την αλλοίωση του ηφαιστειακού γυαλιού (Barth-Wirsching & Höller, 1989), ενώ σε θερμοκρασίες ανάλογες της ατμόσφαιρας το ηφαιστειακό γυαλί μένει αναλλοίωτο (Carmichael, 1960; Zotov *et al.*, 1989). Επιπλέον, ο ρυθμός ζεολιθοποίησης θαλάσσιων ιζημάτων είναι ιδιαίτερα αργός και συνήθως ζεόλιθοι υψηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο, όπως ο κλινοπιλλόλιθος, είναι συνηθισμένοι μόνο σε ιζήματα ωκεάνιου πυθμένα του Τριτογενούς ή του Κρητιδικού (Kastner & Stonecipher, 1978). Εργαστηριακά, η θερμοκρασία σχηματισμού των ζεόλιθων κυμαίνεται από 50 έως 450°C (Barrer, 1982; Barth-Wirsching & Höller, 1989), ενώ οι πραγματικές συνθήκες θερμοκρασίας κατά την ηφαιστειακή έκρηξη και την παραγωγή του πυροκλαστικού υλικού είναι εξαιρετικά υψηλές και ξεπερνούν τα όρια σταθερότητας των ζεόλιθων, αποτρέποντας τη δημιουργία τους.

Στις αποθέσεις τέφρας θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τρεις περιπτώσεις: 1) η θερμοκρασία απόθεσης, 2) ο ρυθμός ψύξης (π.χ. απώλεια μαγματικής θερμότητας) και 3) η αναθέρμανση στο ηφαιστειακό περιβάλλον όταν το ηφαιστειακό κέντρο παραμένει ενεργό. Ο ρυθμός ψύξης θεωρείται ιδιαίτερα σημαντικός, καθώς ακόμη και στην περίπτωση που η θερμοκρασία του περιβάλλοντος ευνοεί τη δημιουργία των ζεόλιθων,

αν ο ρυθμός ψύξης είναι σύντομος, ο χρόνος για τον σχηματισμό τους δεν επαρκεί (Hall, 1998).

Συνθήκες pH

Παρόλο που η θερμοκρασία φαίνεται να είναι ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν τη ζεολιθοποίηση, ο σημαντικότερος παράγοντας που οριοθετεί τις κατάλληλες συνθήκες για τη δημιουργία των ζεόλιθων είναι το pH. Για να σχηματιστούν ζεόλιθοι σε ένα όξινο περιβάλλον θα πρέπει να αυξηθεί σημαντικά το pH ώστε να είναι δυνατή η διάλυση του ηφαιστειακού γυαλιού. Οι Mariner & Surdam (1970) απέδειξαν μέσω πειραματικών δεδομένων ότι ο ρυθμός διαλυτοποίησης του γυαλιού εικοσαπλασιάζεται καθώς το pH αυξάνεται από 8,5 σε 11,5, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις μελέτες των de 'Gennaro *et al.* (1995) και Donahoe & Liou (1985), οι οποίοι παρήγαγαν ζεόλιθους εργαστηριακά σε συνθήκες pH που κυμαίνονταν μεταξύ 8 και 14. Επιπλέον, οι Breck (1974) και Aiello *et al.* (1995) παρατήρησαν ότι οι ζεόλιθοι σε όξινο περιβάλλον διαλύονται με γρήγορους ρυθμούς. Λαμβάνοντας υπόψη και τις μελέτες των Hay (1963b) και Renaut (1993), σχετικά με την ταχεία δημιουργία των ζεόλιθων σε αλκαλικά εδάφη, θα μπορούσε να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η ζεολιθοποίηση μπορεί να λάβει χώρα κάτω από αλκαλικές συνθήκες (Hall, 1998).

Αξίζει να σημειωθεί ότι η αντίδραση του ηφαιστειακού γυαλιού με το νερό οδηγεί σε αύξηση του pH, καθώς κατά τη διαλυτοποίηση παρατηρείται ανταλλαγή κατιόντων στην επιφάνεια του γυαλιού, κατά την οποία H_3O^+ διεισδύει στο γυαλί από το διάλυμα και κατιόντα Na^+ και K^+ εισέρχονται στο διάλυμα από το γυαλί (Casey & Bunker, 1990). Σύμφωνα με τους Ghiara *et al.* (1991), η αντίδραση απιονισμένου νερού με φωνολιθικό γυαλί στους 200°C, οδήγησε σε αύξηση του pH, φτάνοντας μέχρι και 10.

Πίεση

Σε αντίθεση με την θερμοκρασία και το pH, η πίεση δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τη ζεολιθοποίηση (Boles, 1993; Hall, 1998), καθώς έχουν παρατηρηθεί αναλλοίωτες εμφανίσεις ηφαιστειακού γυαλιού σε γεωτρήσεις μεγάλων βαθών (>1000μ) (Ogihara, 1996). Το γεγονός αυτό όμως δεν σημαίνει ότι η πίεση σε συνδυασμό με την υψηλή θερμοκρασία δεν μπορεί να επηρεάσει ένα σύστημα. Σε αυτήν την αλληλεπίδραση πίεσης-θερμοκρασίας στηρίχθηκε το μοντέλο «γεω-αυτόκλειστου»

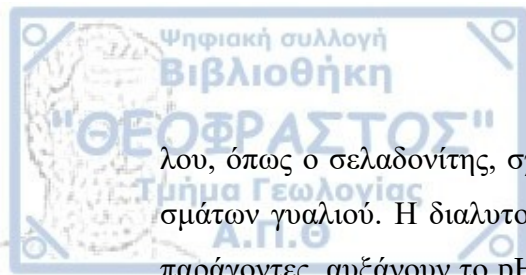
που προτάθηκε από τους Aleksiev & Djourova (1975) και το οποίο αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα.

Αργιλική εξαλλοίωση

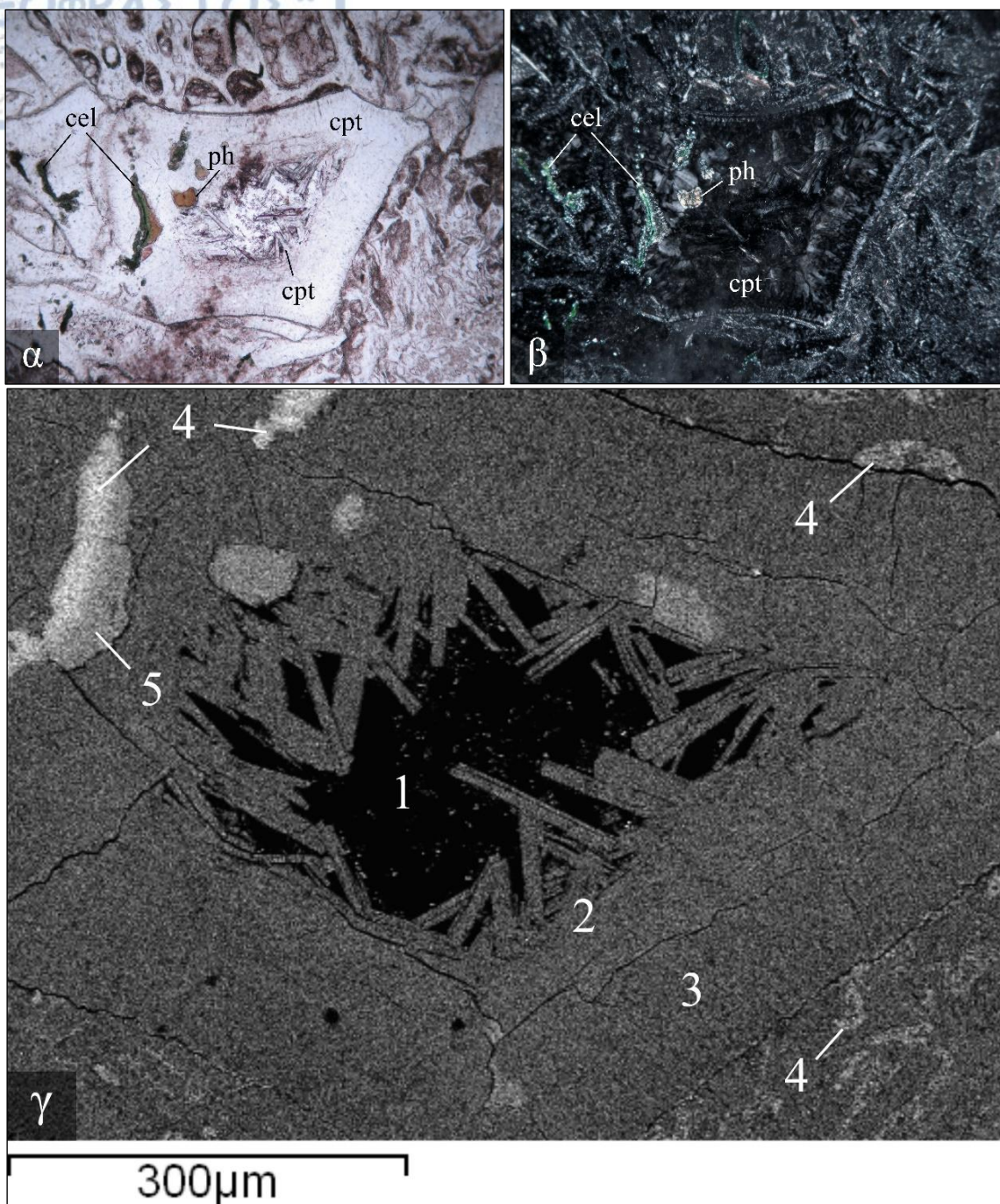
Στους ηφαιστειοϊζηματογενείς σχηματισμούς της περιοχής μελέτης, το ηφαιστειακό γυαλί εμφανίζεται από ελαφρώς έως και πλήρως αλλοιωμένο σε ζεόλιθο, και πιο συγκεκριμένα σε κλinoπτιλόλιθο, και παρουσιάζει χαρακτηριστικές εικόνες ψευδομόρφωσης (Εικόνες 5.2.6.6 και 5.2.6.13). Στις περισσότερες περιπτώσεις ο ζεόλιθος συνοδεύεται από αργιλικά λεπτομερή ορυκτά (κυρίως σελαδονίτη), τα οποία αναπτύσσονται στην επιφάνεια των θραυσμάτων του ηφαιστειακού γυαλιού, αλλά και περιμετρικά τους. Η χαρακτηριστική αυτή εικόνα αποτυπώνει τις αλλαγές στο pH από την απόθεση του ηφαιστειακού υλικού μέχρι και τη δημιουργία του ζεόλιθου.

Οι Leggo *et al.* (2001) στη μελέτη τους σχετικά με το ρόλο της αργιλικής εξαλλοίωσης στη ζεολιθοποίηση του ηφαιστειακού γυαλιού, αναλύουν τον σημαντικό ρόλο του pH στην ορυκτολογική διαδοχή, καθώς και τη συμβολή της αργιλικής φάσης στη δημιουργία ζεόλιθων. Σύμφωνα με τα συμπεράσματα της εργασίας τους, και σε συνδυασμό με την μελέτη των Karaborni *et al.* (1996), διαπίστωσαν ότι οι αποστάσεις μεταξύ διαδοχικών δικτυωτών επιπέδων (interlanar spacing d_{hkl}) στη δομή του σελαδονίτη και του κλinoπτιλόλιθου είναι σχεδόν ίδιες ως προς τα επίπεδα (010) για τον σελαδονίτη και (020) για τον κλinoπτιλόλιθο, με 9,1 Å και 9,0 Å, αντίστοιχα, με μια ασυμφωνία της τάξης του 1%. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η διεπαφή των δύο φάσεων είναι ιδιαίτερα συνεκτική, άρα μειώνοντας την ενέργεια διεπαφής επιτρέπεται η δημιουργία ζεόλιθου. Η σύγκριση θεωρητικών και πειραματικών δεδομένων οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η επαφή με αργιλική φάση, διευκολύνει την ανάπτυξη ζεόλιθων από τη διάλυση του ηφαιστειακού γυαλιού (Karaborni *et al.*, 1996).

Βάσει των παραπάνω, μπορεί να γίνει η διαπίστωση ότι η εικόνα που εμφανίζουν οι όξινοι ζεολιθοποιημένοι τόφοι στο πολωτικό μικροσκόπιο οφείλεται στην επίδραση των δύο φάσεων, αργιλικής και ζεολιθικής, στο υπό διάλυση ηφαιστειακό γυαλί, λόγω της δράσης του νερού. Μετά την απόθεση τους, οι όξινοι σχηματισμοί είναι πιθανό να έρθουν σε επαφή με επαρκή ποσότητα νερού ώστε το ηφαιστειακό γυαλί να υποστεί διάλυση σε όξινες συνθήκες. Σε αυτήν τη φάση, η ζεολιθοποίηση δεν είναι ακόμη εφικτή κι ευνοείται μόνο η αργιλική φάση, οπότε λεπτομερή ορυκτά της αργί-



λου, όπως ο σελαδονίτης, σχηματίζονται στην επιφάνεια και περιμετρικά των θραυσμάτων γυαλιού. Η διαλυτοποίηση του γυαλιού, καθώς κι επιπρόσθετοι εξωτερικοί παράγοντες, αυξάνουν το pH του περιβάλλοντος επιτρέποντας τη δημιουργία των ζεόλιθων μόλις το περιβάλλον γίνει πλέον αλκαλικό. Ο σχηματισμός των ζεόλιθων είναι πιθανό να επιταχύνεται από την παρουσία των αργιλικών, καθώς σε πολλές περιπτώσεις οι κρύσταλλοι του σελαδονίτη λειτουργούν ως πυρήνες σχηματισμού για τον κλινοπιτιλόλιθο. Οι διεργασίες αυτές οδηγούν σε χαρακτηριστικές εικόνες ψευδομόρφωσης, όπως αυτή των Εικόνων 5.2.6.6 και 5.2.6.13 (Michailidou *et al.*, 2020).



Εικόνα 5.2.6.13. Χαρακτηριστική εικόνα ψευδομόρφωσης υαλώδους θραύσματος σε κλινοπι-
λόλιθο, με πολωτή (α), με πολωτή κι αναλυτή (β), και στο SEM (γ). Διακρίνονται από τον πυρήνα
προς την περιφέρεια: κενή επιφάνεια (1) στην οποία προβάλλονται οι πινακοειδείς κρύσταλλοι
κλινοπιλόλιθου (2). Περιβάλλονται από τη δεύτερη ζώνη, που αποτελείται από μία ακανόνιστη
μάζα κλινοπιλόλιθου (3), πάνω στην οποία ή περιμετρικά της οποίας αναπτύσσεται ο λεπτομερής
σελαδονίτης (4). Γύρω από τον σελαδονίτη παρατηρείται μια ζώνη ανάπτυξης φεγγίτη (5)
(EVR49, Σκαφίδα).

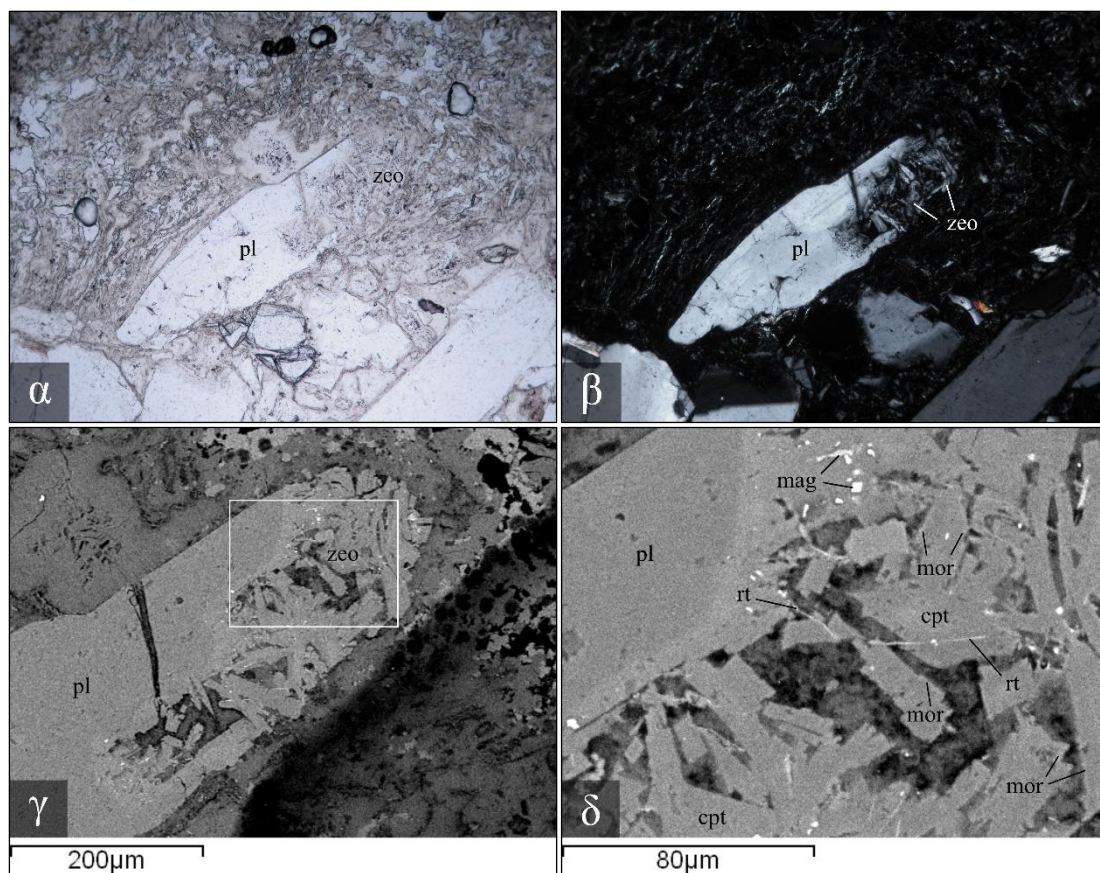
Ο μορντενίτης ανήκει στους ζεόλιθους υψηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο, και σύμφωνα με τον Meier (1961), ανήκει στην κατηγορία των ζεόλιθων με δυσδιάστατους πόρους, και το σύστημα πόρων της δομής του αποτελείται από κύρια κανάλια των $6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$. Τα κανάλια αυτά συνδέονται με ελικοειδείς πόρους των $2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$, οι οποίοι είναι υπερβολικά μικροί για να επιτρέψουν την είσοδο των περισσότερων μορίων, γι' αυτό και ο μορντενίτης θεωρείται πρακτικά μονοδιάστατος ζεόλιθος. Χρησιμοποιείται ευρέως στην κατάλυση, τον διαχωρισμό και τον καθαρισμό, λόγω της ομοιομορφίας, του μικρού μεγέθους των πόρων, της μεγάλης εσωτερικής επιφάνειας, της ελαστικής του δομικής μονάδας και της ελεγχόμενης χημείας που παρουσιάζει.

Το μεγαλύτερο μειονέκτημά του μορντενίτη, και γενικότερα των ζεόλιθων, είναι το περιορισμένο μέγεθος των καναλιών και κοιλοτήτων, καθώς και η έλλειψη διασυνδεσιμότητας. Το γεγονός αυτό θέτει περιορισμούς στα φαινόμενα διάχυσης στις διάφορες αντιδράσεις, περιορίζοντας κατά συνέπεια τη δραστηριότητα, την επιλεκτικότητα και τη σταθερότητά τους και επηρεάζοντας τις βιομηχανικές εφαρμογές των ζεόλιθων (Li *et al.*, 2009).

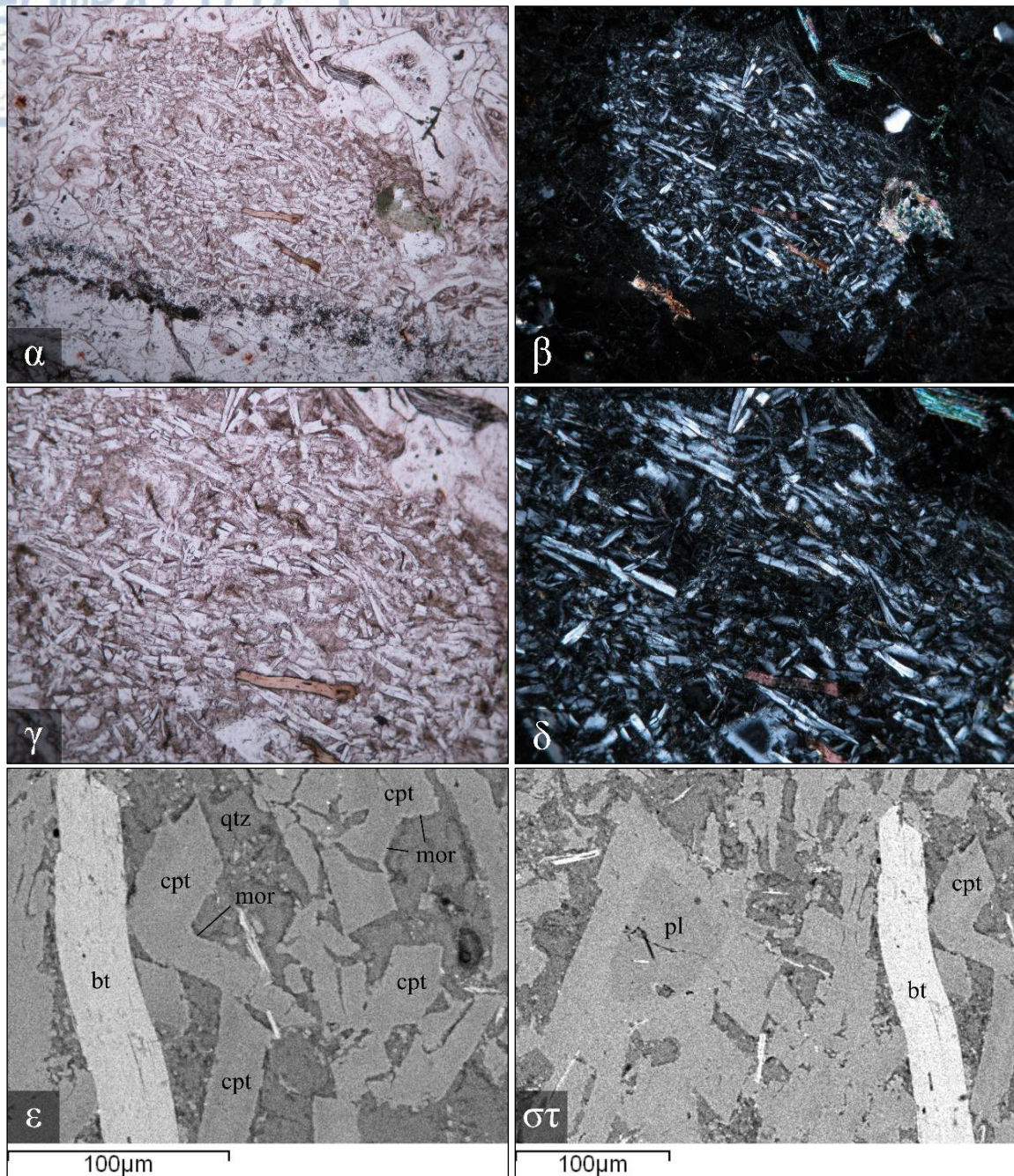
Λόγω του μικρού μεγέθους των ινωδών κρυστάλλων μορντενίτη, αλλά και της περιορισμένης εμφάνισής του, δεν ήταν δυνατή η παρατήρησή του στο πολωτικό μικροσκόπιο. Από τις αναλύσεις της μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων-X βρέθηκε μορντενίτης με περιεκτικότητες 3 και 6 % κ.β., στις περιοχές Σύνορα Ι (EVR71) κι Αλαχόπετρα (EVR74), αντίστοιχα (Πίνακας 5.1.1). Κατά τη μελέτη των λεπτών-στιλπνών τομών στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εντοπίστηκε και στα δείγματα των θέσεων Σκαφίδα (EVR49) και Μαύρη Πέτρα (EVR64). Από τις μικροαναλύσεις του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, προκύπτει κι ο χημικός του τύπος με βάση 96 άτομα οξυγόνου, όπως δίνεται στον Πίνακα 5.2.7.1.

Αναλυτικότερα, ο μορντενίτης που βρέθηκε στα δείγματα των θέσεων Σκαφίδα (EVR49) και Μαύρη Πέτρα (EVR64), παρατηρείται ως εξωτερική ζώνη σε πινακοειδείς κρυστάλλους κλινοπιτιλόλιθου (Εικόνες 5.2.7.1 και 5.2.7.2), κι όχι με τη μορφή μεμονωμένων κρυστάλλων, γεγονός που εξηγεί και τη μικρή περιεκτικότητά του, που δεν επιτρέπει την ανίχνευσή του με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X.

Όπως προέκυψε από τις μικροαναλύσεις (Πίνακας 5.2.7.1), η περιεκτικότητα του σε SiO_2 και Al_2O_3 κυμαίνεται μεταξύ 62,85-67,34 και 9,98-11,46% κ.β., αντίστοιχα. Οι μέσες περιεκτικότητες σε SiO_2 εμφανίζονται ελαφρώς υψηλότερες στο δείγμα της θέσης Σκαφίδα (EVR49) με 66,78% κ.β. έναντι 63,62% κ.β. στο δείγμα της Μαύρης Πέτρας (EVR64). Τα υπόλοιπα στοιχεία με μορφή οξειδίων παρουσιάζουν σχετικά μικρές διακυμάνσεις στις δύο περιοχές, με το Na_2O να κυμαίνεται από 3,46 έως 6,01% κ.β, το CaO από 1,30 έως 4,85% κ.β, το K_2O από 0,98 έως 5,23% κ.β, και το FeO από 0,18 έως 0,87% κ.β. Σε περιεκτικότητες μικρότερες από 1% εντοπίστηκαν επίσης, κατά περιπτώσεις, BaO , MgO , MnO , TiO_2 και SrO . Οι υψηλότερες τιμές για το SrO εντοπίστηκαν στο δείγμα της Μαύρης Πέτρας (EVR64) με 0,82 και 0,84% κ.β., ενώ η μέση περιεκτικότητα στο δείγμα της Σκαφίδας (EVR49) είναι εμφανώς χαμηλότερη με 0,45% κ.β.



Εικόνα 5.2.7.1. Μικροφωτογραφίες κρυστάλλου πλαγιοκλάστου (pl) σύστασης ανδεσίνη, στο άκρο του οποίου αναπτύσσονται πινακοειδείς κρύσταλλοι ζεόλιθου (zeo), και πιο συγκεκριμένα κρύσταλλοι κλινοπιλόλιθου (cpt) με περιφερειακή ζώνη σύστασης μορντενίτη (mor), με πολωτή (α), πολωτή κι αναλυτή (β), και στο SEM (γ και δ). Διακρίνονται κρύσταλλοι μαγνητίτη (mag) και βελόνες ρουτιλίου (rt) (EVR64, Μαύρη Πέτρα).



Εικόνα 5.2.7.2. Μικροφωτογραφίες συσσωματώματος μικροκρυστάλλων ζεόλιθων, πλαγιοκλάστων (pl) και βιοτίτη (bt), με πολωτή (α και γ), πολωτή κι αναλυτή (β και δ), και στο SEM (ε και στ). Η χημική σύσταση των ζεόλιθων από τον πυρήνα προς την περιφέρεια μεταβάλλεται από κλινοπιλόλιθο (cpt) σε μορντενίτη (mor), ενώ και στα πλαγιόκλαστα διακρίνεται ζωνώδης κατανομή των στοιχείων (EVR49, Σκαφίδα).

Πίνακας 5.2.7.1. Χημικές μικροανλύσεις μορντενίτη (% κ.β) από αντιπροσωπευτικά δείγματα των θέσεων Σκαφίδα (EVR49) και Μαύρη Πέτρα (EVR64). Η κατανομή ιόντων έγινε με βάση 96 άτομα οξυγόνου.

Δείγμα	EVR 49					EVR 64		
	MOR-1					MOR-2		MOR-3
	1	2	3	4	5	1	2	1
SiO₂	67,34	66,71	66,30	66,91	66,64	63,60	62,85	64,41
TiO₂	0,00	0,00	0,38	0,07	-	0,28	0,09	-
Al₂O₃	11,46	11,15	9,98	10,64	10,81	10,74	10,97	11,12
FeO	0,43	0,49	0,66	0,37	0,60	0,87	0,53	0,18
MnO	0,15	0,18	-	-	0,11	-	0,23	0,00
MgO	0,04	0,04	0,23	0,10	0,11	-	-	0,12
BaO	0,46	0,54	-	0,46	0,19	-	0,20	0,43
SrO	0,42	0,48	-	-	-	0,84	0,82	0,25
CaO	1,92	1,30	2,68	3,23	1,52	2,71	1,72	4,85
Na₂O	3,46	3,99	5,23	5,25	6,01	4,14	4,43	5,79
K₂O	1,14	1,93	2,66	2,20	3,37	3,60	5,23	0,98
Σύνολο	86,83	86,81	88,12	89,23	89,36	86,79	87,08	88,12

Κατανομή ιόντων με βάση 96 O

Si	39,89	39,84	39,45	39,33	39,29	38,88	29,03	38,51
Ti	0,00	0,00	0,17	0,03	0,00	0,13	0,03	0,00
Al	8,00	7,85	7,00	7,37	7,51	7,74	5,97	7,84
Fe²⁺	0,21	0,25	0,33	0,18	0,30	0,44	0,21	0,09
Mn	0,08	0,09	0,00	0,00	0,06	0,00	0,09	0,00
Mg	0,03	0,04	0,20	0,09	0,10	0,00	0,00	0,10
Ba	0,11	0,13	0,00	0,11	0,04	0,00	0,04	0,10
Sr	0,14	0,17	0,00	0,00	0,00	0,30	0,22	0,09
Ca	1,22	0,83	1,71	2,03	0,96	1,77	0,85	3,10
Na	3,97	4,62	6,03	5,98	6,87	4,91	3,97	6,72
K	0,87	1,47	2,02	1,65	2,54	2,81	3,08	0,75
Z	47,90	47,69	46,45	46,70	46,80	46,62	35,00	46,35
Si/Al	4,99	5,08	5,64	5,34	5,23	5,02	4,86	4,91

5.3. ΠΟΛΥΜΟΡΦΑ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

Ο όρος «πολύμορφα του SiO_2 » περιλαμβάνει ορυκτά όπως ο χαλαζίας, ο χριστοβαλίτης και ο τριδυμίτης, τα οποία φέρουν το χημικό τύπο SiO_2 .

Ο χαλαζίας αποτελεί το πιο διαδεδομένο ορυκτό στη φύση κι εμφανίζεται ως το βασικό συστατικό σε διάφορους τύπους πετρωμάτων. Εντοπίζεται σε ιζηματογενή, πυριγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα και συνήθως αποτελείται αποκλειστικά από SiO_2 . Ο χαλαζίας παρουσιάζει από χημική άποψη μεγάλη σταθερότητα κι αποτελεί ένα από τα ορυκτά με τη μεγαλύτερη σκληρότητα στη φύση, γεγονός που οφείλεται στους ισχυρούς δεσμούς που αναπτύσσονται στη δομή του.

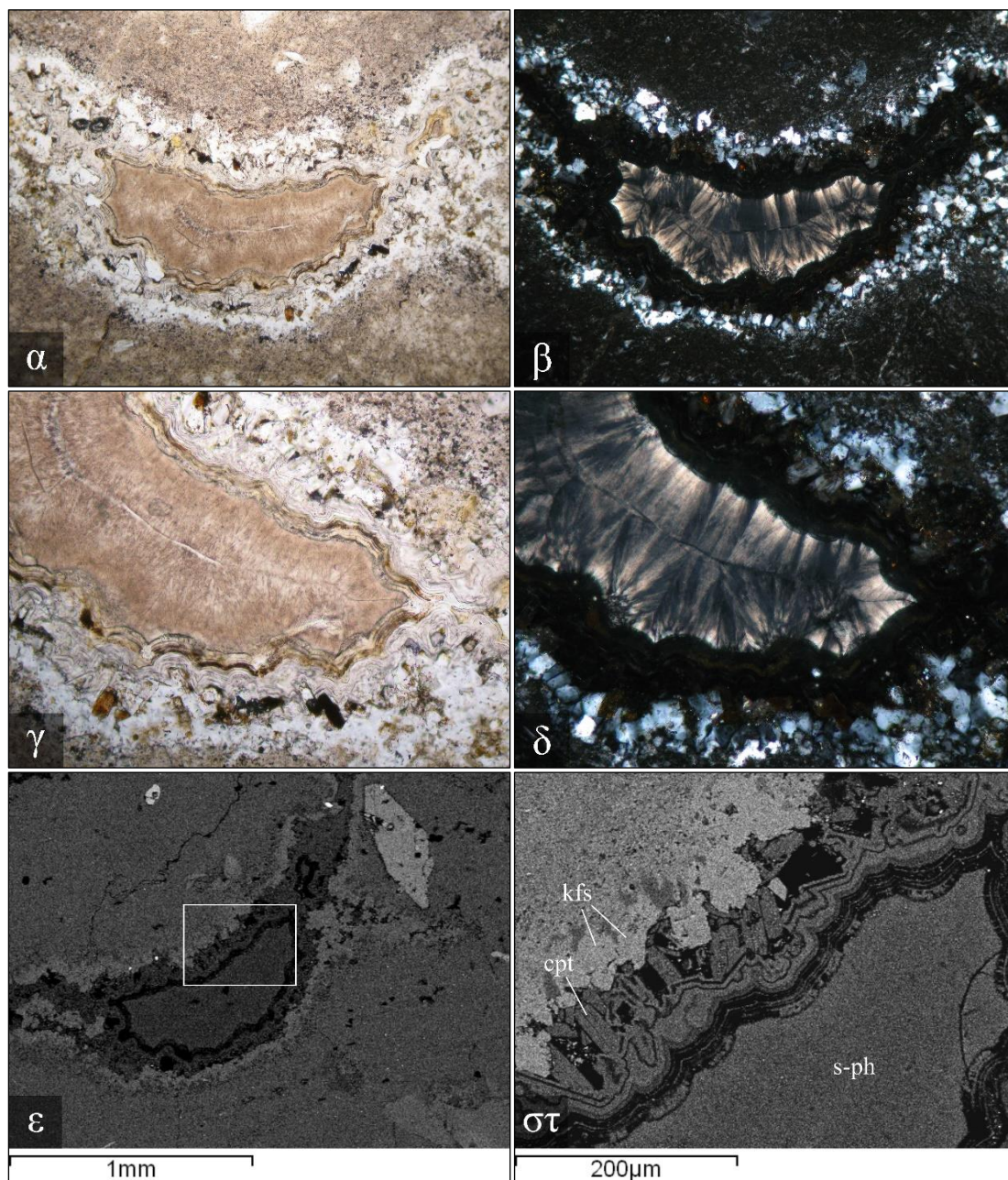
Κατά τη μελέτη με περιθλασιμετρία ακτίνων-X, προέκυψε ότι όλα τα δείγματα περιέχουν χαλαζία, σε περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 2 (Μαύρη Πέτρα, EVR63) έως 28% κ.β. (Παλαιοκκλήσι, EVR10) (Πίνακας 5.1.1). Αξίζει να σημειωθεί ότι λόγω της παρουσίας ξενόλιθων στα τοφικά λατυποπαγή δεν είναι σαφής η ακριβής προέλευση των μετρούμενων ποσοστών του χαλαζία.

Ο χριστοβαλίτης συνήθως είναι θερμοδυναμικά σταθερός σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1470°C , μέχρι και το σημείο τήξης του στους 1705°C , αλλά μπορεί να σχηματίζεται και σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες, μέσα σε πλούσια σε πυρίτιο ηφαιστειακά και ιζηματογενή περιβάλλοντα. Μπορεί να εμφανίζεται είτε με τη μορφή ανεπτυγμένων κρυστάλλων σε κοιλότητες ή να σχηματίζεται κατά την αφύαλση όξινων ηφαιστειακών πετρωμάτων, ειδικά τόφων, παρουσιάζοντας χαρακτηριστικούς βελονοειδείς κρυστάλλους μαζί με αστρίους, που αναπτύσσονται ακτινωτά γύρω από κάποιον πυρήνα (σφαιρόλιθοι). Στις περιπτώσεις ρυολίθων και ιγκνιμβριτών, στους οποίους το φαινόμενο είναι εκτεταμένο, χρησιμοποιείται ο όρος «σφαιρολιθική υφή».

Ο χριστοβαλίτης έχει καταγραφεί πολλές φορές ως ένα από τα κύρια συστατικά σε κάποιους τύπους οπάλιου, όπως ο οπάλιος-C και ο οπάλιος-CT, οι οποίοι συναντώνται κυρίως σε θαλάσσια ιζηματογενή πετρώματα που προέρχονται από βιογενή ιζήματα οπάλιου, αλλά και ως υλικό πλήρωσης κοιλοτήτων που σχηματίζεται από χαμηλής θερμοκρασίας υπόγεια ύδατα.

Από τις σχετικές ανάλυσεις με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X, προκύπτει ότι ο χριστοβαλίτης φτάνει το 14% κ.β. στα μελετώμενα δείγματα, ενώ τριδυμίτης εντοπίστηκε σε ένα μόνο δείγμα (Παλιά Λατομεία, EVR19), με περιεκτικότητα

15% κ.β. (Πίνακας 5.1.1). Από τις μικροαναλύσεις στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης δεν είναι δυνατός ο ακριβής προσδιορισμός του ορυκτού που αντιστοιχεί σε κάθε ανάλυση, γι' αυτό αναφέρονται με τον γενικό όρο «πολύμορφα του SiO_2 », και συμβολίζονται με s-ph (silica phase) (Εικόνες 5.2.6.8, 5.2.6.9, 5.2.6.11, 5.2.6.12 και 5.3.1).



Εικόνα 5.3.1. Μικροφωτογραφίες ενός συσσωματώματος που αποτελείται από πολύμορφα του διοξειδίου του πυριτίου (s-ph), κλινοπτιλόλιθο (cpt) και καλιούχο άστριο (kfs) με πολωτή (α και γ), πολωτή κι αναλυτή (β και δ), και στο SEM (ε και στ) (EVR59, Μαύρη Πέτρα).

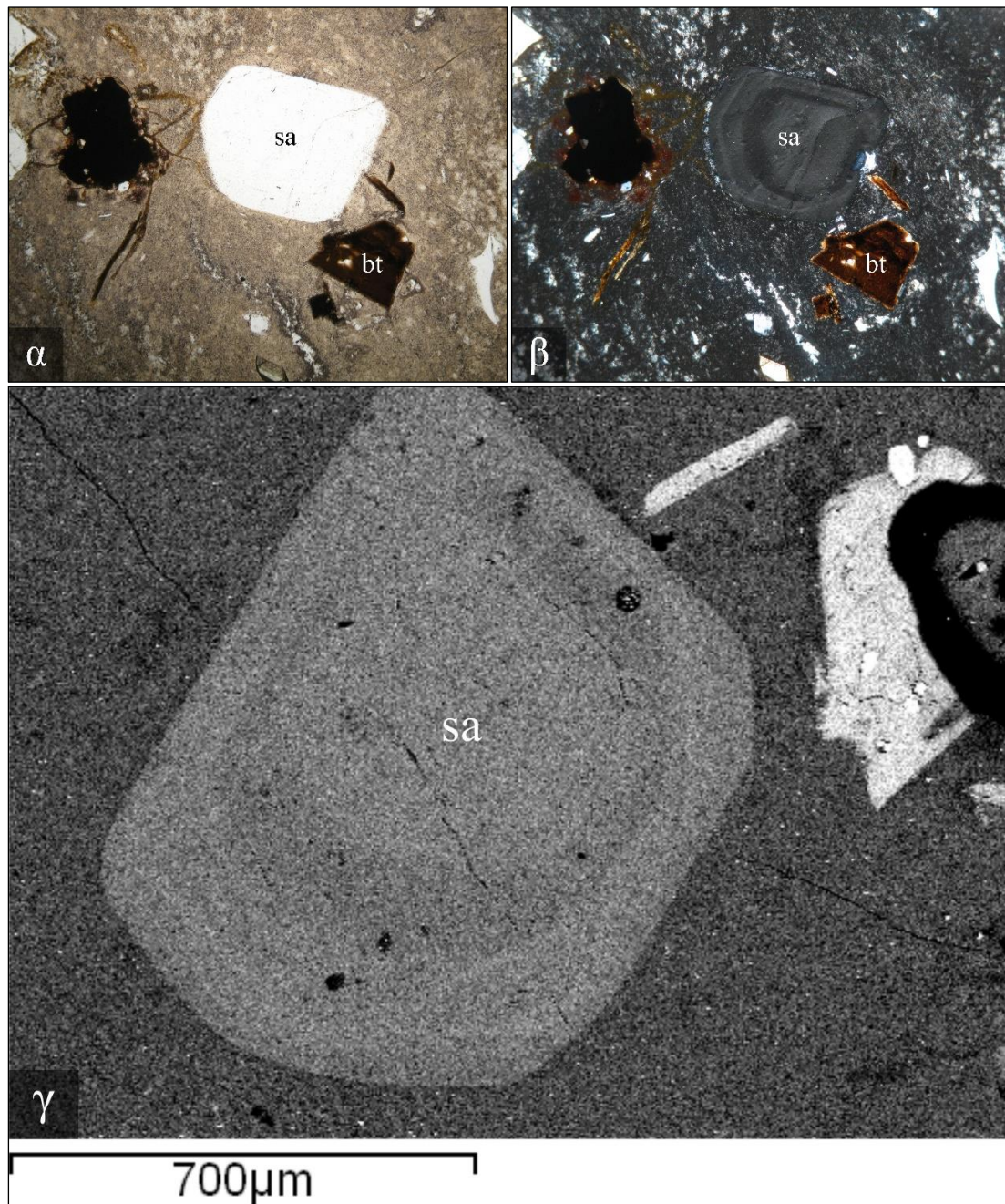
Οι άστριοι είναι η πιο διαδεδομένη ομάδα ορυκτών κι εμφανίζονται άφθονοι σχεδόν σε όλους τους τύπους πετρωμάτων. Ανήκουν στα τεκτοπυριτικά ορυκτά και διακρίνονται σε δύο μικρότερες ομάδες, τους αλκαλιούχους αστρίους, που είναι πλούσιοι σε κάλιο και νάτριο, και τα πλαγιόκλαστα, τα οποία έχουν χημική σύσταση μεταξύ αλβίτη (Ab) και ανορθίτη (An).

5.4.1. Αλκαλιούχοι άστριοι

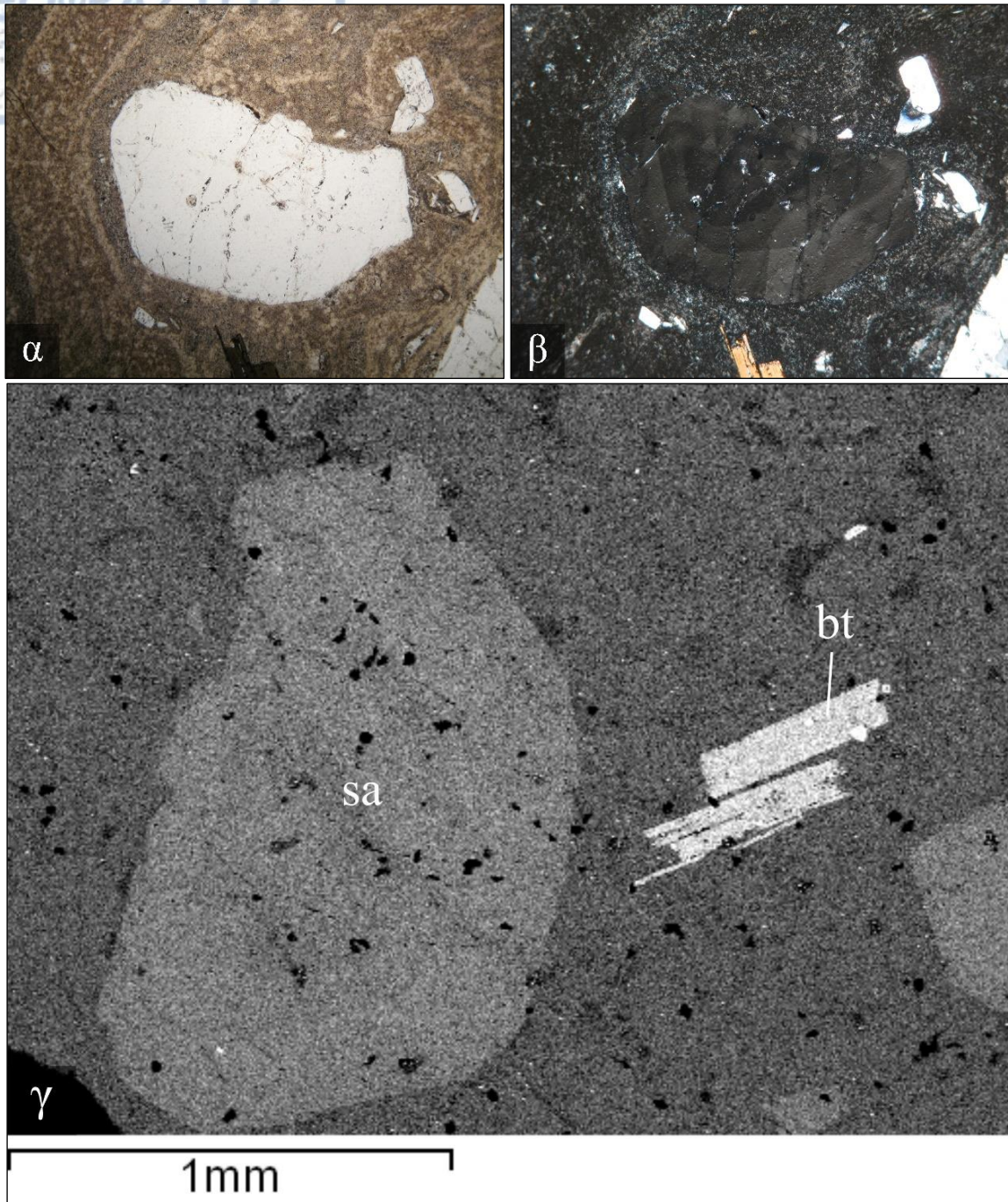
Οι αλκαλιούχοι άστριοι είναι τεκτοπυριτικά ορυκτά πλούσια σε K και Na και κρυσταλλώνονται στο μονοκλινές ή στο τρικλινές κρυσταλλογραφικό σύστημα. Η περιεκτικότητα σε καλιούχους αστρίους στους ηφαιστειοϊζηματογενείς σχηματισμούς που μελετήθηκαν με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X, υπολογίστηκε ότι κυμαίνεται από 5% κ.β. στις βορειότερες θέσεις δειγματοληψίας της περιοχής Σκαφίδα (EVR32), έως 38% κ.β. στη θέση Σύνορα I (EVR71), με μέση τιμή περίπου 20% κ.β. (Πίνακας 5.1.1). Καλιούχοι άστριοι εντοπίστηκαν σε όλα τα δείγματα, όμως, όπως και στην περίπτωση του χαλαζία, η εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την προέλευση και τη σύστασή τους δεν είναι ασφαλής λόγω της παρουσίας θραυσμάτων μεταμορφωμένων πετρωμάτων στα τοφικά λατυποπαγή.

Από τις μικροανλύσεις των αστρίων μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, καλιούχοι άστριοι εντοπίστηκαν στους τόφφους των θέσεων Παλαιοκκλήσι (EVR14) και Αλαχόπετρα (EVR74) και στον ρυόλιθο της Μαύρης Πέτρας (EVR 59). (Πίνακας 5.4.1.1). Από τα δείγματα τόφφων απουσιάζουν οι φαινοκρύσταλλοι καλιούχων αστρίων και συνήθως αποτελούν ένα από τα ορυκτά συστατικά των συσσωματωμάτων που περιγράφηκαν στην ενότητα των ζεόλιθων, μαζί με ζεόλιθους και πολύμορφα του SiO₂. Η ίδια παραγένεση παρατηρείται και με τη μορφή φλεβοειδών διεισδύσεων που διέρχονται από τη θεμελιώδη μάζα των τόφφων ή/και του ρυόλιθου (Εικόνες 5.2.6.4 και 5.3.1, αντίστοιχα). Επιπλέον, είναι πιθανό ένα ποσοστό των καλιούχων αστρίων να βρίσκεται ως μικροκρύσταλλοι στην αφαντική μάζα των τόφφων.

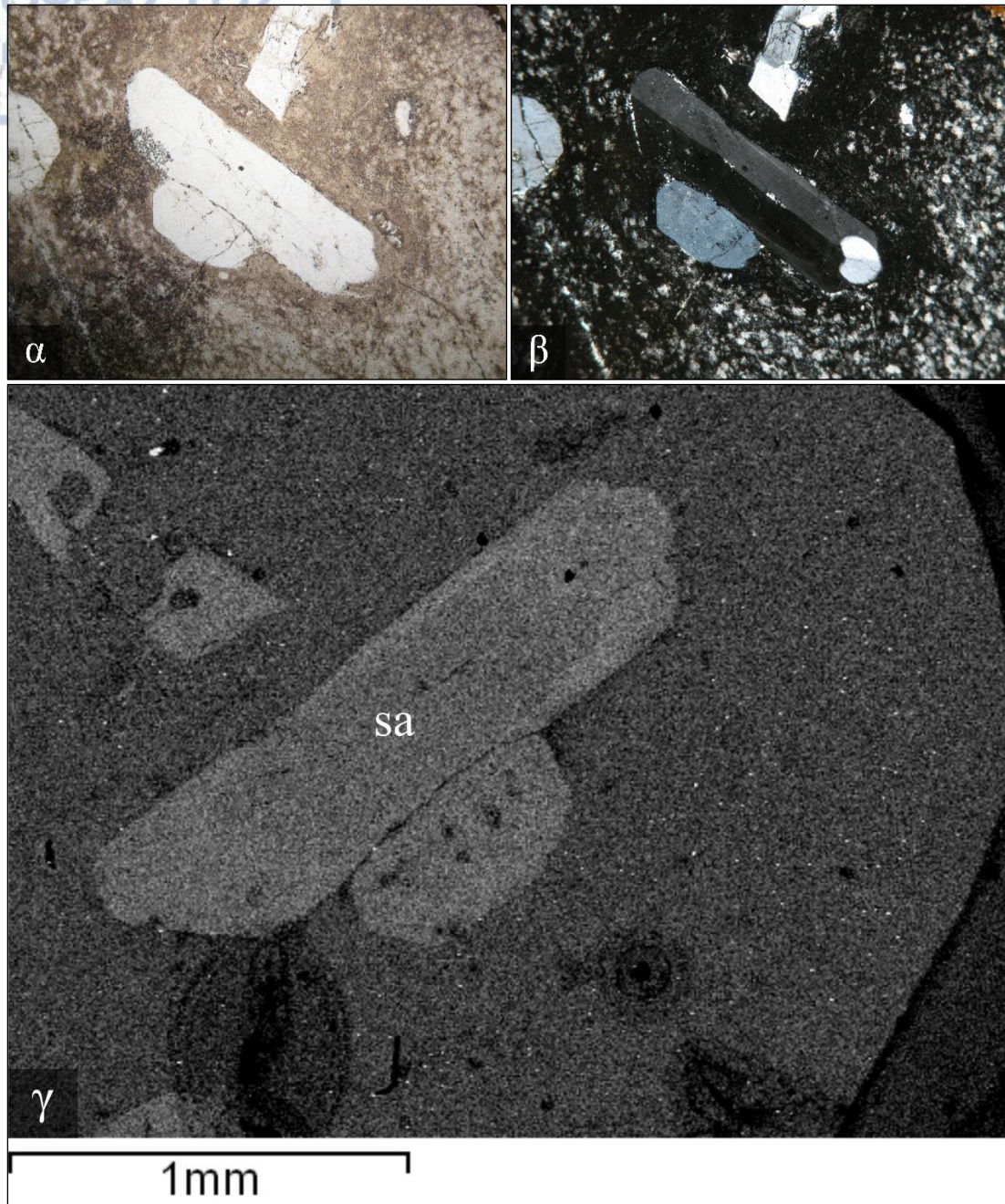
Σε αντίθεση με τους τόφφους, η εικόνα των καλιούχων αστρίων στον ρυόλιθο της Μαύρης Πέτρας, είναι τυπική εικόνα σανίδινου κι εμφανίζονται με τη μορφή υπιδιόμορφων κι ιδιόμορφων φαινοκρυστάλλων, μέσα στον τυπικό πορφυριτικό ιστό του πετρώματος. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι κρύσταλλοι είναι πρισματικοί, με χαρακτηριστική διδυμία Carlsbad κι έντονη ζώνωση, η οποία εκφράζει τη χημική μεταβολή στις περιεκτικότητες των στοιχείων (Εικόνες 5.4.1.1 έως 5.4.1.4).



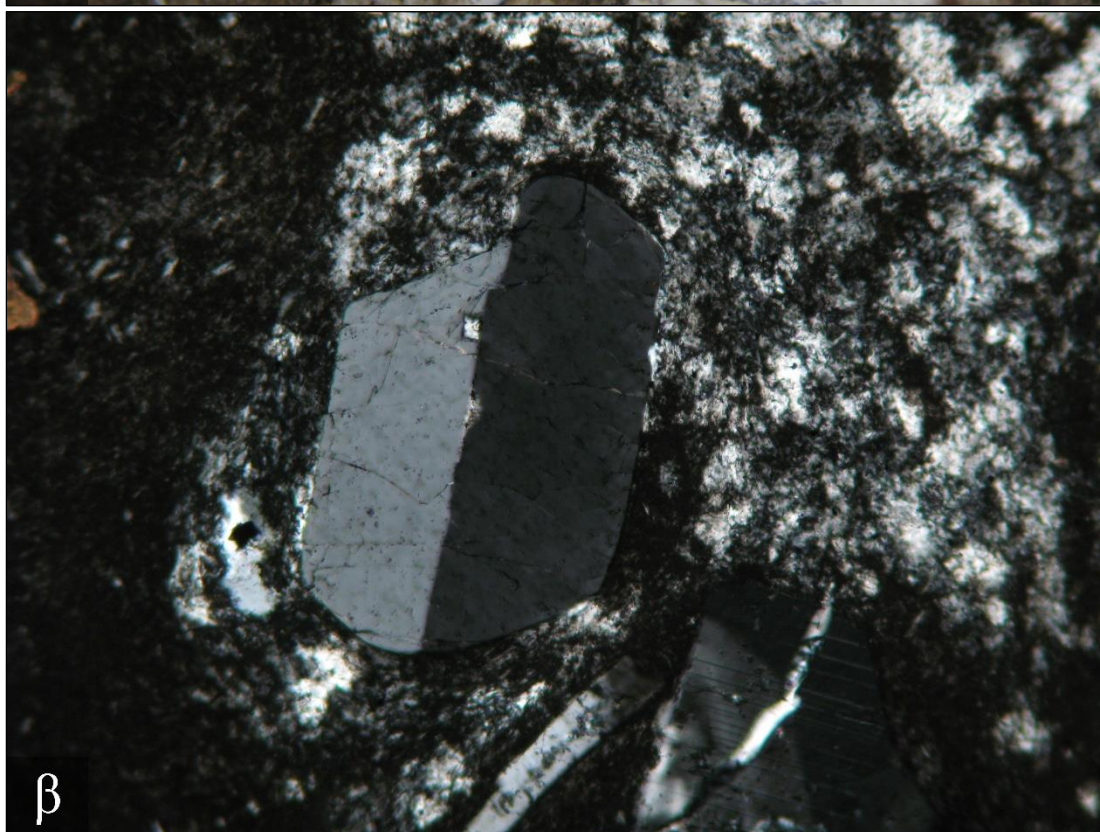
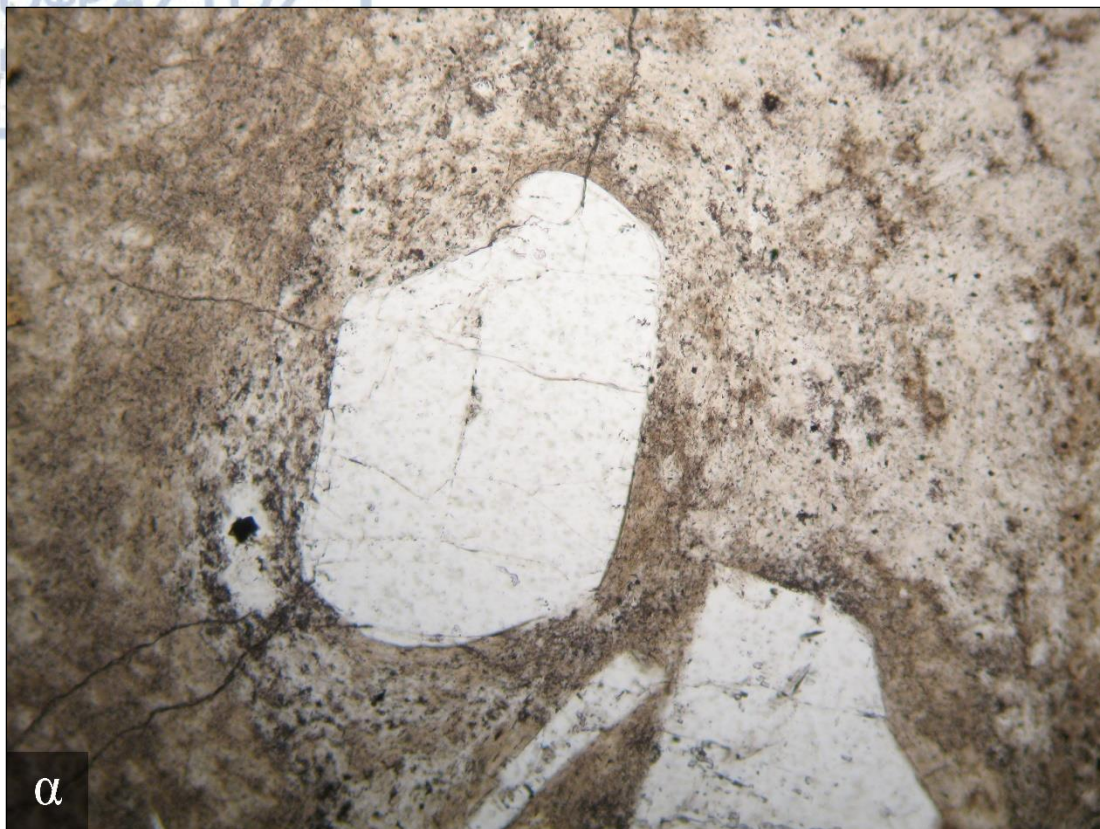
Εικόνα 5.4.1.1. Μικροφωτογραφίες φαινοκρυστάλλου σανίδινου με ευδιάκριτη ζώνωση, με πολωτή (α), πολωτή κι αναλυτή (β), και στο SEM (γ) (EVR59, Μαύρη Πέτρα).



Εικόνα 5.4.1.2. Μικροφωτογραφίες φαινοκρυστάλλου σανίδινου με ευδιάκριτη ζώνωση, με πολωτή (α), πολωτή κι αναλυτή (β), και στο SEM (δ). Διακρίνεται κρύσταλλος βιοτίτη (bt) (EVR59, Μαύρη Πέτρα).



Εικόνα 5.4.1.3. Μικροφωτογραφίες φαινοκρυστάλλου σανίδινου με χαρακτηριστική διδυμία Carlsbad, με πολωτή (α), πολωτή κι αναλυτή (β), και στο SEM (γ) (EVR59, Μαύρη Πέτρα).



Εικόνα 5.4.1.4. Μικροφωτογραφίες φαινοκρυστάλλου σανίδινου με τυπική διδυμία Carlsbad, με πολωτή (α) και πολωτή κι αναλυτή (β) (EVR59, Μαύρη Πέτρα).

Πίνακας 5.4.1.1. Χημικές μικροανλύσεις σανιδίνου (% κ.β) από τον ρυόλιθο της Μαύρης Πέτρας (EVR59). Η κατανομή ιόντων έγινε με βάση 8 άτομα οξυγόνου.

Δείγμα	EVR 59																			
	SA-1										SA-2									
	1(r)	2	3	4	5(c)	6	7	8	9	10(r)	1(r)	2	3	4	5(c)	6	7	8	9(r)	
SiO ₂	64,78	64,74	64,98	64,54	64,77	64,34	64,37	64,89	63,86	65,36	64,96	63,97	65,16	64,98	65,04	63,94	63,93	64,79	64,57	
Al ₂ O ₃	19,36	18,86	18,59	18,94	18,63	19,13	19,15	18,37	19,12	18,90	18,89	19,06	19,06	18,73	18,99	19,03	19,46	18,84	19,13	
FeO	0,16	0,19	0,34	-	0,26	0,37	-	0,58	0,39	0,28	0,22	0,26	-	0,17	-	-	-	0,27	-	
CaO	0,37	0,45	-	0,15	0,28	0,55	-	-	0,36	0,11	0,08	-	0,32	-	0,21	-	0,51	0,19	0,23	
Na ₂ O	4,21	2,77	2,62	2,06	2,72	2,79	2,90	3,13	3,03	3,31	2,67	2,46	1,94	3,03	2,73	2,55	2,30	2,60	3,12	
K ₂ O	10,14	12,40	12,87	13,45	12,43	12,13	12,13	12,00	11,68	12,04	12,87	12,68	13,96	12,21	12,66	12,35	12,82	12,81	11,74	
BaO	1,25	0,36	0,83	1,07	0,72	1,01	1,67	0,91	1,33	0,23	0,50	1,95		1,10	0,43	2,17	1,01	0,64	1,35	
Σύνολο	100,26	99,77	100,24	100,22	99,81	100,31	100,22	99,88	99,76	100,23	100,19	100,38	100,43	100,21	100,06	100,04	100,03	100,14	100,15	

Κατανομή ιόντων με βάση 8 Ο

Si	2,95	2,97	2,98	2,97	2,98	2,95	2,96	2,98	2,95	2,98	2,98	2,95	2,98	2,98	2,98	2,96	2,95	2,97	2,96
Al	1,04	1,02	1,01	1,03	1,01	1,03	1,04	1,00	1,04	1,01	1,02	1,04	1,03	1,01	1,02	1,04	1,06	1,02	1,04
Fe ³⁺	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Z	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Ca	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,03	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,03	0,01	0,01
Na	0,37	0,25	0,23	0,18	0,24	0,25	0,26	0,28	0,27	0,29	0,24	0,22	0,17	0,27	0,24	0,23	0,21	0,23	0,28
K	0,59	0,73	0,75	0,79	0,73	0,71	0,71	0,70	0,69	0,70	0,75	0,75	0,81	0,71	0,74	0,73	0,75	0,75	0,69
Ba	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,00	0,01	0,04	0,00	0,02	0,01	0,04	0,02	0,01	0,02
X	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Or (K)	58,8	72,5	75,2	79,0	73,0	70,8	71,1	70,5	68,8	69,9	75,0	74,5	81,3	71,2	73,9	73,1	75,2	74,9	68,7
Ab (Na)	37,1	24,6	23,3	18,3	24,3	24,7	25,9	27,9	27,1	29,2	23,6	21,9	17,2	26,9	24,2	22,9	20,5	23,1	27,8
An (Ca+Mn+Mg)	1,8	2,2	0,0	0,8	1,4	2,7	0,0	0,0	1,8	0,5	0,4	0,0	1,5	0,0	1,0	0,0	2,5	0,9	1,1
Cn (Ba)	2,2	0,6	1,5	1,9	1,3	1,8	3,0	1,6	2,4	0,4	0,9	3,5	0,0	2,0	0,8	3,9	1,8	1,2	2,4

Πίνακας 5.4.1.1. (συνέχεια)

Δείγμα	EVR 59																		
	SA-3											SA-4							
	1(r)	2	3	4	5	6(c)	7	8	9	10	11(r)	1(r)	2(r)	3	4(c)	5(c)	6	7	8(r)
SiO ₂	64,52	63,56	64,71	62,66	62,81	62,97	63,06	64,96	64,09	64,56	64,93	63,88	64,69	64,41	63,86	64,72	63,58	63,47	63,27
Al ₂ O ₃	19,25	19,45	18,66	19,08	19,39	18,89	19,39	18,83	19,09	18,83	19,23	19,19	18,90	19,28	18,90	19,14	19,43	19,46	18,95
FeO	0,16	0,21	0,31	0,26	-	0,57	0,07	-	-	0,17	0,03	-	-	-	0,26	0,12	-	0,26	0,71
CaO	0,41	0,44	0,05	0,10	0,31	0,21	0,37	-	0,33	0,23	0,21	0,16	0,13	0,45	0,26	0,63	0,25	0,82	0,26
Na ₂ O	2,87	2,67	2,38	2,25	2,13	2,68	2,35	2,42	2,11	2,80	3,62	2,70	2,40	2,66	2,14	2,76	2,73	2,36	2,46
K ₂ O	12,18	12,00	13,25	12,29	12,45	11,70	12,33	13,17	13,10	12,28	11,15	12,28	13,11	12,45	13,01	12,44	11,87	12,37	12,24
BaO	0,78	1,92	0,50	3,03	2,63	2,77	2,07	0,75	1,30	0,96	1,15	1,43	0,61	0,60	1,54	0,02	2,35	1,13	2,25
Σύνολο	100,17	100,24	99,86	99,68	99,72	99,79	99,64	100,12	100,02	99,83	100,31	99,65	99,84	99,86	99,96	99,83	100,22	99,87	100,14

Κατανομή ιόντων με βάση 8 O

Si	2,96	2,94	2,98	2,94	2,93	2,94	2,94	2,98	2,96	2,97	2,97	2,96	2,98	2,96	2,96	2,96	2,94	2,93	2,94
Al	1,04	1,06	1,01	1,05	1,07	1,04	1,06	1,02	1,04	1,02	1,04	1,05	1,02	1,04	1,03	1,03	1,06	1,06	1,04
Fe ³⁺	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,03
Z	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Ca	0,02	0,02	0,00	0,01	0,02	0,01	0,02	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03	0,01	0,04	0,01
Na	0,26	0,24	0,21	0,20	0,19	0,24	0,21	0,22	0,19	0,25	0,32	0,24	0,21	0,24	0,19	0,24	0,25	0,21	0,22
K	0,71	0,71	0,78	0,74	0,74	0,70	0,73	0,77	0,77	0,72	0,65	0,72	0,77	0,73	0,77	0,73	0,70	0,73	0,73
Ba	0,01	0,03	0,01	0,06	0,05	0,05	0,04	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01	0,03	0,00	0,04	0,02	0,04
X	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Or (K)	71,1	70,5	77,7	73,5	74,3	69,7	73,2	77,1	77,1	72,1	64,9	72,4	76,9	73,0	76,7	72,5	70,0	72,8	72,5
Ab (Na)	25,5	23,8	21,2	20,5	19,3	24,2	21,2	21,5	18,9	25,0	32,1	24,2	21,4	23,7	19,2	24,4	24,5	21,1	22,1
An (Ca+Mn+Mg)	2,0	2,2	0,2	0,5	1,6	1,1	1,8	0,0	1,6	1,1	1,0	0,8	0,6	2,2	1,3	3,1	1,2	4,1	1,3
Cn (Ba)	1,4	3,5	0,9	5,6	4,8	5,1	3,8	1,3	2,3	1,7	2,0	2,6	1,1	1,1	2,8	0,0	4,3	2,0	4,1

Στην πετρολογία ο όρος πλαγιόκλαστα αναφέρεται στη σειρά ορυκτών των οποίων η χημική σύσταση βρίσκεται μεταξύ του αλβίτη (Ab) και του ανορθίτη (An). Μέσω των δύο ακραίων μελών γίνεται η περιγραφή της χημικής σύστασης και των υπόλοιπων μελών της ομάδας, αναφέροντας για τον προσδιορισμό τους τα ποσοστά αλβίτη και ανορθίτη που περιέχουν. Με αυτόν τον τρόπο, προκύπτουν οι παρακάτω χημικοί τύποι:

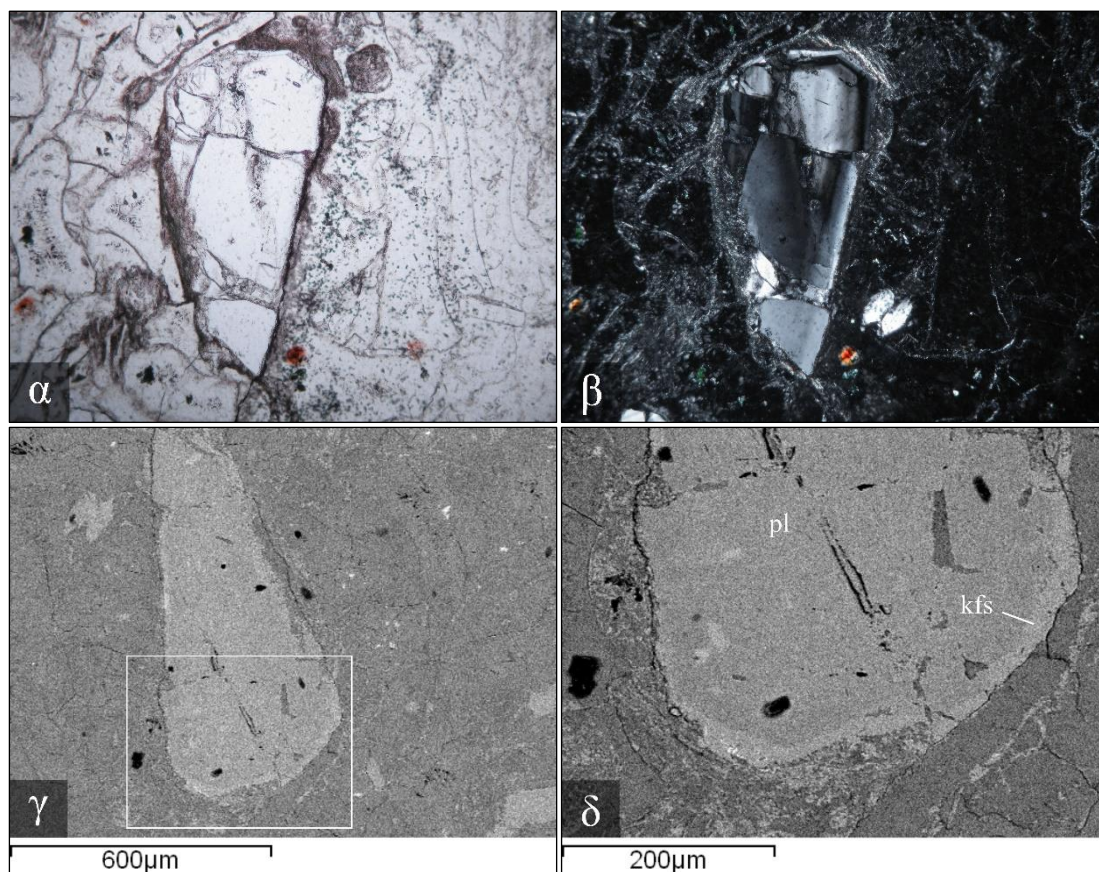
Ανορθίτης	An ₁₀₀ Ab to An ₉₀ Ab ₁₀	Ca Al ₂ Si ₂ O ₈
Βυτωβνίτης	An ₉₀ Ab ₁₀ to An ₇₀ Ab ₃₀	(Ca, Na) Al (Al, Si) Si ₂ O ₈
Λαβραδορίτης	An ₇₀ Ab ₃₀ to An ₅₀ Ab ₅₀	(Ca, Na) Al (Al, Si) Si ₂ O ₈
Ανδεσίνης	An ₅₀ Ab ₅₀ to An ₃₀ Ab ₇₀	(Na, Ca) Al (Si, Al) Si ₂ O ₈
Ολιγόκλαστο	An ₃₀ Ab ₇₀ to An ₁₀ Ab ₉₀	(Na, Ca) Al (Si, Al) Si ₂ O ₈
Αλβίτης	An ₁₀ Ab ₉₀ to An Ab ₁₀₀	Na Al Si ₃ O ₈

Από τις αναλύσεις της μεθόδου περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (Πίνακας 5.1.1) προκύπτουν περιεκτικότητες 5-33% κ.β. για τα πλαγιόκλαστα, με την υψηλότερη τιμή να εντοπίζεται στο βορειότερο τμήμα της θέσης Σκαφίδα, με ποσοστό 33% κ.β. (EVR32), ενώ με κατεύθυνση προς τα νοτιοανατολικά (EVR48), οι αντίστοιχες τιμές ελαττώνονται. Οι θέσεις Παλαιοκκλήσι (EVR10) και Παλιά Λατομεία (EVR19 και EVR22) εμφανίζουν περιεκτικότητες κάτω από 10% κ.β., ενώ στην Αλαχόπετρα δεν εντοπίστηκαν καθόλου πλαγιόκλαστα, γεγονός που επιβεβαιώθηκε και από την παρατήρηση στο πολωτικό και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Πίνακας 5.4.2.1).

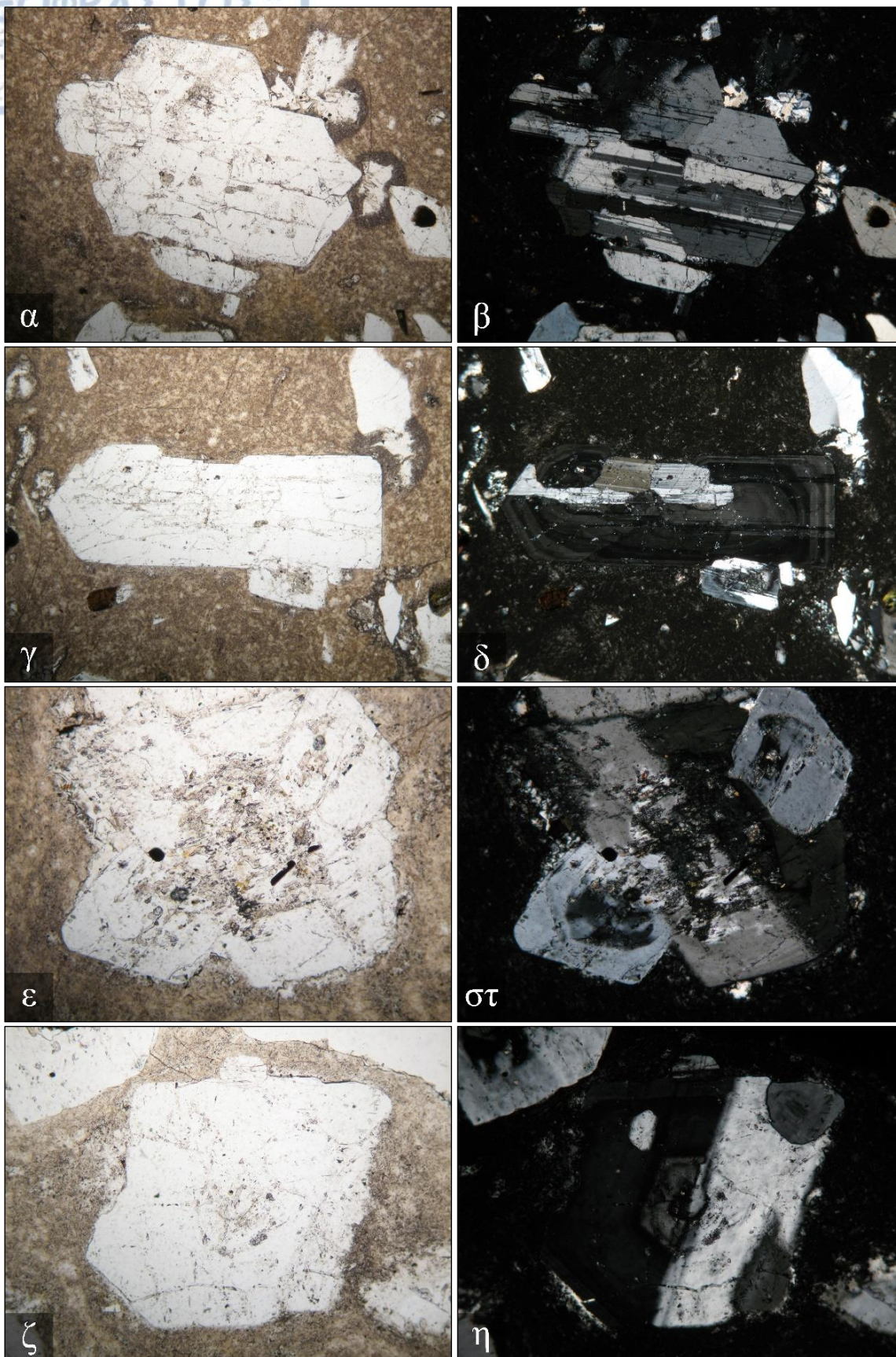
Από τη μελέτη των λεπτών-στιλπνών τομών στο πολωτικό μικροσκόπιο, διαπιστώνεται η παρουσία φαινοκρυστάλλων πλαγιόκλάστων στα δείγματα EVR49 (Σκαφίδα), EVR59 (ρυόλιθος Μαύρης Πέτρας), EVR64 (τοφικό λατυποπαγές Μαύρης Πέτρας) και EVR72 (Σύνορα Ι). Συνήθως εμφανίζουν τα τυπικά οπτικά χαρακτηριστικά των πλαγιόκλάστων, όπως διδυμία Carsbad, αλβιτική πολυδυμία και ζώνωση (Εικόνες 5.4.2.1 έως 5.4.2.4). Στο δείγμα EVR72 πολλοί από τους κρυστάλλους εμφανίζουν και φαινόμενα μαγματικής διάβρωσης (Εικόνα 5.4.2.5).

Από τις χημικές μικροανάλυσεις του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης προέκυψε ότι η χημική σύσταση των πλαγιοκλάστων του ρυόλιθου είναι κυρίως ανδεσίτης, ενώ των τοφφικών λατυποπαγών ανδεσίτης, λαβραδορίτης ή/και βυτωβνίτης. Στους ξενόλιθους των δειγμάτων EVR49 και EVR64, εντοπίστηκαν κυρίως πλαγιόκλαστα σύστασης ολιγοκλάστου (Πίνακας 5.4.2.1).

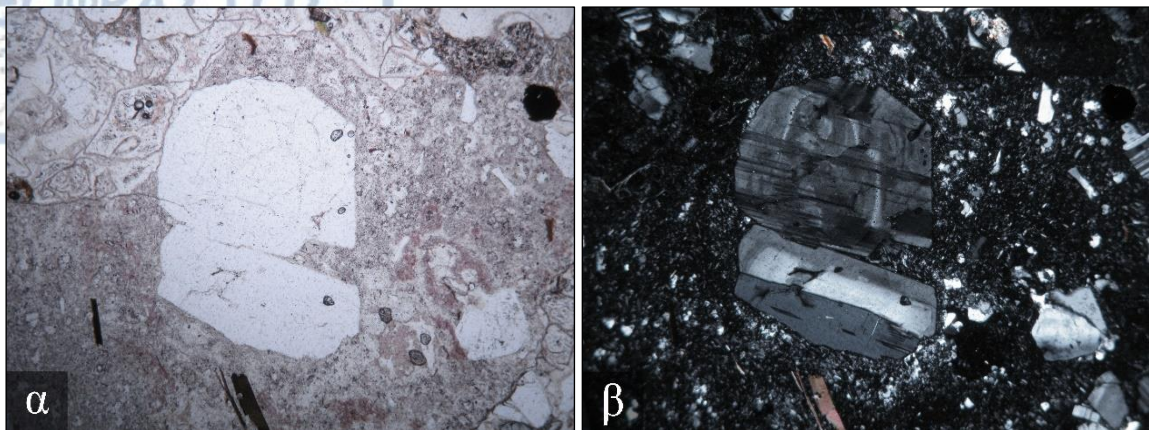
Στο δείγμα EVR49, εντοπίστηκε μια λεπτή ζώνη καλιούχου αστρίου στην περιφέρεια κάποιων πλαγιοκλάστων, ενώ από την περιφέρεια του κρυστάλλου προς τον πυρήνα η σύσταση μεταβάλλεται από αλβίτη σε λαβραδορίτη (Εικόνα 5.4.2.1). Οι κρυσταλλοί αυτοί φαίνεται να προέρχονται από τον μαρμαρυγιακό σχιστόλιθο, καθώς συνήθως εντοπίζονται κοντά σε κρυστάλλους μοσχοβίτη.



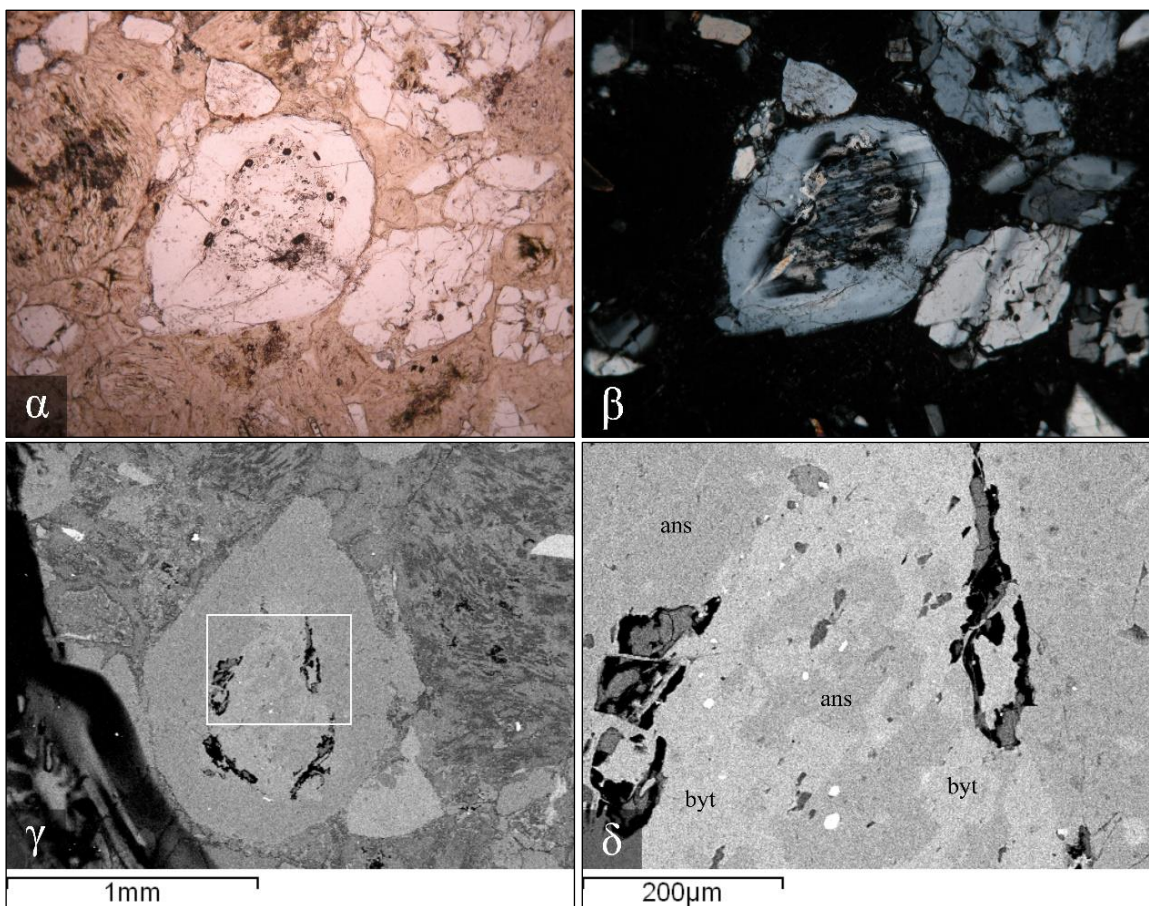
Εικόνα 5.4.2.1. Μικροφωτογραφίες φαινοκρυστάλλου πλαγιοκλάστου (pl) με ευδιάκριτη ζώνωση, με πολωτή (α), πολωτή κι αναλυτή (β), και στο SEM (γ και δ). Διακρίνεται μια λεπτή περιφερειακή ζώνη καλιούχου αστρίου (kfs) (EVR49, Σκαφίδα).



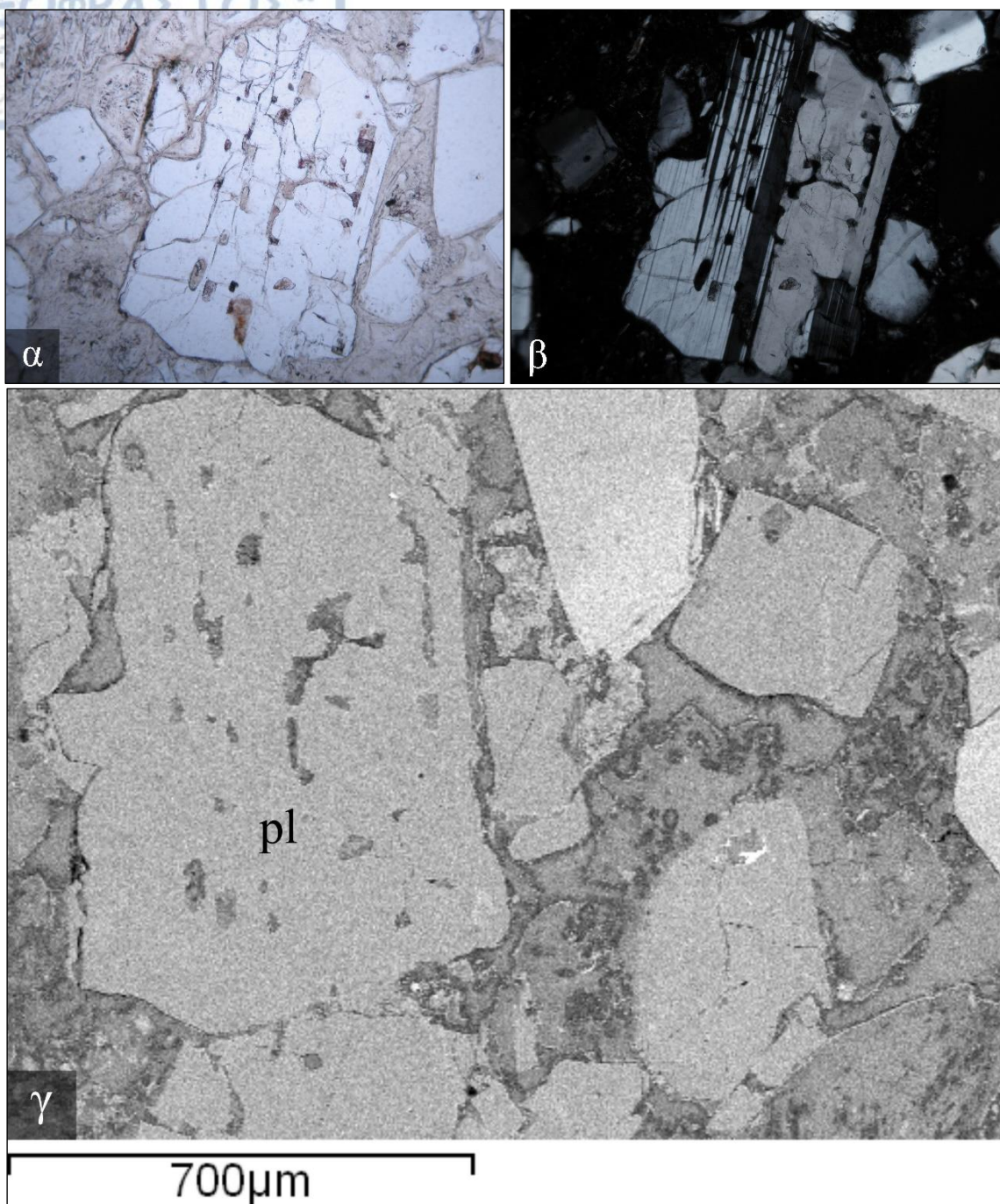
Εικόνα 5.4.2.2. Ιδιόμορφοι κρύσταλλοι ανδεσίνη με πολωτή (α, γ, ε και ζ), πολωτή κι αναλυτή (β, δ, στ και η). Διακρίνονται αλβιτική πολυδυμία, διδυμία Carlsbad και ζώνωση (EVR59, Μαύρη Πέτρα).



Εικόνα 5.4.2.3. Μικροφωτογραφίες φαινοκρυστάλλου πλαγιοκλάστου με πολωτή (α) και πολωτή κι αναλυτή (β). Διακρίνονται αλβιτική πολυδυμία, διδυμία Carsbad και ζώνωση (EVR64, Μαύρη Πέτρα).



Εικόνα 5.4.2.4. Μικροφωτογραφίες κρυστάλλου ανδεσίνη (ans), στον πυρήνα του οποίου διακρίνονται περιοχές σύστασης βυτωβνίτη (byt), με πολωτή (α), πολωτή κι αναλυτή (β), και στο SEM (γ και δ) (EVR72, Σύνορα Ι).



Εικόνα 5.4.2.5. Μικροφωτογραφίες κρυστάλλου πλαγιοκλάστου (pl), με πολωτή (α), πολωτή κι αναλυτή (β) και στο SEM (γ). Από την περιφέρεια προς τον πυρήνα, η χημική του σύσταση μεταβάλλεται από ανδεσίνη σε ολιγόκλαστο. Διακρίνονται αλβιτική πολυδυμία και φαινόμενα μαγματικής διάβρωσης (EVR72, Σύνορα Ι).

Πίνακας 5.4.2.1. Χημικές μικροανλύσεις πλαγιокλάστου (% κ.β) από αντιπροσωπευτικά δείγματα των πετρωμάτων της ευρύτερης περιοχής των Πετρωτών του Ν. Έβρου. Η κατανομή ιόντων έγινε με βάση 8 άτομα οξυγόνου.

Δείγμα	EVR 49													
	PL-1									PL-2				
	1(r)*	2*	3	4	5	6	7(c)	8	9	1(r)	2	3	4(c)	5
SiO ₂	64,00	64,02	67,56	68,03	53,23	53,33	52,67	56,14	56,10	63,83	64,01	63,67	63,73	64,70
Al ₂ O ₃	17,29	18,31	19,57	18,78	29,08	29,23	29,60	26,92	27,66	22,09	22,40	22,00	22,04	21,35
FeO	1,43	0,54	0,10	0,62	0,51	0,46	0,39	0,82	0,24	0,14	-	0,45	0,11	0,42
CaO	-	-	-	-	11,59	11,69	12,11	9,55	9,55	3,51	3,53	3,53	3,20	2,53
Na ₂ O	0,08	0,19	10,98	11,08	4,44	4,65	4,36	5,57	5,53	8,28	8,47	8,22	8,30	8,57
K ₂ O	16,51	16,32	0,84	0,78	0,62	0,38	0,39	0,76	1,03	2,03	1,92	2,15	2,10	2,51
BaO	0,41	0,70	0,83	0,35	0,29	0,23	0,20	0,37	0,00	0,15	-	0,13	0,75	-
Σύνολο	99,73	100,09	99,88	99,64	99,78	99,96	99,72	100,13	100,11	100,03	100,34	100,14	100,23	100,07

Κατανομή ιόντων με βάση 8 Ο

Si	2,99	2,98	2,98	3,00	2,42	2,42	2,40	2,54	2,53	2,84	2,83	2,83	2,84	2,87
Al	0,95	1,00	1,02	0,98	1,56	1,56	1,59	1,43	1,47	1,16	1,17	1,15	1,16	1,12
Fe ³⁺	0,06	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02
Z	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,57	0,57	0,59	0,46	0,46	0,17	0,17	0,17	0,15	0,12
Na	0,01	0,02	0,94	0,95	0,39	0,41	0,39	0,49	0,48	0,71	0,73	0,71	0,72	0,74
K	0,98	0,97	0,05	0,04	0,04	0,02	0,02	0,04	0,06	0,12	0,11	0,12	0,12	0,14
Ba	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
X	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Or (K)	98,5	97,0	4,7	4,4	3,6	2,2	2,2	4,4	5,9	11,5	10,8	12,2	11,9	14,2
Ab (Na)	0,7	1,7	93,8	95,0	39,3	40,8	38,5	48,8	48,2	71,5	72,5	70,8	71,6	73,8
An (Ca+Mn+Mg)	0,0	0,0	0,0	0,0	56,6	56,6	58,9	46,2	45,9	16,7	16,7	16,8	15,2	12,0
Cn (Ba)	0,8	1,3	1,4	0,6	0,5	0,4	0,4	0,7	0,0	0,3	0,0	0,2	1,3	0,0

*Μικροανλύσεις του καλιούχου αστρίου, ο οποίος αποτελεί την περιφερειακή ζώνη του πλαγιοκλάστου PL-1.

Πίνακας 5.4.2.1. (συνέχεια)

Δείγμα	EVR 59									EVR64													
	PL-3									PL-4									PL-5		PL-6		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	8	9	1	2	1(r)	2	3(c)	
SiO ₂	65,92	59,31	59,51	58,81	60,20	60,58	58,93	59,82	58,11	63,08	62,80	65,02	61,65	62,98	61,62	59,17	61,53	65,35	63,53	56,90	57,25	55,76	
Al ₂ O ₃	19,70	25,67	24,85	25,84	24,40	24,33	25,97	25,23	26,33	23,25	23,54	21,88	23,40	23,12	23,42	25,43	23,88	21,51	22,20	26,79	26,08	26,73	
FeO	0,42	0,07	0,17	0,13	0,37	0,27	0,13	0,07	0,11	-	-	-	0,34	0,21	0,11	0,14	0,32	0,34	0,85	0,47	0,29	0,98	
CaO	0,87	7,33	6,40	7,53	6,03	5,91	7,62	7,03	8,03	4,61	4,52	2,99	4,75	4,65	4,92	7,23	5,33	2,78	3,77	8,91	8,33	9,53	
Na ₂ O	7,96	7,05	6,12	6,76	7,38	7,42	6,96	6,95	6,43	8,88	9,08	10,05	8,23	8,72	7,27	5,98	8,19	10,07	8,91	5,60	5,39	4,96	
K ₂ O	4,66	0,74	2,71	0,76	1,17	1,22	0,57	1,05	0,91	0,33	0,08	-	0,83	0,61	2,22	2,30	0,56	0,22	1,01	1,37	1,96	1,64	
BaO	0,29	-	0,26	0,36	0,21	0,38	-	0,08	0,27	-	0,07	-	0,60	-	0,28	-	0,32	-	-	-	0,49	0,16	
Σύνολο	99,83	100,16	100,02	100,18	99,76	100,11	100,18	100,23	100,19	100,16	100,09	99,94	99,81	100,29	99,85	100,25	100,13	100,26	100,27	100,03	99,78	99,76	

Κατανομή ιόντων με βάση 8 O

Si	2,95	2,65	2,68	2,63	2,70	2,71	2,63	2,67	2,61	2,79	2,78	2,86	2,76	2,78	2,76	2,65	2,74	2,87	2,81	2,56	2,59	2,53
Al	1,04	1,35	1,32	1,36	1,29	1,28	1,37	1,33	1,39	1,21	1,23	1,14	1,23	1,20	1,24	1,34	1,25	1,11	1,16	1,42	1,39	1,43
Fe ³⁺	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02	0,01	0,04
Z	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Ca	0,04	0,35	0,31	0,36	0,29	0,28	0,36	0,34	0,39	0,22	0,21	0,14	0,23	0,22	0,24	0,35	0,25	0,13	0,18	0,43	0,40	0,46
Na	0,69	0,61	0,53	0,59	0,64	0,64	0,60	0,60	0,56	0,76	0,78	0,86	0,71	0,75	0,63	0,52	0,71	0,86	0,77	0,49	0,47	0,44
K	0,27	0,04	0,16	0,04	0,07	0,07	0,03	0,06	0,05	0,02	0,00	0,00	0,05	0,03	0,13	0,13	0,03	0,01	0,06	0,08	0,11	0,10
Ba	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
X	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Or (K)	26,5	4,2	15,5	4,3	6,7	7,0	3,2	6,0	5,2	1,9	0,5	0,0	4,8	3,4	12,7	13,2	3,2	1,2	5,7	7,9	11,3	9,5
Ab (Na)	68,8	60,9	53,3	58,8	64,1	64,2	60,3	60,2	55,8	76,2	78,0	85,9	71,4	74,6	63,2	52,1	70,8	85,7	76,4	49,0	47,4	43,7
An (Ca+Mn+Mg)	4,2	34,9	30,8	36,2	28,9	28,2	36,5	33,6	38,5	21,9	21,5	14,1	22,8	22,0	23,6	34,7	25,4	13,1	17,9	43,1	40,4	46,4
Cn (Ba)	0,5	0,0	0,5	0,6	0,4	0,7	0,0	0,1	0,5	0,0	0,1	0,0	1,1	0,0	0,5	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,9	0,3

Πίνακας 5.4.2.1. (συνέχεια)

Δείγμα	EVR 72																				
	PL-7			PL-8								PL-9					PL-10				
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	1(r)	2	3	4(c)	5	1	2	3	4	5
SiO ₂	59,78	59,93	59,92	47,31	47,36	57,40	46,75	55,97	46,29	56,04	46,08	60,90	61,32	59,18	59,49	59,44	58,88	59,12	58,97	59,76	59,33
Al ₂ O ₃	24,75	25,27	25,14	32,97	33,00	26,57	34,18	27,71	34,06	27,67	34,40	24,42	24,18	25,03	24,61	25,07	25,87	24,57	26,04	24,76	25,32
FeO	0,38	-	-	0,67	0,67	0,42	0,24	0,23	0,68	0,09	0,26	0,04	-	0,27	0,61	0,58	0,18	1,00	-	0,42	-
CaO	6,79	6,75	6,50	16,49	16,51	8,57	17,24	9,73	17,53	9,56	17,62	5,79	5,48	6,71	6,59	7,04	7,64	6,67	7,65	6,63	6,79
Na ₂ O	7,32	7,00	7,38	1,83	1,84	6,48	1,74	5,41	1,34	5,72	1,41	7,56	7,45	5,73	6,98	7,07	6,68	6,99	6,79	6,99	7,08
K ₂ O	0,62	1,24	0,80	0,32	0,32	0,41	-	1,03	0,29	0,62	0,11	1,17	1,67	2,97	1,10	0,80	0,96	1,02	0,81	1,32	0,93
BaO	-	-	0,43	0,19	0,19	-	-	-	-	0,14	-	0,29	-	0,34	0,63	0,11	-	0,54	-	-	0,31
Σύνολο	99,64	100,19	100,17	99,79	99,89	99,86	100,15	100,07	100,19	99,83	99,86	100,17	100,11	100,23	100,01	100,11	100,22	99,92	100,26	99,88	99,77

Κατανομή ιόντων με βάση 8 O

Si	2,68	2,67	2,68	2,18	2,18	2,58	2,14	2,52	2,13	2,53	2,12	2,72	2,73	2,66	2,67	2,66	2,63	2,66	2,63	2,68	2,66
Al	1,31	1,33	1,32	1,79	1,79	1,41	1,85	1,47	1,85	1,47	1,87	1,28	1,27	1,33	1,30	1,32	1,36	1,30	1,37	1,31	1,34
Fe ³⁺	0,01	0,00	0,00	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,01	0,04	0,00	0,02	0,00
Z	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Ca	0,33	0,32	0,31	0,82	0,82	0,41	0,85	0,47	0,86	0,46	0,87	0,28	0,26	0,32	0,32	0,34	0,37	0,32	0,37	0,32	0,33
Na	0,64	0,61	0,64	0,16	0,16	0,56	0,16	0,47	0,12	0,50	0,13	0,65	0,64	0,50	0,61	0,61	0,58	0,61	0,59	0,61	0,62
K	0,04	0,07	0,05	0,02	0,02	0,02	0,00	0,06	0,02	0,04	0,01	0,07	0,09	0,17	0,06	0,05	0,05	0,06	0,05	0,08	0,05
Ba	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
X	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Or (K)	3,6	7,1	4,6	1,9	1,9	2,4	0,0	5,9	1,7	3,6	0,6	6,6	9,5	17,1	6,3	4,6	5,5	5,9	4,6	7,6	5,3
Ab (Na)	63,8	60,6	63,7	16,4	16,4	56,4	15,5	47,2	12,0	50,0	12,5	65,3	64,4	50,0	60,9	61,4	57,9	61,0	58,8	60,6	61,5
An (Ca+Mn+Mg)	32,7	32,3	31,0	81,4	81,4	41,2	84,5	46,9	86,3	46,2	86,8	27,6	26,2	32,4	31,7	33,8	36,6	32,2	36,6	31,8	32,6
Cn (Ba)	0,0	0,0	0,8	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,5	0,0	0,6	1,1	0,2	0,0	1,0	0,0	0,0	0,6

Οι μαρμαρυγίες αποτελούν μία μεγάλη ομάδα ορυκτών, οι οποίοι λόγω της δομής τους κατατάσσονται στην κατηγορία των φυλλοπυριτικών ορυκτών. Παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλομορφία κι εμφανίζονται σε πυριγενή, μεταμορφωμένα και ιζηματογενή πετρώματα, ανάλογα με τη χημική τους σύσταση. Η δυσκολία στη λεπτομερή κατάταξή τους έγκειται κυρίως στο γεγονός ότι χαρακτηρίζονται από μεγάλο εύρος στη χημική τους σύσταση, καθώς φιλοξενούν πληθώρα στοιχείων στη δομή τους.

Η ομάδα των μαρμαρυγιών αποτελείται από ορυκτά των οποίων η δομική μονάδα χαρακτηρίζεται από την παρουσία ενός οκταεδρικού φύλλου (Os) ανάμεσα σε δύο αντικριστά τετραεδρικά φύλλα (Ts). Τα φύλλα αυτά σχηματίζουν ένα στρώμα (M) που διαχωρίζεται από τα γειτονικά από παρεμβαλλόμενα επίπεδα άνυδρων κατιόντων (I), δημιουργώντας την ακολουθία ...I Ts Os Ts I Ts Os Ts... Τα τετραεδρικά φύλλα έχουν σύσταση T_2O_5 και το κάθε τετράεδρο συνδέεται με τα γειτονικά του με τα τρία άτομα O της βάσης. Η τέταρτη κορυφή αντιστοιχεί στο άτομο O του τετραέδρου που συνδέεται με το οκταεδρικό φύλλο (Rieder *et al.*, 1998, 1999). Αναλυτικότερα, οι Ferraris & Ivaldi (2002) περιέγραψαν την ακολουθία στρωμάτων όπως δίνεται παρακάτω:

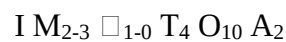
1. Κατώτερο επίπεδο O_{bl} των ατόμων βάσης (b) του O που ανήκουν στα τετράεδρα και συμμετέχουν στη διάταξη του παρεμβαλλόμενου επιπέδου κατιόντων I.
2. Κατώτερο επίπεδο Z_I των τεσσάρων (4) συντεταγμένων τετραεδρικών κατιόντων.
3. Κατώτερο επίπεδο O_{al} των ατόμων O που βρίσκονται στην κορυφή του τετραέδρου και μοιράζονται μεταξύ των τετραέδρων και του υπερκείμενου επιπέδου των οκταέδρων.
4. Επίπεδο Y των οκταεδρικών κατιόντων.
5. Ανώτερο επίπεδο O_{au} των ατόμων O που βρίσκονται στην κορυφή του τετραέδρου και μοιράζονται μεταξύ των τετραέδρων και του υποκείμενου επιπέδου των οκταέδρων.

6. Ανώτερο επίπεδο Z_u των τεσσάρων (4) συντεταγμένων τετραεδρικών κατιόντων.

7. Ανώτερο επίπεδο O_{bu} των ατόμων βάσης (b) του O που ανήκουν στα τετράεδρα και συμμετέχουν στη διάταξη του παρεμβαλλόμενου επιπέδου κατιόντων I.

8. Επίπεδο I των παρεμβαλλόμενων κατιόντων

Σύμφωνα με τους Rieder *et al.* (1998, 1999) η απλοποιημένη μορφή του χημικού τύπου των μαρμαρυγιών μπορεί να εκφραστεί ως:



Όπου:

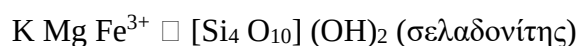
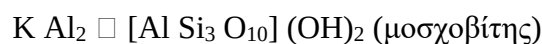
- I = Cs, K, Na, NH_4 , Rb, Ba, Ca
- M = Li, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg, Mn^{2+} , Mn^{3+} , Zn, Al, Cr, V, Ti
- T = Be, Al, B, Fe^{+3} , Si
- A = Cl, F, OH, O (οξυ-μαρμαρυγίες), S

Ανάλογα με τη φύση των παρεμβαλλόμενων I κατιόντων, οι μαρμαρυγίες διακρίνονται σε δύο υποκατηγορίες: τους «κανονικούς» (true) και τους «εύθραυστους» (brittle). Αν τα κατιόντα της θέσης I είναι μονοσθενή σε ποσοστό μεγαλύτερο του 50%, τότε ο μαρμαρυγίας χαρακτηρίζεται «κανονικός», ενώ αν τα κατιόντα είναι δισθενή σε ποσοστό μεγαλύτερο του 50%, τότε χαρακτηρίζεται «εύθραυστος». Ακόμη, η τιμή ^{VI}R είναι αυτή που κατηγοριοποιεί τους μαρμαρυγίες σε διοκταεδρικούς και τριοκταεδρικούς. Η τιμή αυτή περιγράφει τον αριθμό των οκταεδρικών κατιόντων της θέσης M ανά δομική μονάδα. Αν $^{VI}R < 2,5$ θεωρούνται διοκταεδρικοί, ενώ στην περίπτωση που είναι $^{VI}R \geq 2,5$ θεωρούνται τριοκταεδρικοί (Rieder *et al.*, 1998, 1999; Tischendorf *et al.*, 2007). Επιπλέον, οι Tischendorf *et al.* (2007) μελετώντας τη φύση και τα ποσοστά των κατιόντων που είναι διεταγμένα σε οκτάεδρα, πρότειναν τέσσερις (4) κατηγορίες για τους κανονικούς μαρμαρυγίες: 1) σειρά φλογοπίτη – αννίτη, 2) σειρά σιδηροφυλλίτη – πολυλιθιονίτη, 3) ομάδα ταινιολίτη, και 4) σειρά μοσχοβίτη – σελαδονίτη. Οι τρεις (3) πρώτες κατηγορίες αφορούν τριοκταεδρικούς μαρμαρυγίες, ενώ η σειρά μοσχοβίτη – σελαδονίτη αφορά διοκταεδρικούς.

Η παρουσία μαρμαρυγιών στα δείγματα της συγκεκριμένης εργασίας εντοπίστηκε αρχικά από το πολωτικό μικροσκόπιο, όπου παρατηρήθηκε η ύπαρξη βιοτίτη, μοσχοβίτη και σελαδονίτη. Ο βιοτίτης αποτελεί ορυκτό συστατικό των τόφφων, του ρυόλιθου, αλλά και των μεταμορφικών θραυσμάτων που βρέθηκαν μέσα στα δείγματα. Ο σελαδονίτης εμφανίζεται ως προϊόν αργιλικής εξαλλοίωσης και συνοδεύει τον κλινοπιλόλιθο που προκύπτει από την ζεολιθοποίηση του ηφαιστειακού γυαλιού, ενώ ο μοσχοβίτης αποκολλήθηκε από τα θραύσματα μαρμαρυγιακών σχιστόλιθων και βρίσκεται διάσπαρτος στη θεμελιώδη μάζα των τόφφων. Μέσω της μεθόδου της περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-Χ υπολογίστηκαν τιμές για το σύνολο των μαρμαρυγιών που δεν ξεπερνούν το 5% κ.β., με εξαίρεση το δείγμα της Αλαχόπετρας, όπου η περιεκτικότητα φτάνει το 11% κ.β. (Πίνακας 5.1.1).

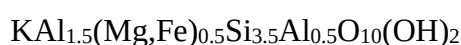
5.5.1. Διοκταεδρικοί μαρμαρυγίες

Η σειρά μοσχοβίτη – σελαδονίτη, όπως περιγράφεται από τους Tischendorf *et al.* (2007), θεωρείται ομάδα κανονικών διοκταεδρικών μαρμαρυγιών με χημικούς τύπους για τα δύο ακραία μέλη:

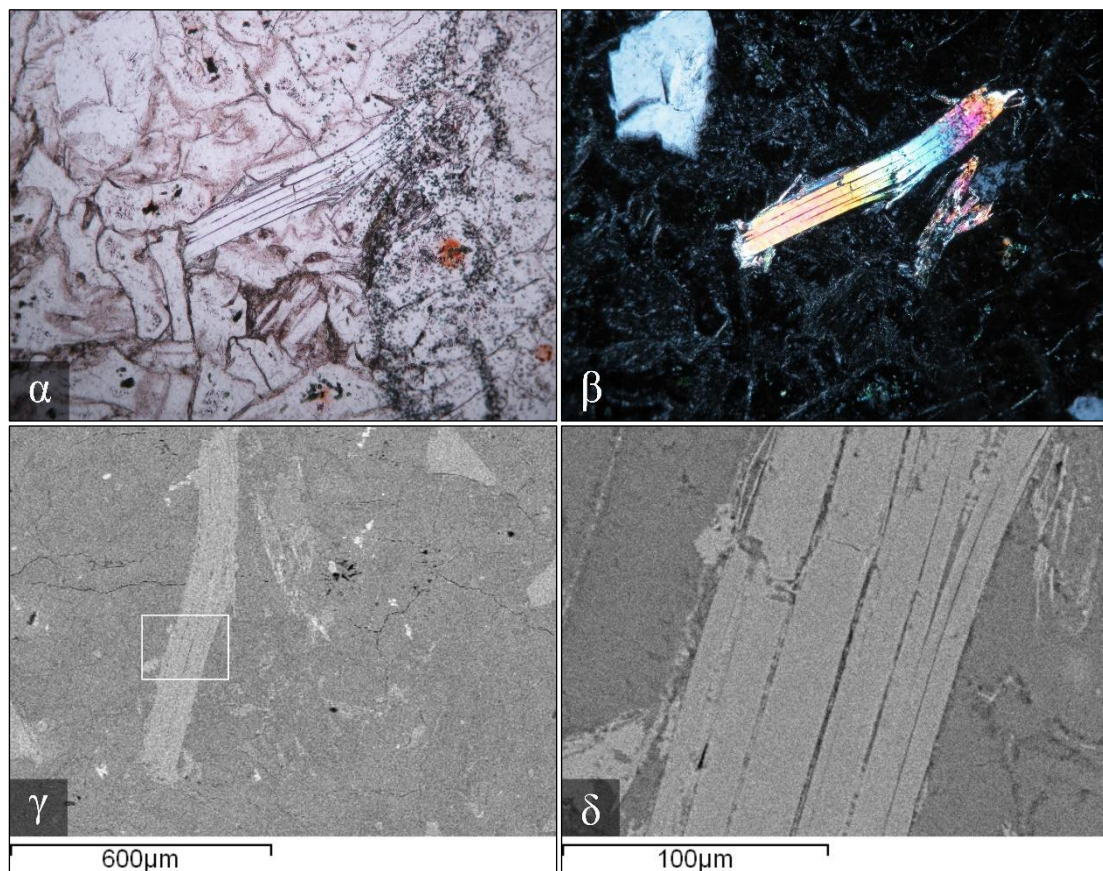


Η κατάταξη της συγκεκριμένης ομάδας γίνεται βάσει των μεταβολών του λόγου $^{\text{VI}}\text{Al} / (^{\text{VI}}\text{Al} + \text{Fe}_{\text{tot}} + \text{Mg})$ που συμβολίζεται ως Al#. Για τον μοσχοβίτη θεωρείται ότι $\text{Al\#} > 0,5$ και τον σελαδονίτη $\text{Al\#} < 0,5$.

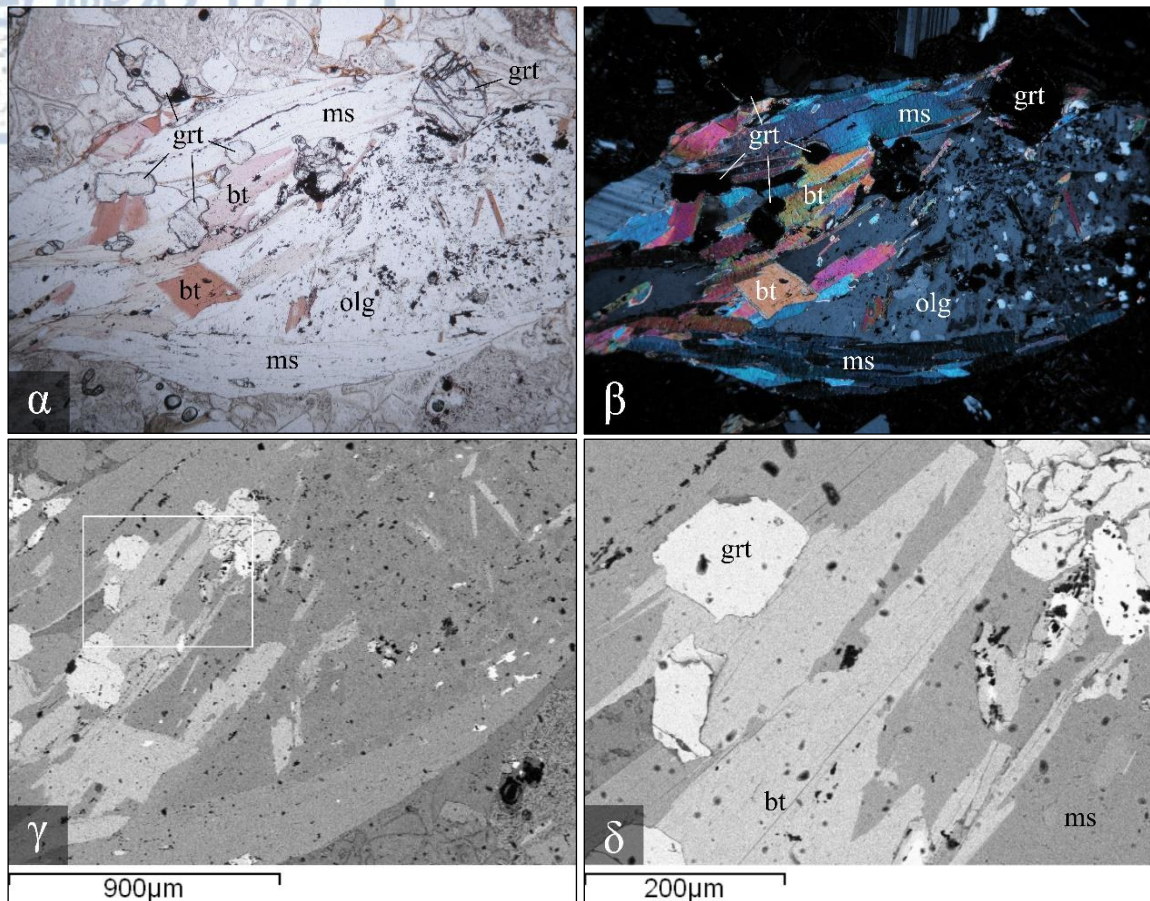
Στη σειρά αυτή εντάσσεται κι ο φεγγίτης, ο οποίος σύμφωνα με τους Tappert *et al.* (2013), βάσει της χημικής του σύστασης, βρίσκεται μεταξύ του μοσχοβίτη, του αργιλοσελαδονίτη και του σιδηροαργιλοσελαδονίτη, με Si μεταξύ 3,1 και 3,5 άτομα ανά δομική μονάδα (apfu). Ο γενικευμένος χημικός τύπος του φεγγίτη, σύμφωνα με τον Bailey (1984) μπορεί να διατυπωθεί ως εξής:



Μοσχοβίτης εντοπίστηκε μόνο στα δείγματα EVR49 και EVR64. Κατά την παρατήρηση στο πολωτικό μικροσκόπιο παρουσιάζεται άχρωμος με χαμηλό έως μέτριο ανάγλυφο, ενώ με πολωτή κι αναλυτή διακρίνεται μαρμαρυγής κατάσβεσης κι υψηλά χρώματα πόλωσης. Συχνά βρίσκεται διάσπαρτος μέσα στη θεμελιώδη μάζα των τοφφικών λατυποπαγών κι εμφανίζεται κεκαμμένος (Εικόνα 5.5.1.1). Η παρουσία του οφείλεται στα θραύσματα μαρμαρυγιακών σχιστόλιθων που περιέχονται στα τοφφικά λατυποπαγή (Εικόνα 5.5.1.2).



Εικόνα 5.5.1.1. Μικροφωτογραφίες κρύσταλλου μοσχοβίτη στη θεμελιώδη μάζα του τοφφικού λατυποπαγούς (EVR49, Σκαφίδα).



Εικόνα 5.5.1.2. Μικροφωτογραφίες ξενόλιθου μαρμαρυγιακού σχιστόλιθου μέσα στο τοφφικό λατυποπαγές, με πολωτή (α), πολωτή κι αναλυτή (β), και στο SEM (γ και δ). Διακρίνονται φυλλόμορφοι κρύσταλλοι μοσχοβίτη (ms) και βιοτίτη (bt), ολιγόκλαστο (olg) και γρανάτης (grt) (EVR64, Μαύρη Πέτρα).

Πίνακας 5.5.1.1. Χημικές μικροανλύσεις μοσχοβίτη (% κ.β) από τους ξενόλιθους που περιέχονται στους τόφους της επεριοχής των Πετρωτών του Ν. Έβρου. Η κατανομή ιόντων έγινε με βάση 22 άτομα οξυγόνου.

Δείγμα	EVR 49							EVR 64			
	MS-1				MS-2			MS-3			MS-4
	1(r)	2	3	4(c)	1(r)	2	3(c)	1(r)	2	3(c)	1
SiO ₂	48,09	46,36	46,78	46,85	45,28	49,03	47,48	45,99	46,48	48,32	45,56
TiO ₂	0,47	1,87	1,05	1,30	0,00	0,30	0,41	0,81	0,68	0,08	-
Al ₂ O ₃	36,21	33,53	32,60	31,67	35,44	34,54	34,78	33,84	32,81	32,31	33,68
FeO	0,82	1,30	1,67	2,40	3,23	2,05	1,67	1,76	1,41	1,56	3,78
MnO	-	0,24	-	-	0,13	-	-	0,07	-	0,24	0,05
MgO	0,21	1,12	1,86	2,13	1,03	0,42	0,65	1,06	1,73	2,11	0,36
CaO	0,12	0,05	0,18	-	0,07	0,07	0,49	0,16	0,32	-	1,85
Na ₂ O	-	0,62	0,43	0,95	0,69	1,37	0,91	0,53	0,64	0,73	1,18
K ₂ O	8,34	10,22	10,52	10,22	9,73	8,28	9,08	10,69	10,15	9,92	8,40
Cr ₂ O ₃	-	-	0,26	-	0,00	-	-	0,02	0,71	0,11	0,32
Σύνολο	94,27	95,31	95,36	95,51	95,61	96,06	95,48	94,93	94,92	95,39	95,19

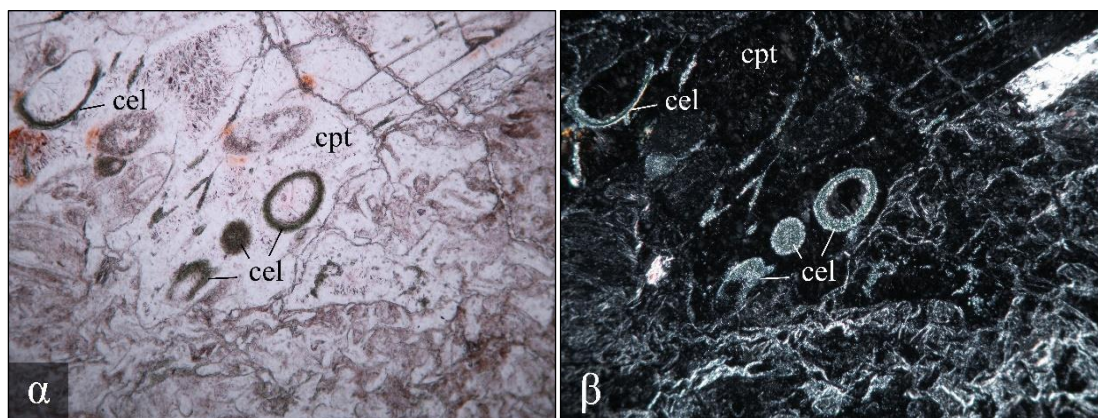
Κατανομή ιόντων με βάση 22 Ο

Si	6,32	6,18	6,25	6,28	6,06	6,40	6,27	6,18	6,23	6,42	6,14
Al IV	1,68	1,82	1,75	1,72	1,94	1,60	1,73	1,82	1,77	1,58	1,86
Z	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Al VI	3,93	3,45	3,39	3,27	3,64	3,71	3,68	3,54	3,42	3,47	3,49
Ti	0,05	0,19	0,11	0,13	0,00	0,03	0,04	0,08	0,07	0,01	0,00
Fe ²⁺	0,09	0,14	0,19	0,27	0,36	0,22	0,18	0,20	0,16	0,17	0,43
Mn	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,01
Mg	0,04	0,22	0,37	0,42	0,20	0,08	0,13	0,21	0,35	0,42	0,07
Cr	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,01	0,03
Y	4,11	4,04	4,08	4,10	4,22	4,04	4,03	4,05	4,07	4,11	4,03
Ca	0,02	0,01	0,03	0,00	0,01	0,01	0,07	0,02	0,05	0,00	0,27
Na	0,00	0,16	0,11	0,25	0,18	0,35	0,23	0,14	0,17	0,19	0,31
K	1,40	1,74	1,79	1,75	1,66	1,38	1,53	1,83	1,74	1,68	1,44
X	1,42	1,91	1,93	1,99	1,85	1,73	1,83	1,99	1,95	1,87	2,02
Mg/(Mg+Fe²⁺)	0,32	0,61	0,67	0,61	0,36	0,27	0,41	0,52	0,69	0,71	0,15

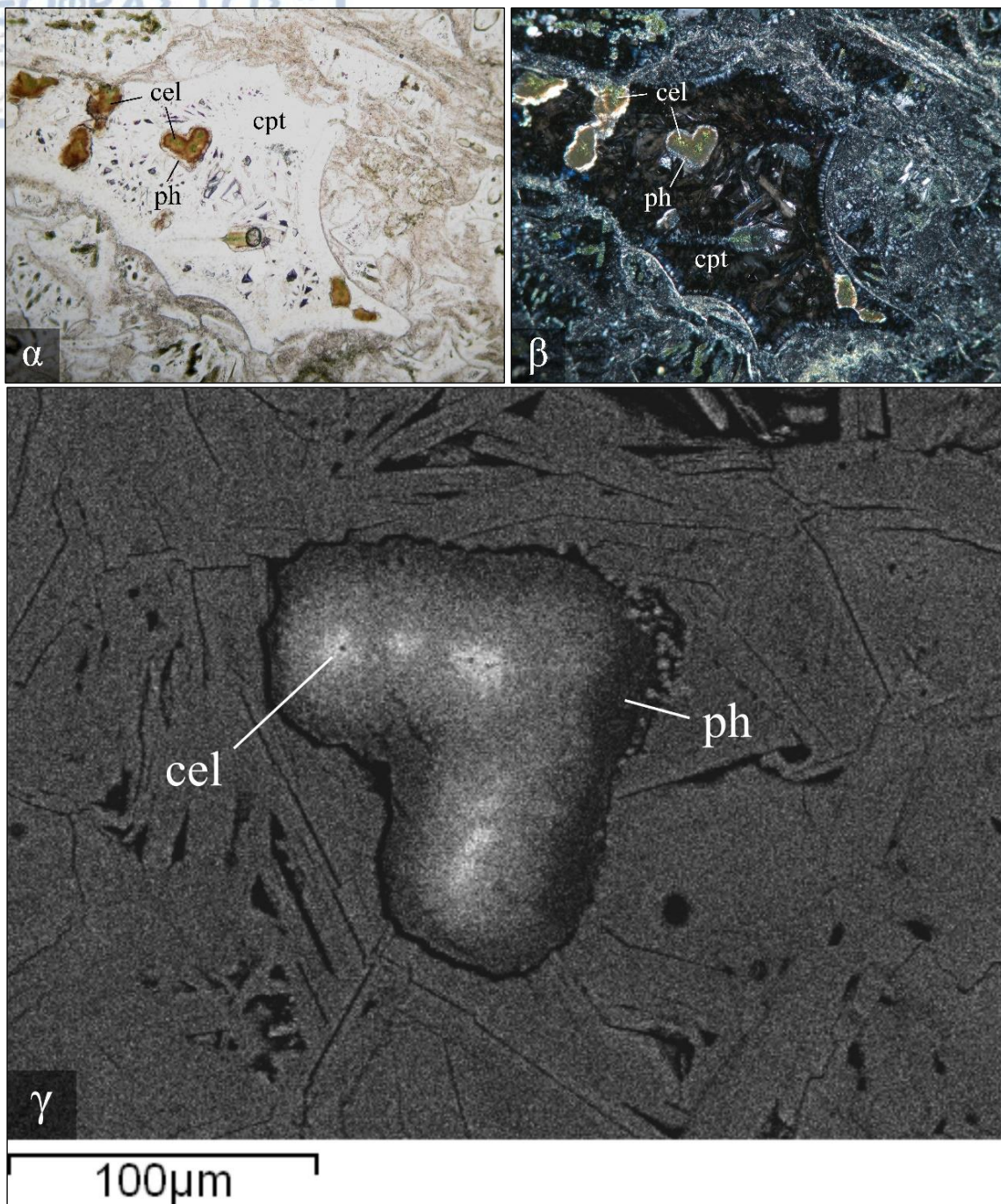
Από τη μελέτη στο πολωτικό μικροσκόπιο διαπιστώνεται ότι περιμετρικά και πάνω στην επιφάνεια του κλινοπιτλόλιθου, που έχει αντικαταστήσει την υαλώδη μάζα, αναπτύσσονται συσσωματώματα διοκταεδρικών μαρμαρυγιών, και πιο συγκεκριμένα σελαδονίτη και φεγγίτη. Ο φεγγίτης εμφανίζεται άχρωμος με πολύ υψηλά χρώματα πόλωσης, και στις περισσότερες περιπτώσεις περιβάλλει τον σελαδονίτη. Ο σελαδονίτης συνήθως παρουσιάζεται ανοιχτοπράσινος έως καστανοπράσινος κι εμφανίζει αντίστοιχης χροιάς χρώματα πόλωσης (Εικόνες 5.5.1.3 και 5.5.1.7).

Από τις μικροαναλύσεις του σελαδονίτη, που δίνονται στον Πίνακα 5.5.1.2, προέκυψε ότι οι περιεκτικότητες σε SiO_2 κυμαίνονται από 53,70 έως 56,46% κ.β., σε TiO_2 από 0,56 έως 2,34% κ.β., σε Al_2O_3 από 9,15 έως 16,23% κ.β., σε FeO από 8,55 έως 17,59% κ.β., σε MnO από 0,11 έως 0,67% κ.β., σε MgO από 1,16 έως 1,82% κ.β., σε CaO από 0,05 έως 0,59% κ.β., σε Na_2O από 0,01 έως 0,29% κ.β., σε K_2O από 8,28 έως 9,51% κ.β. και σε Cr_2O_3 από 0,07 έως 0,22% κ.β.

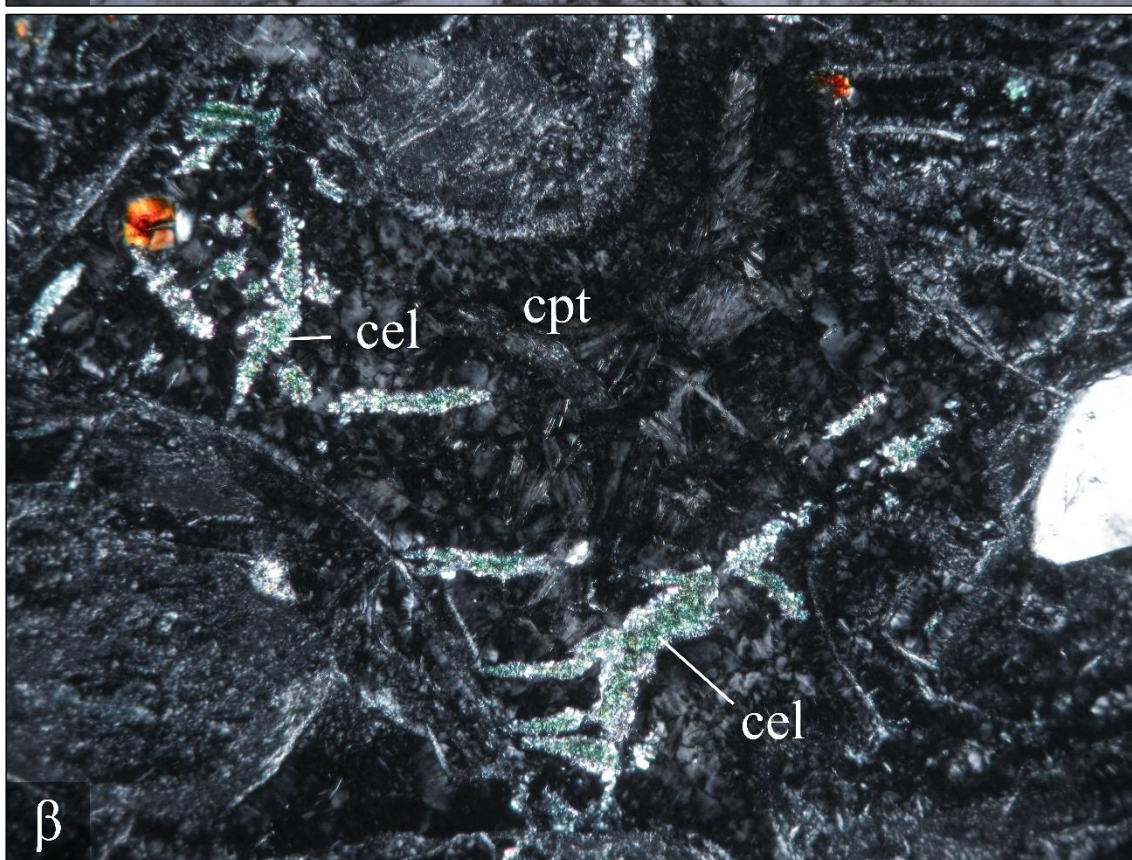
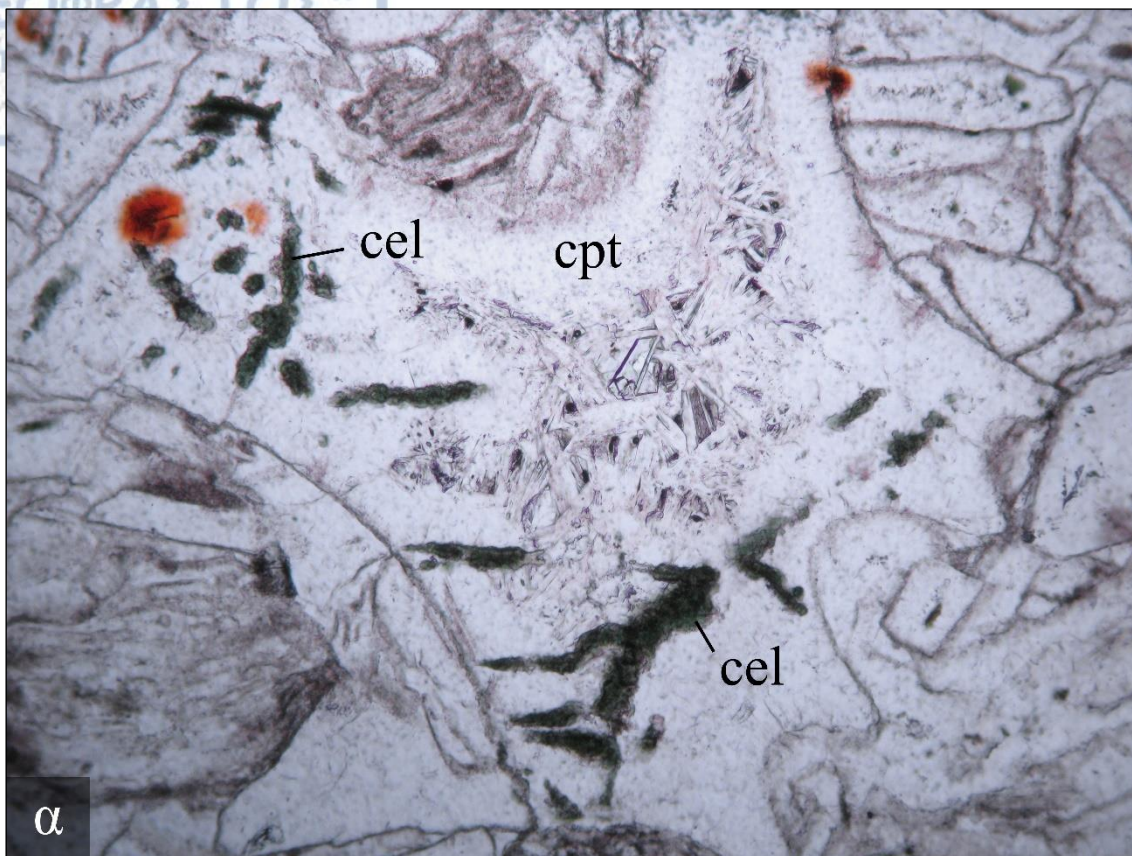
Οι αντίστοιχες μικροαναλύσεις για τον φεγγίτη στο δείγμα EVR14 της θέσης Παλαιοκκλήσι, έδωσαν περιεκτικότητα σε SiO_2 55,71% κ.β., Al_2O_3 24,66% κ.β., FeO 3,43% κ.β., MnO 0,11% κ.β., MgO από 0,76% κ.β., CaO 0,18% κ.β. και K_2O 8,56% κ.β.



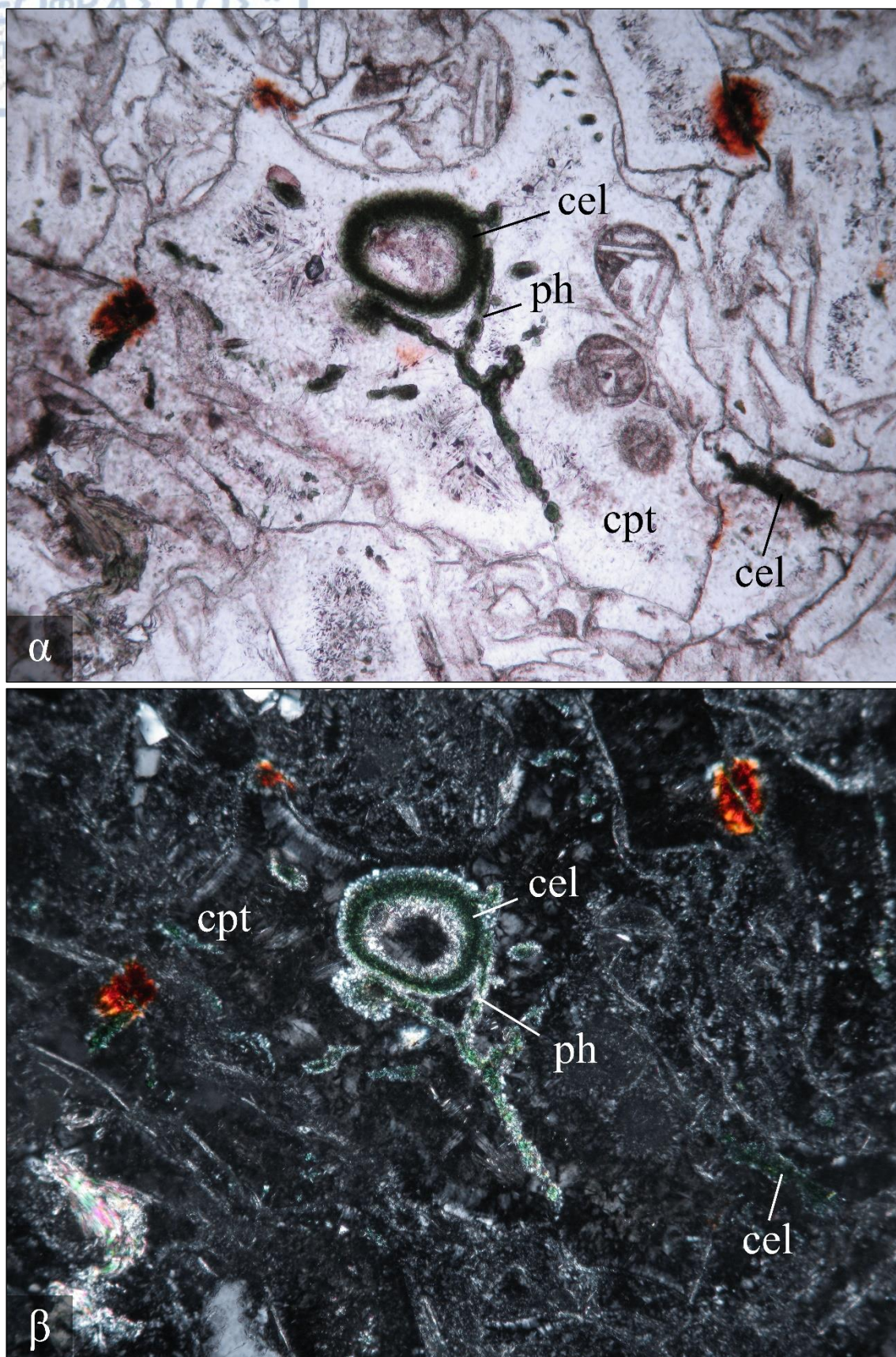
Εικόνα 5.5.1.3. Μικροφωτογραφίες συσσωματωμάτων σελαδονίτη (cel), στην επιφάνεια του κλινοπιτλόλιθου (cpt), με πολωτή (α) και με πολωτή κι αναλυτή (β) (EVR49, Σκαφίδα).



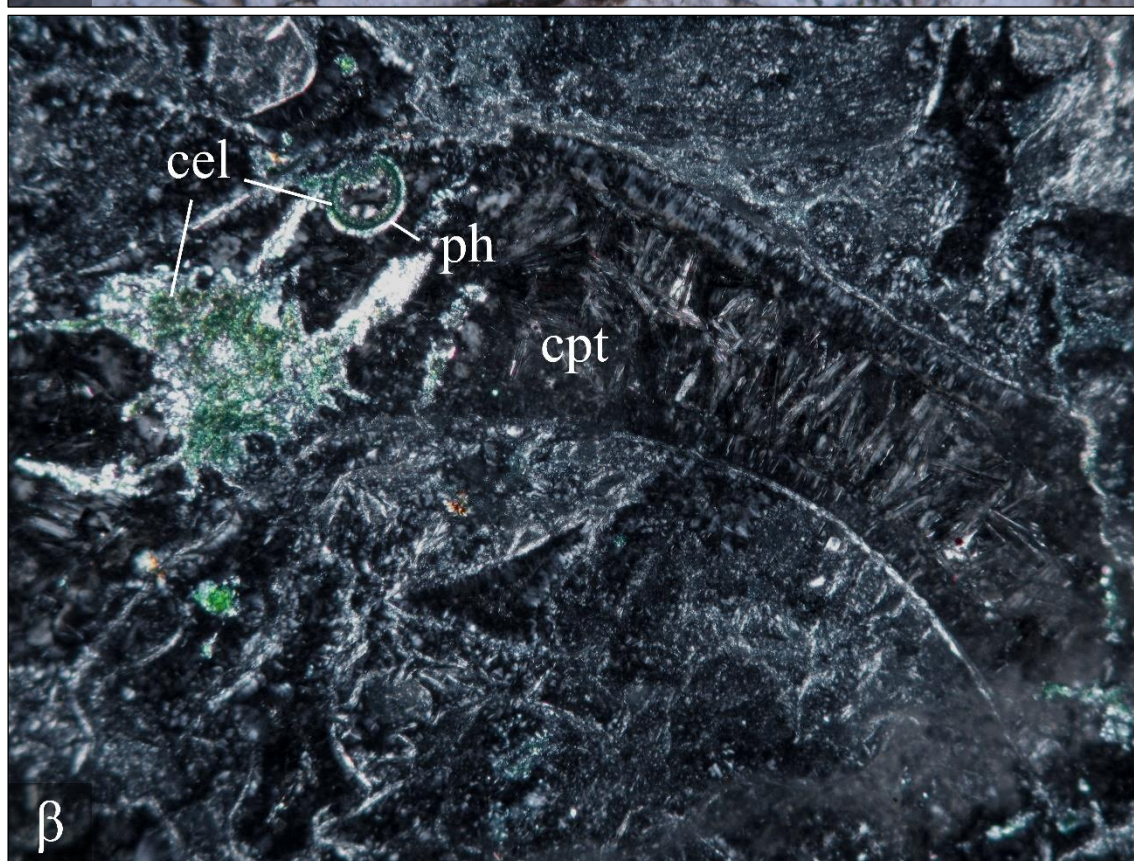
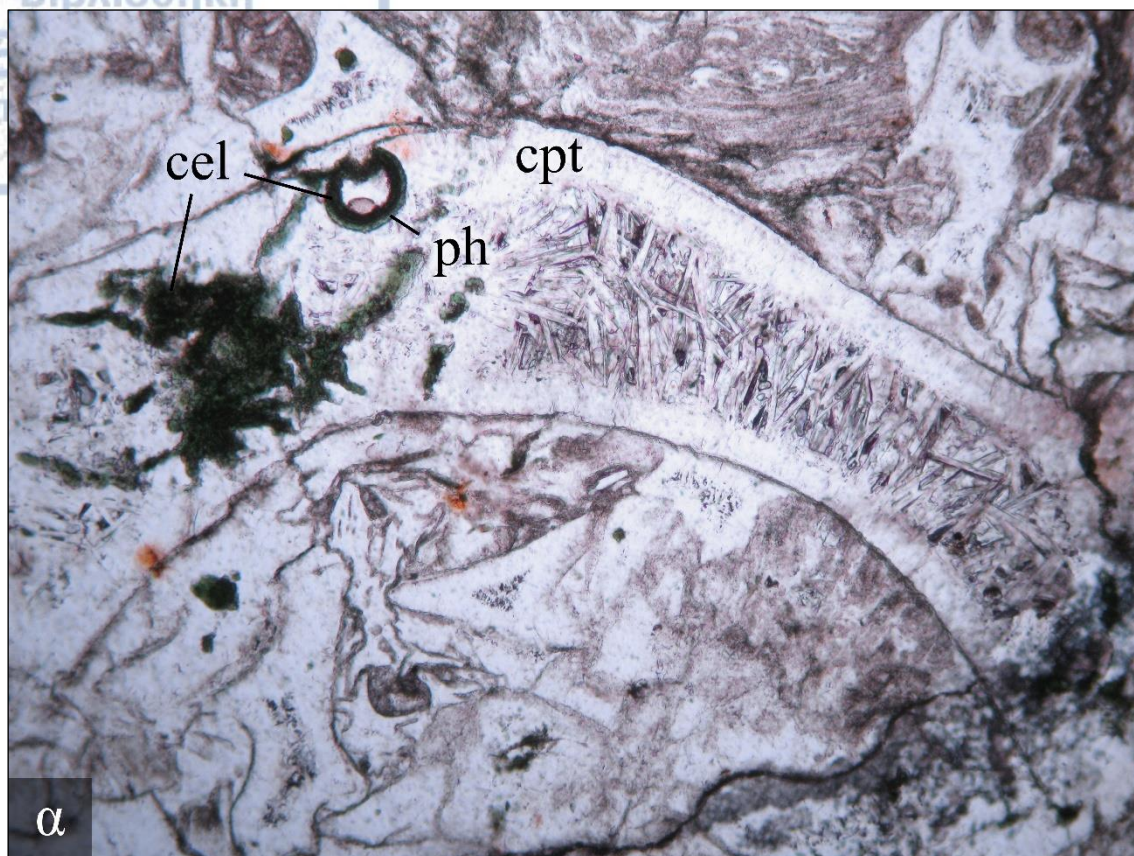
Εικόνα 5.5.1.4. Μικροφωτογραφίες θραύσματος ηφαιστειακού γυαλιού εξαλλοιωμένου σε κλινοπιλόλιθο (cpt), με πολωτή (α) και με πολωτή κι αναλυτή (β). Στην αντίστοιχη εικόνα SEM (γ) παρατηρείται ευδιάκριτη ζώνωση από την περιφέρεια (φεγγίτης, ph) προς τον πυρήνα (σελαδονίτης, cel) (EVR14, Παλαιοκλήσι).



Εικόνα 5.5.1.5. Μικροφωτογραφίες συσσωματωμάτων σελαδονίτη (cel), στην επιφάνεια του μαζώδη κλινοπτιλόλιθου (cpt), με πολωτή (α) και με πολωτή κι αναλυτή (β) (EVR49, Σκαφίδα).



Εικόνα 5.5.1.6. Μικροφωτογραφίες συσσωματωμάτων φεγγίτη (ph) με σελαδονίτη (cel), στην επιφάνεια του μαζώδη κλινοπτιλόλιθου (cpt), με πολωτή (α) και με πολωτή κι αναλυτή (β) (EVR49, Σκαφίδα).



Εικόνα 5.5.1.7. Μικροφωτογραφίες θραυσμάτων ηφαιστειακού γυαλιού πλήρως εξαλλοιωμένων σε κλινοπιλόλιθο (cpt), με πολωτή (α) και με πολωτή κι αναλυτή (β). Πάνω στην επιφάνεια του κλινοπιλόλιθου αναπτύσσονται ακανόνιστα συσσωματώματα σελαδονίτη (cel) με φεγγίτη (ph) (EVR49, Σκαφίδα).

Πίνακας 5.5.1.2. Χημικές μικροανλύσεις σελαδονίτη και φεγγίτη (% κ.β) από αντιπροσωπευτικά δείγματα των περιοχών Παλαιοκκλήσι (EVR14) και Σκαφίδα (EVR49). Η κατανομή ιόντων έγινε με βάση 22 άτομα οξυγόνου.

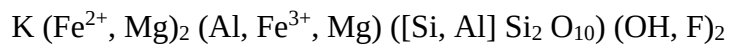
Δείγμα	EVR 14				EVR 49					
	CEL-1				CEL-2			CEL-3		
	1(r)*	2	3	4(c)	1	2	3	1	2	3
SiO ₂	55,71	56,46	54,64	53,70	53,80	54,96	55,23	55,23	53,92	54,07
TiO ₂	0,00	0,69	1,07	2,34	2,30	2,29	2,11	0,56	0,71	0,85
Al ₂ O ₃	24,66	16,23	15,50	10,91	9,53	14,97	14,34	10,64	10,00	9,15
FeO	3,43	8,55	10,53	14,35	15,88	10,24	10,74	14,98	16,83	17,59
MnO	0,11	-	0,25	0,67	-	0,11	-	0,51	-	0,33
MgO	0,76	1,69	1,78	1,48	1,82	1,69	1,61	1,79	1,53	1,16
CaO	0,18	0,50	0,54	0,41	0,20	0,05	0,36	0,59	0,22	0,37
Na ₂ O	-	0,29	-	0,12	0,07	0,08	0,01	0,14	0,03	0,03
K ₂ O	8,56	8,47	8,89	8,96	9,15	8,30	8,28	8,82	9,51	9,46
Cr ₂ O ₃	-	0,22	-	-	-	0,17	-	-	0,22	0,07
Σύνολο	93,42	93,10	93,21	92,95	92,76	92,86	92,68	93,26	92,96	93,08

Κατανομή ιόντων με βάση 22 O

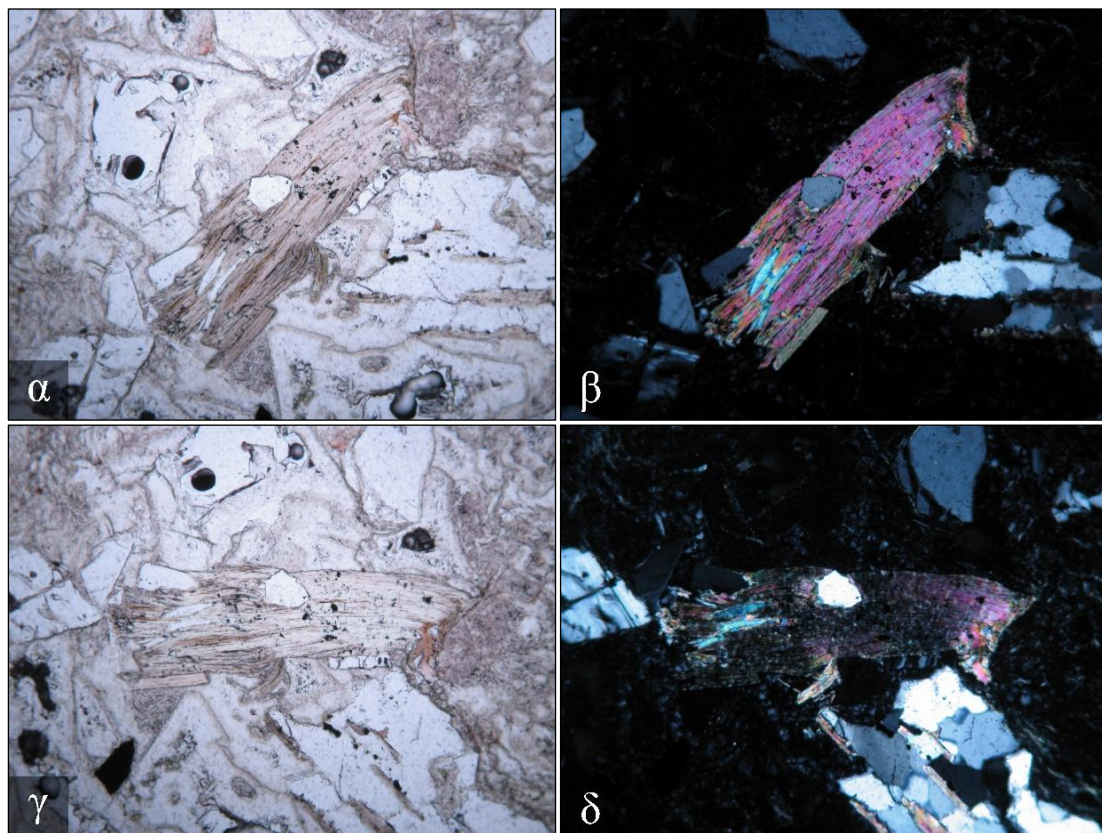
Si	7,44	7,82	7,69	7,81	7,89	7,72	7,79	7,99	7,93	7,99
Al IV	0,56	0,18	0,31	0,19	0,11	0,28	0,21	0,01	0,07	0,01
Z	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Al VI	3,32	2,47	2,27	1,68	1,54	2,20	2,17	1,80	1,67	1,58
Ti	0,00	0,07	0,11	0,26	0,25	0,24	0,22	0,06	0,08	0,09
Fe ²⁺	0,38	0,99	1,24	1,75	1,95	1,20	1,27	1,81	2,07	2,17
Mn	0,01	0,00	0,03	0,08	0,00	0,01	0,00	0,06	0,00	0,04
Mg	0,15	0,35	0,37	0,32	0,40	0,35	0,34	0,39	0,33	0,26
Cr	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03	0,01
Y	3,87	3,91	4,03	4,09	4,14	4,03	4,00	4,12	4,18	4,16
Ca	0,03	0,07	0,08	0,06	0,03	0,01	0,05	0,09	0,03	0,06
Na	0,00	0,08	0,00	0,03	0,02	0,02	0,00	0,04	0,01	0,01
K	1,46	1,50	1,60	1,66	1,71	1,49	1,49	1,63	1,78	1,78
X	1,48	1,65	1,68	1,76	1,76	1,52	1,55	1,76	1,83	1,85
Mg/(Mg+Fe ²⁺)	0,28	0,26	0,23	0,16	0,17	0,23	0,21	0,18	0,14	0,11

*Μικροανλύσεις του φεγγίτη, ο οποίος αποτελεί την περιφερειακή ζώνη του σελαδονίτη CEL-1.

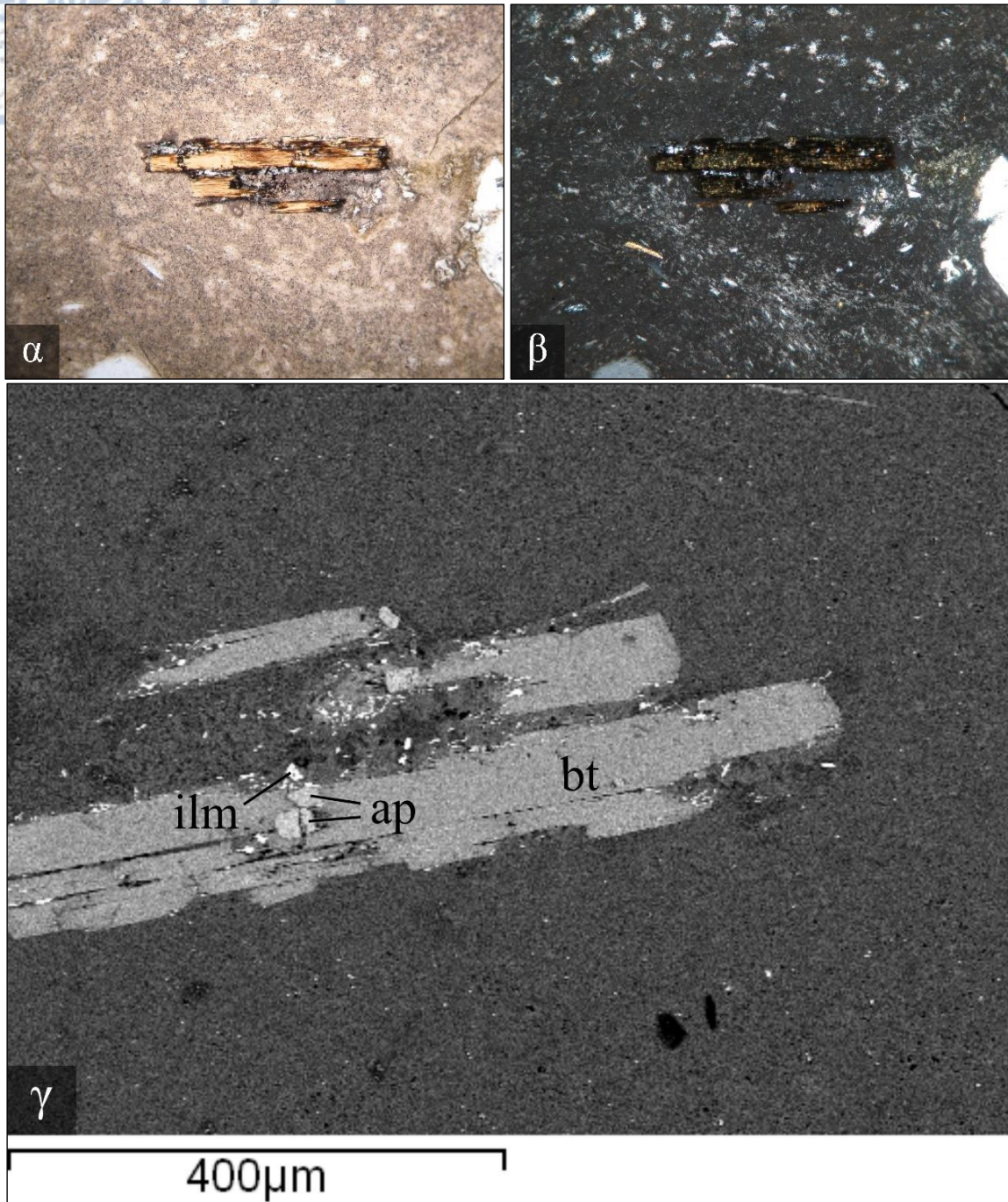
Ο βιοτίτης είναι φυλλοπυριτικό σιδηρομαγνησιούχο ορυκτό της ομάδας των μαρμαρυγιών και θεωρείται κανονικός τριοκταεδρικός μαρμαρυγίας. Συναντώνται σε όλους σχεδόν τους τύπους πετρωμάτων και παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία στην χημική του σύσταση. Ο γενικευμένος χημικός του τύπος μπορεί να διατυπωθεί ως:



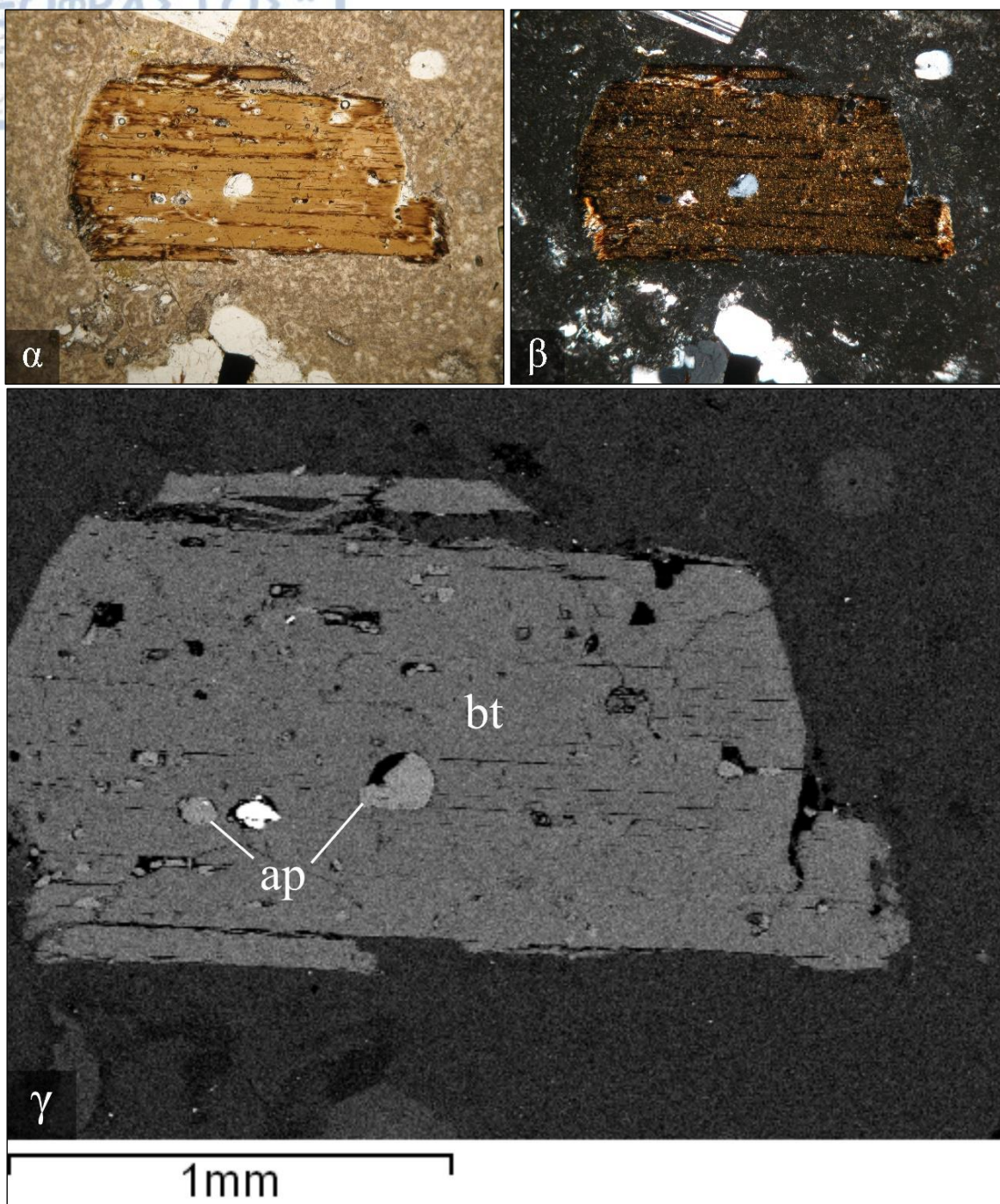
Η παρουσία του βιοτίτη διαπιστώθηκε στη θέση Σκαφίδα, Μαύρη Πέτρα και Σύνορα Ι, χωρίς όμως να είναι πάντα εύκολο να προσδιοριστεί αν οφείλεται στην παρουσία ξενόλιθων ή αν αποτελεί ορυκτό των ίδιων των τόφων (Πίνακας 5.5.2.1). Στο πολωτικό μικροσκόπιο, κατά τη μελέτη μόνο με πολωτή, παρουσιάζει έντονο πλεοχροϊσμό καστανού χρώματος, ενώ με πολωτή κι αναλυτή εμφανίζει υψηλά χρώματα πόλωσης, με μαρμαρυγή σε θέση κατάσβεσης (Εικόνα 5.5.2.1). Στον ρυόλιθο της Μαύρης Πέτρας, πολλοί από τους κρυστάλλους εμφανίζονται οπακιτωμένοι και συνήθως περιέχουν εγκλείσματα απατίτη (Εικόνες 5.5.2.2 και 5.5.2.3).



Εικόνα 5.5.2.1. Μικροφωτογραφίες κρυστάλλου βιοτίτη στο τοφικό λατυποπαγές της Μαύρης Πέτρας (EVR64), με πολωτή (α και γ) και πολωτή κι αναλυτή (β και δ).



Εικόνα 5.5.2.2. Μικροφωτογραφίες οπακιτωμένου φαινοκρυστάλλου βιοτίτη (bt) στον ρυόλιθο της Μαύρης Πέτρας (EVR59), με πολωτή (α), πολωτή κι αναλυτή (β), και στο SEM (γ). Διακρίνονται εγκλείσματα απατίτη (ap), καθώς και ιλμενίτης (ilm).



Εικόνα 5.5.2.3. Μικροφωτογραφίες φαινοκρυστάλλου βιοτίτη (bt) από τον ρυόλιθο της Μαύρης Πέτρας (EVR59), με πολωτή (α), πολωτή κι αναλυτή (β), και στο SEM (γ). Διακρίνονται εγκλείσματα απατίτη (ap).

Πίνακας 5.5.2.1. Χημικές μικροανλύσεις βιοτίτη από αντιπροσωπευτικά δείγματα των πετρωμάτων της ευρύτερης περιοχής των Πετρωτών του Ν. Έβρου. Η κατανομή ιόντων έγινε με βάση 22 άτομα οξυγόνου.

Δείγμα	EVR 49			EVR 59						
	BT-1			BT-2				BT-3		
	1 (r)	2	3 (c)	1 (r)	2	3	4 (c)	1	2	3
SiO ₂	38,14	37,90	38,27	37,71	39,89	39,40	39,18	37,69	37,32	37,33
TiO ₂	4,90	4,72	5,54	4,96	4,49	4,55	3,56	5,17	4,95	4,62
Al ₂ O ₃	15,20	13,42	13,72	12,51	12,45	12,59	12,49	12,33	12,99	12,81
FeO	15,24	16,61	15,12	19,24	15,86	16,04	17,31	17,90	15,98	17,73
MnO	0,57	0,45	0,36	0,56	0,51	0,52	1,03	0,33	0,85	0,68
MgO	12,34	12,79	12,92	10,28	12,54	12,69	12,00	11,93	13,20	12,32
CaO	0,06	0,17	0,31	-	-	-	-	-	0,05	0,27
Na ₂ O	1,02	0,54	0,80	0,78	0,00	-	0,83	0,44	0,37	0,47
K ₂ O	8,09	8,05	8,26	8,49	9,01	9,11	8,62	9,07	8,92	9,04
Cr ₂ O ₃	-	0,07	-	-	0,27	0,27	0,13	-	-	-
Σύνολο	95,56	94,71	95,30	94,53	95,01	95,17	95,15	94,86	94,63	95,26

Κατανομή ιόντων με βάση 22 O

Si	5,66	5,72	5,70	5,80	5,97	5,90	5,92	5,75	5,67	5,68
Al IV	2,34	2,28	2,30	2,20	2,03	2,10	2,08	2,22	2,32	2,30
Z	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	7,97	7,99	7,98
Al VI	0,31	0,10	0,11	0,07	0,17	0,13	0,15	0,00	0,00	0,00
Ti	0,55	0,54	0,62	0,57	0,51	0,51	0,40	0,59	0,56	0,53
Fe ²⁺	1,89	2,10	1,88	2,47	1,98	2,01	2,19	2,28	2,03	2,26
Mn	0,07	0,06	0,05	0,07	0,07	0,07	0,13	0,04	0,11	0,09
Mg	2,73	2,87	2,87	2,36	2,80	2,83	2,70	2,71	2,99	2,80
Cr	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00
Y	5,55	5,67	5,53	5,54	5,55	5,58	5,60	5,63	5,69	5,67
Ca	0,01	0,03	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04
Na	0,29	0,16	0,23	0,23	0,00	0,00	0,24	0,13	0,11	0,14
K	1,53	1,55	1,57	1,67	1,72	1,74	1,66	1,77	1,73	1,76
X	1,83	1,73	1,85	1,90	1,72	1,74	1,90	1,89	1,84	1,94
Mg/(Mg+Fe ²⁺)	0,59	0,58	0,60	0,49	0,59	0,59	0,55	0,54	0,60	0,55

Πίνακας 5.5.2.1. (συνέχεια)

Δείγμα	EVR 59						EVR 64						EVR 72					
	BT-4			BT-5			BT-6			BT-7			BT-8			BT-9		
	1 (r)	2	3 (c)	1 (r)	2	3 (c)	1(r)	2	3(c)	1	2	3	1 (r)	2	3 (c)	1	2	
SiO ₂	39,41	40,17	37,84	37,32	37,92	38,47	39,70	39,70	39,92	38,63	39,32	38,60	38,83	38,42	38,97	39,42	39,20	
TiO ₂	4,81	3,96	4,51	4,98	4,75	5,20	1,51	2,00	2,15	1,82	2,00	0,92	4,27	4,20	4,31	4,21	4,76	
Al ₂ O ₃	13,24	13,14	13,78	14,19	12,38	12,82	18,93	19,31	18,71	18,44	19,37	19,37	12,09	13,26	12,59	11,87	13,26	
FeO	15,91	15,83	16,03	16,45	19,06	15,06	12,94	12,66	13,74	14,36	13,69	15,18	15,78	15,98	15,36	16,12	16,97	
MnO	0,19	0,02	0,85	0,86	-	0,44	0,37	0,60	0,42	0,28	0,66	0,02	0,93	-	0,74	0,50	-	
MgO	12,40	12,31	12,62	11,75	11,23	13,21	11,24	11,21	11,34	11,60	10,59	10,19	13,27	12,70	12,40	13,40	11,70	
CaO	0,02	-	-	-	-	-	0,35	-	-	0,28	0,06	0,21	0,36	0,03	0,22	0,20	-	
Na ₂ O	0,84	0,65	0,84		0,58	0,35	0,47	0,44	0,16	0,20	0,57	0,11	-	0,03	0,99	0,35	0,79	
K ₂ O	8,47	9,03	8,36	9,74	9,21	9,86	9,42	9,39	8,89	9,06	8,84	10,15	9,91	10,06	9,15	8,84	8,57	
Cr ₂ O ₃	-	0,33	0,09	-	0,07	-	-	0,02	-	0,21	-	-	0,01	0,00	0,11	-	0,06	
Σύνολο	95,28	95,44	94,92	95,29	95,20	95,41	94,93	95,33	95,32	94,88	95,09	94,74	95,44	94,68	94,83	94,90	95,31	

Κατανομή ιόντων με βάση 22 O

Si	5,87	5,97	5,70	5,65	5,79	5,77	5,83	5,79	5,83	5,72	5,77	5,76	5,85	5,81	5,88	5,93	5,87
Al IV	2,13	2,03	2,30	2,35	2,21	2,23	2,17	2,21	2,17	2,28	2,23	2,24	2,15	2,19	2,12	2,07	2,13
Z	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Al VI	0,20	0,28	0,15	0,18	0,02	0,03	1,10	1,11	1,05	0,93	1,12	1,16	0,00	0,18	0,12	0,04	0,21
Ti	0,54	0,44	0,51	0,57	0,55	0,59	0,17	0,22	0,24	0,20	0,22	0,10	0,48	0,48	0,49	0,48	0,54
Fe ²⁺	1,98	1,97	2,02	2,08	2,43	1,89	1,59	1,54	1,68	1,78	1,68	1,89	1,99	2,02	1,94	2,03	2,12
Mn	0,02	0,00	0,11	0,11	0,00	0,06	0,05	0,07	0,05	0,04	0,08	0,00	0,12	0,00	0,09	0,06	0,00
Mg	2,75	2,73	2,83	2,65	2,56	2,95	2,46	2,44	2,47	2,56	2,32	2,26	2,98	2,86	2,79	3,00	2,61
Cr	0,00	0,04	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01
Y	5,50	5,46	5,63	5,58	5,56	5,52	5,36	5,39	5,48	5,53	5,42	5,42	5,58	5,54	5,44	5,61	5,49
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,04	0,01	0,03	0,06	0,00	0,04	0,03	0,00
Na	0,24	0,19	0,25	0,00	0,17	0,10	0,13	0,12	0,05	0,06	0,16	0,03	0,00	0,01	0,29	0,10	0,23
K	1,61	1,71	1,61	1,88	1,79	1,89	1,76	1,75	1,66	1,71	1,66	1,93	1,91	1,94	1,76	1,70	1,64
X	1,85	1,90	1,85	1,88	1,97	1,99	1,95	1,87	1,70	1,81	1,83	2,00	1,96	1,96	2,09	1,83	1,87
Mg/(Mg+Fe ²⁺)	0,58	0,58	0,58	0,56	0,51	0,61	0,61	0,61	0,60	0,59	0,58	0,54	0,60	0,59	0,59	0,60	0,55

Οι αμφίβολοι είναι ομάδα ινοπυριτικών ορυκτών, ευρέως διαδεδομένη σε πυριγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα. Πρόκειται για ένυδρα ορυκτά και γι' αυτό η παρουσία τους σε ένα πέτρωμα μαρτυρά την ύπαρξη νερού κατά τη φάση σχηματισμού τους. Ως ινοπυριτικά ορυκτά, η αναλογία Si:O στη δομή τους εκφράζεται με τον λόγο 4:11. Αποτελούνται από τετράεδρα SiO₄, τα οποία μοιράζονται δύο (2) και τρία (3) άτομα οξυγόνου και διατάσσονται σε διπλές αλυσίδες παράλληλες στον κρυσταλλογραφικό άξονα c, ενώ στο κέντρο των σχηματιζόμενων εξαγωνικών δακτυλίων βρίσκεται μία υδροξυλομάδα (OH). Από τις πρώτες ακόμη μελέτες που δημοσιεύτηκαν σχετικά με τη δομή των αμφιβόλων (Deer *et al.*, 1963; Ernst, 1968; Leake, 1978), διατυπώθηκε η άποψη ότι η ποικιλότητα και η χημική τους σύσταση μπορεί να εκφραστεί με τον γενικό χημικό τύπο:



Όπου:

- A = Na, K, □, Ca, Li
- B = Na, Li, Ca, Mn²⁺, Fe²⁺, Mg
- C = Mg, Fe²⁺, Mn²⁺, Al, Fe³⁺, Mn³⁺, Ti⁴⁺, Li
- T = Si, Al, Ti⁴⁺
- W = (OH), F, Cl, O²⁻

Νεότερες μελέτες (Hawthorne, 1983; Leake *et al.*, 1997, 2003, 2004; Hawthorne *et al.*, 1997; Hawthorne & Oberti, 2006, 2007a, 2007b), πρόσθεσαν νέα δεδομένα στην ερμηνεία της δομής τους κι επιβεβαίωσαν ότι στη χημική τους σύσταση μπορεί να συμμετέχουν κι επιπλέον δευτερεύοντα στοιχεία (Zn, Ni²⁺, Co²⁺, V³⁺, Sc, Cr³⁺ και Zr), ως C κατιόντα. Επιπλέον, είναι σαφές ότι σε ομάδες ορυκτών όπως οι αμφίβολοι εμφανίζονται συχνά δυσκολίες στον προσδιορισμό της δομής και της χημικής σύστασης, και κατά συνέπεια στον λεπτομερή υπολογισμό του χημικού τύπου. Ο καθορισμός τους όμως δεν θα πρέπει να γίνεται αποκλειστικά μέσω του γενικού χημικού τύπου, αλλά κυρίως βάσει της δομής των διπλών αλυσίδων που σχηματίζουν οι πυριτικές ενώσεις, ειδάλλως μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένη ερμηνεία των αποτελεσμάτων, καταγράφοντας ένα ορυκτό ως αμφίβολο ενώ πιθανόν να ανήκει σε διαφορετική ομάδα ορυκτών.

Η κατανομή των κατιόντων σύμφωνα με τους Leake *et al.* (1997, 2003, 2004) ακολουθεί την παρακάτω διαδικασία:

- 1) Άθροισμα των κατιόντων της θέσης T στα 8,00 apfu, χρησιμοποιώντας αρχικά το Si, μετά το Al και τέλος το Ti.
- 2) Άθροισμα των κατιόντων της θέσης C στα 5,00 apfu, χρησιμοποιώντας τα υπολειπόμενα Al και Ti της πρώτης φάσης (1), και κατόπιν διαδοχικά τα Fe^{3+} , V, Cr, Mn^{3+} , Zr, Mg, Zn, Ni, Co, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Li.
- 3) Άθροισμα των κατιόντων της θέσης B στα 2,00 apfu, χρησιμοποιώντας πρώτα τα υπολειπόμενα κατιόντα της δεύτερης φάσης (2), με ανεστραμμένη σειρά διαδοχής, ξεκινώντας από το Li, και στη συνέχεια ολοκληρώνοντας με τα Ca, Sr, Ba και Na.
- 4) Άθροισμα της περίσσειας των κατιόντων της τρίτης φάσης (3) στη θέση A, με ανεστραμμένη σειρά, ξεκινώντας από το Na. Τέλος, όλο το K κατανέμεται στο A.

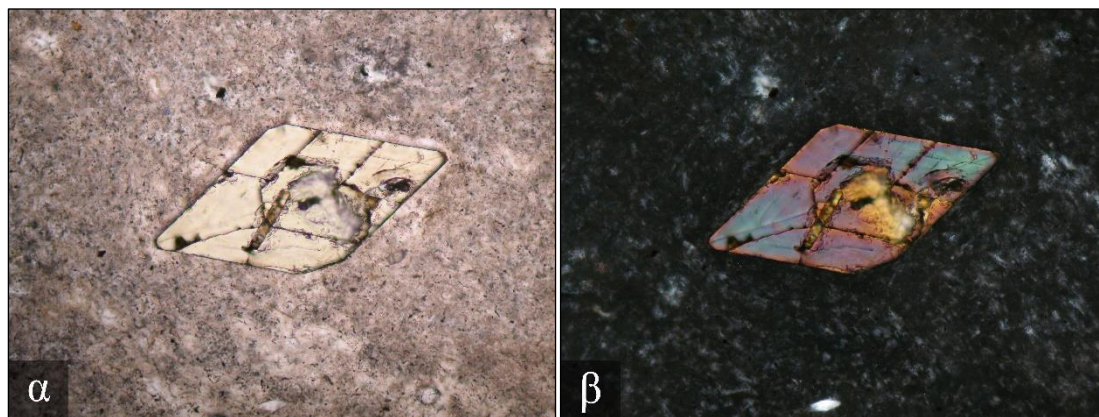
Επιπλέον, οι Hawthorne & Oberti (2007b), βασισμένοι στις μελέτες των Leake *et al.* (1997, 2003, 2004), κατηγοριοποίησαν τις αμφιβόλους βάσει της ταυτότητας και του πλήθους των κατιόντων της θέσης B, σε πέντε (5) ομάδες:

- Ομάδα Mg-Fe-Mn-Li, όταν $B(\text{Mg,Fe,Mn,Li}) \geq 1,5$ apfu.
- Ομάδα Ca, όταν $B(\text{Mg,Fe,Mn,Li}) \leq 0,5$, $B(\text{Ca,Na}) \geq 1,5$ and $B\text{Na} < 0,5$ apfu.
- Ομάδα Na-Ca, όταν $B(\text{Mg,Fe,Mn,Li}) \leq 0,5$, $B(\text{Ca,Na}) \geq 1,5$ and $0,50 < B\text{Na} < 1,5$ apfu.
- Ομάδα Na, όταν $B(\text{Mg,Fe,Mn,Li}) \leq 0,5$ and $B\text{Na} \geq 1,5$ apfu.
- Ομάδα Na-Ca-Mg-Fe-Mn-Li, όταν $0,5 < B(\text{Mg,Fe,Mn,Li}) < 1,5$ and $0,5 \leq B(\text{Ca,Na}) < 1,5$ apfu

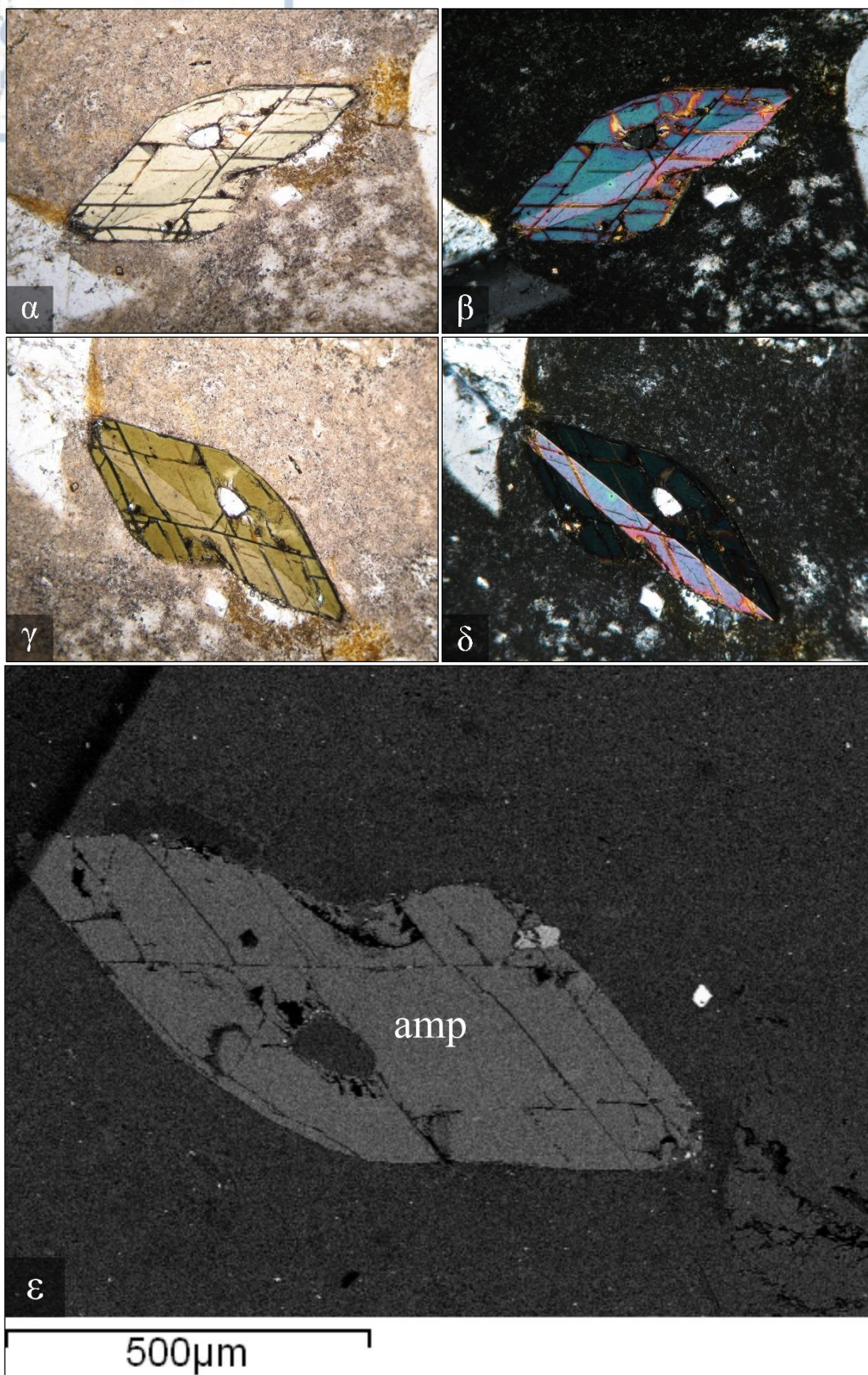
Κατά την παρατήρηση των λεπτών-στιλπνών τομών στο πολωτικό μικροσκόπιο, οι κρύσταλλοι των αμφιβόλων είναι ευδιάκριτοι στα δείγματα της Μαύρης Πέτρας (EVR59 και EVR64) και των Συνόρων I (EVR72). Στα δείγματα του ρυόλιθου (EVR 59) και του τόφφου της περιοχής Σύνορα I (EVR72), η αμφίβολος είναι καστανή με έντονο πλεοхроϊσμό, μέτρια έως υψηλά χρώματα πόλωσης, με πλάγια κατάσβεση. Οι κρύσταλλοι είναι ιδιόμορφοι και συχνά παρουσιάζουν διδυμία (Εικόνες 5.6.1 έως 5.6.3).

Στο τοφφικό λατυποπαγές της περιοχής Μαύρη Πέτρα (EVR64), διαπιστώνεται η παρουσία γαλάζιας αμφιβόλου με έντονο πλεοχροισμό, η οποία εμφανίζει κίτρινα και καστανά χρώματα πόλωσης και πολύ μικρή κατασβεστική γωνία (Εικόνα 5.6.4). Οι συγκεκριμένοι κρύσταλλοι φαίνεται να προέρχονται από τον αμφιβολίτη που περιέχεται στο δείγμα με τη μορφή ξενόλιθου, και πρόκειται κυριώς για αργιλομαγνησιούχα κεροστίλβη και υποασβεστο-αργιλική μαγνησιοκεροστίλβη (Εικόνα 5.6.5). Η ύπαρξη αμφιβόλων στο συγκεκριμένο δείγμα φαίνεται κι από τις ημιποσοτικές αναλύσεις της μεθόδου περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.1.1, η περιεκτικότητα σε αμφίβολο στο δείγμα EVR63 της Μαύρης Πέτρας, το οποίο είναι από την ίδια θέση με το δείγμα EVR64, είναι περίπου 4% κ.β., γεγονός που οφείλεται στον εμπλουτισμό των τοφφικών λατυποπαγών σε κρυστάλλους ορυκτών που αποκολλήθηκαν από τους ξενόλιθους αμφιβολιτών (Εικόνες 5.6.5 και 5.6.6).

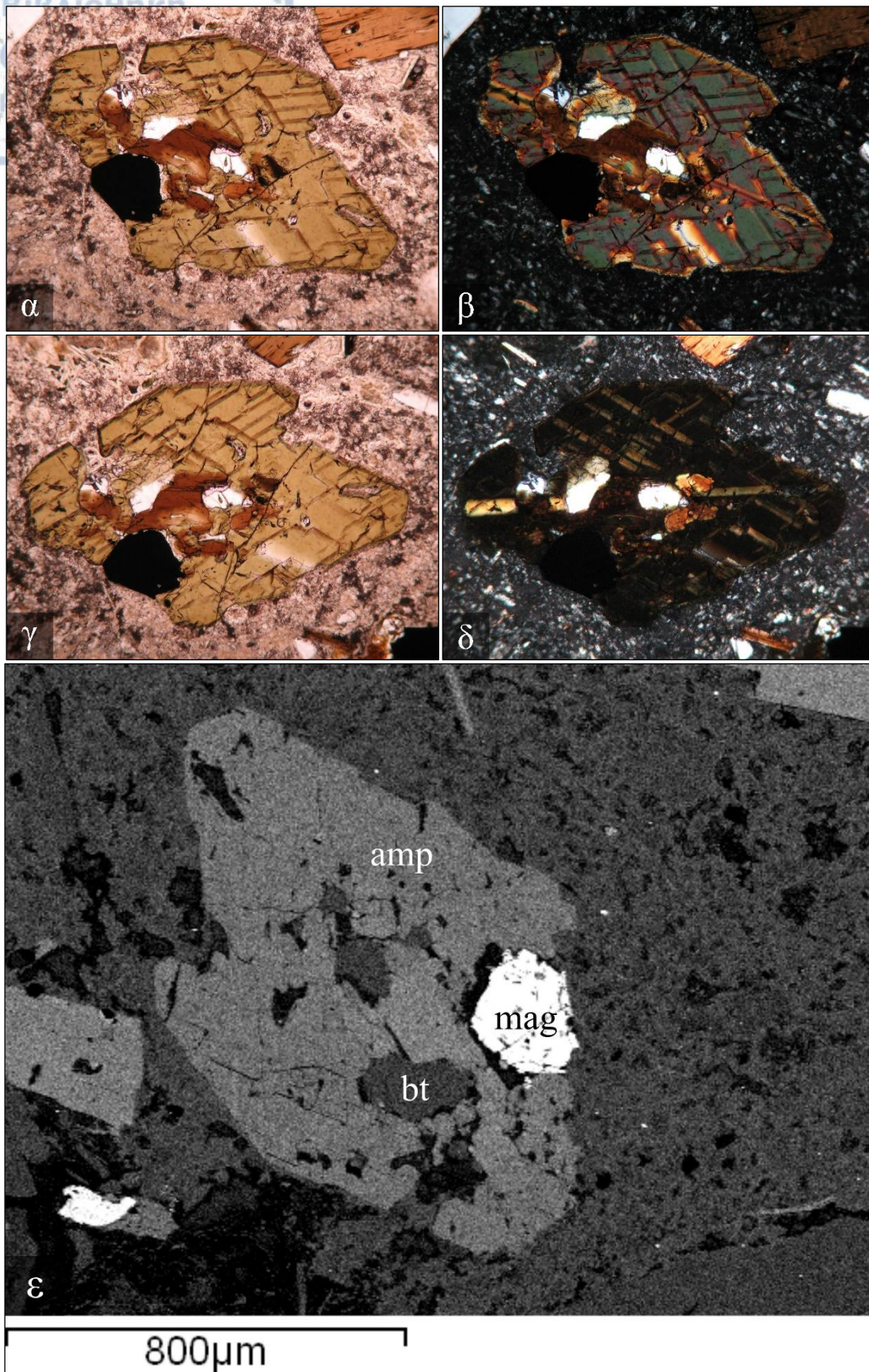
Βάσει των χημικών μικροαναλύσεων (Πίνακας 5.6.1), οι αμφίβολοι που συναντώνται στα δείγματα της περιοχής μελέτης είναι συχνότερα μαγνησιοκεροστίλβη και ακτινολιθική κεροστίλβη, ενώ σπανιότερα παρατηρείται αργιλομαγνησιούχα κεροστίλβη, υποασβεστο-αργιλική μαγνησιοκεροστίλβη, τιτανιούχα μαγνησιοκεροστίλβη, καλιούχα μαγνησιοκεροστίλβη, σιδηρομαγνησιούχα κεροστίλβη, εδεντική κεροστίλβη κι εδενίτης.



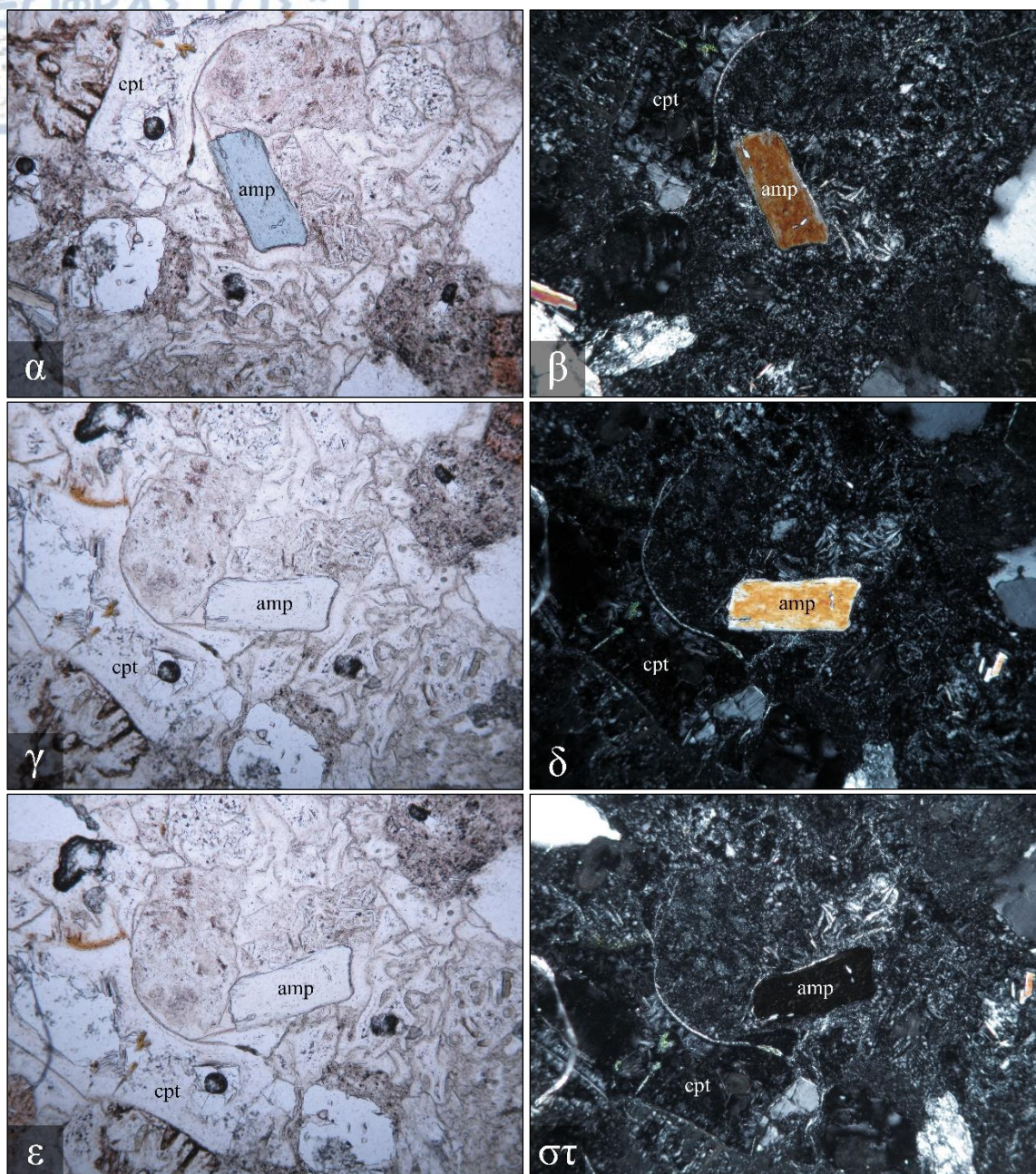
Εικόνα 5.6.1 Μικροφωτογραφίες ιδιόμορφου φαινοκρυστάλλου αμφιβόλου, με πολωτή (α) και με πολωτή κι αναλυτή (β) (EVR59, Μαύρη Πέτρα).



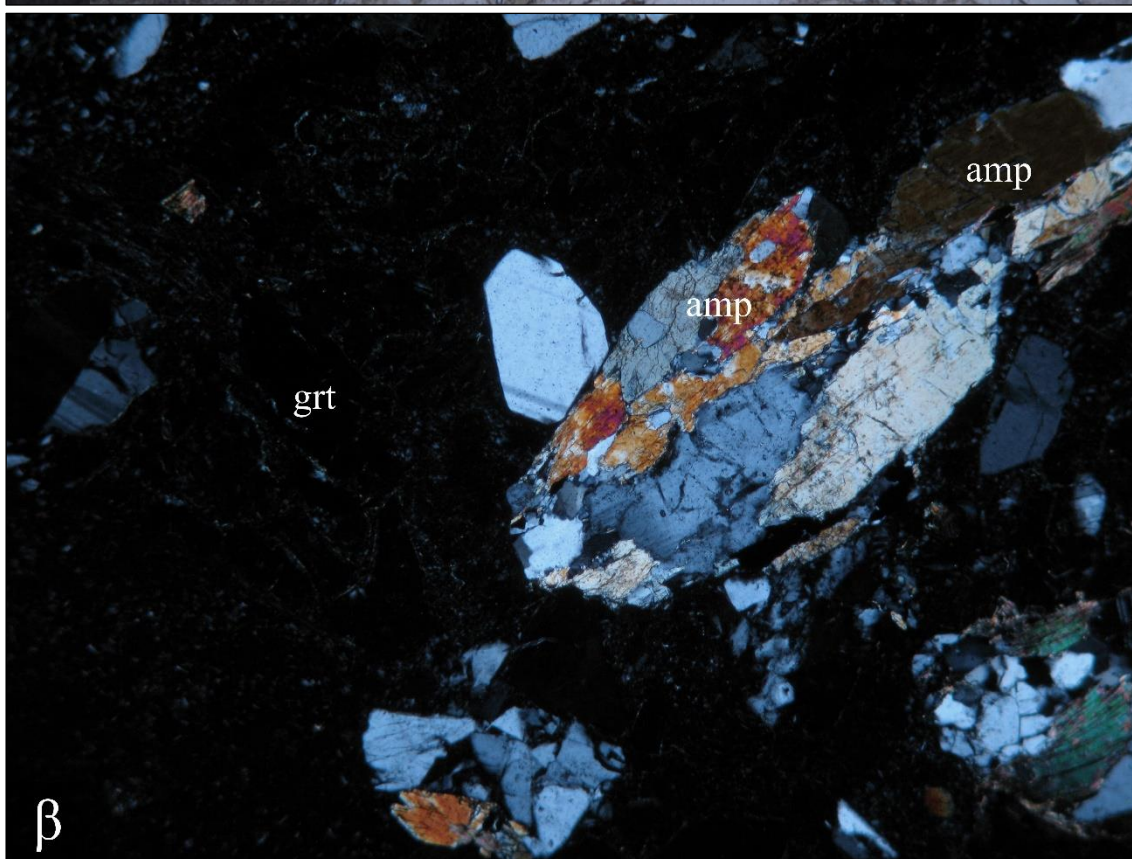
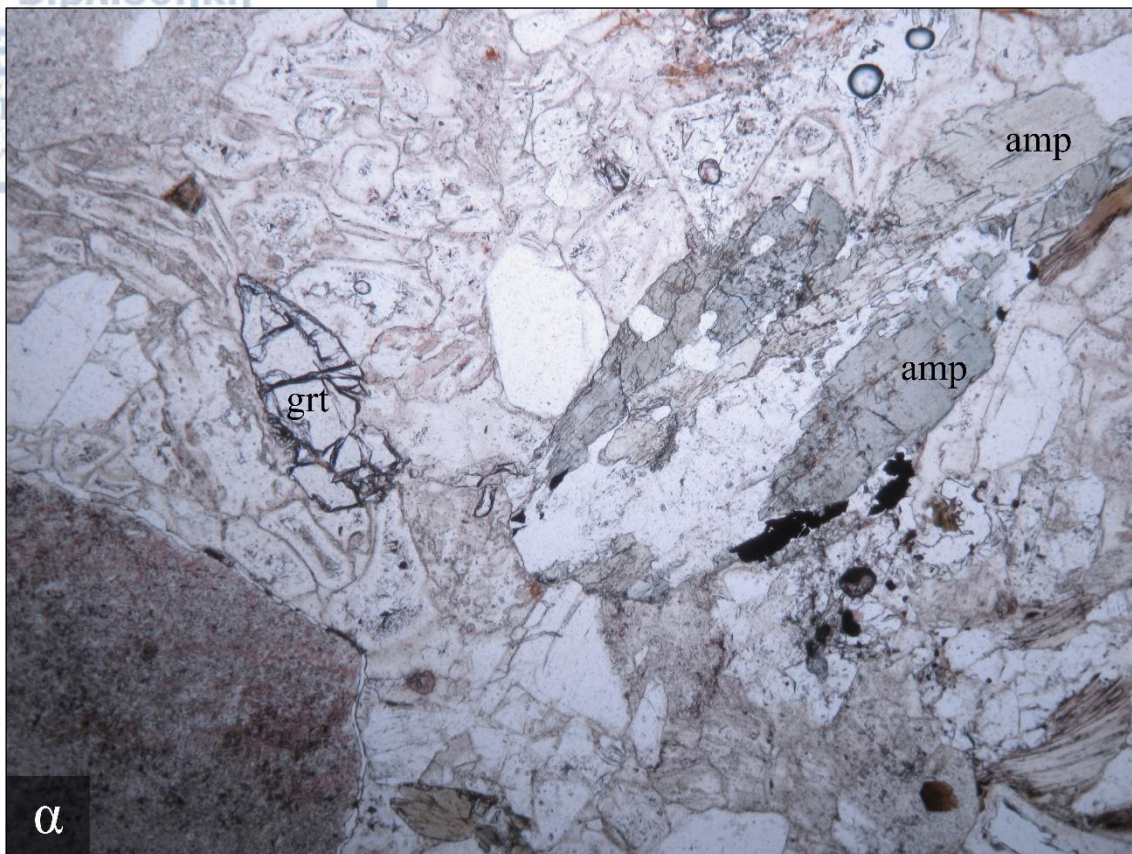
Εικόνα 5.6.2. Μικροφωτογραφίες ιδιόμορφου φαινοκρυστάλλου αμφιβόλου (amp) με χαρακτηριστική διδυμία, με πολωτή (α και γ), πολωτή κι αναλυτή (β και δ), και στο SEM (ε) (EVR59, Μαύρη Πέτρα).



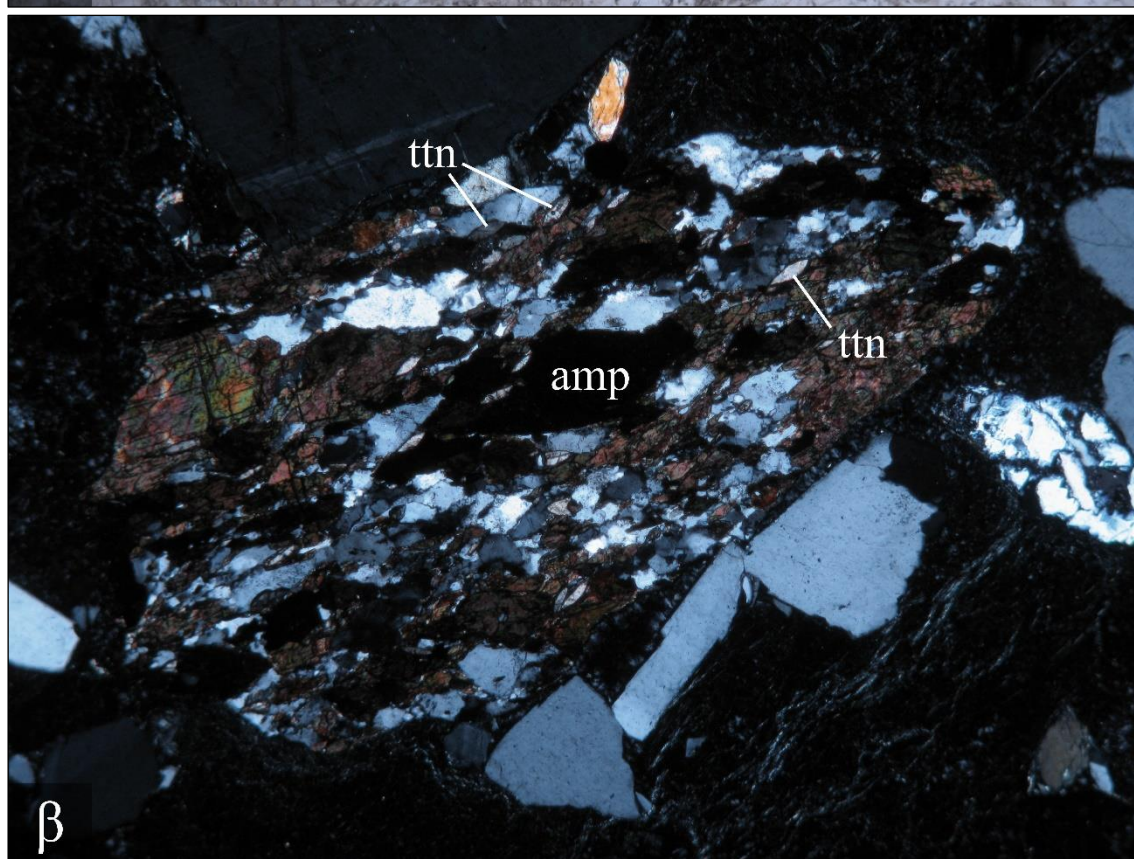
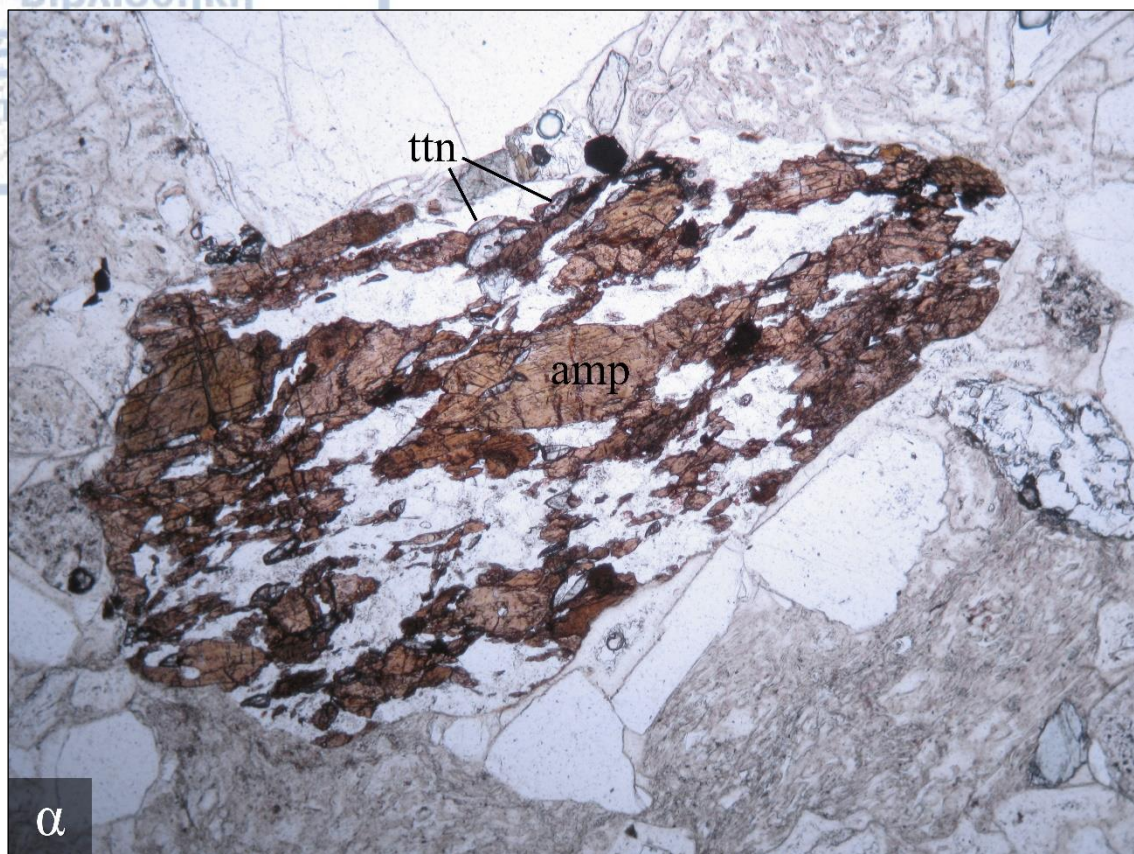
Εικόνα 5.6.3. Μικροφωτογραφίες ιδιόμορφου κρυστάλλου αμφιβόλου (amp), με πολωτή (α), πολωτή κι αναλυτή (β), και στο SEM (γ). Η χημική σύσταση μεταβάλλεται από ακτινολιθική κερυστίλβη στην περιφέρεια, σε μαγνησιοκεροστίλβη, στο εσωτερικό. Διακρίνεται κρύσταλλος μαγνητίτη (mag) και φυλλάριο βιοτίτη (bt) (EVR72, Σύνορα Ι).



Εικόνα 5.6.4. Μικροφωτογραφίες αμφιβόλου (amp), στην οποία διακρίνεται το γαλάζιο χρώμα και η πλάγια κατάσβεση, με πολωτή (α, γ και ε) και πολωτή κι αναλυτή (β, δ και στ). Διακρίνεται κλινοπτιλόλιθος (cpt) (EVR64, Μαύρη Πέτρα).



Εικόνα 5.6.5. Μικροφωτογραφίες ξενόλιθου αμφιβολίτη, από τον οποίο αποκολλήθηκε η αμφίβολος (amp) της Εικόνας 5.6.4, με πολωτή (α) και με πολωτή κι αναλυτή (β). Διακρίνεται κρύσταλλος γρανάτη (grt) (EVR64, Μαύρη Πέτρα).



Εικόνα 5.6.6. Μικροφωτογραφία ξενόλιθου αμφιβολίτη, από τον οποίο αποκολλήθηκαν κρύσταλλοι αμφιβόλων (amp) που βρίσκονται διάσπαρτοι στη θεμελιώδη μάζα των τοφικών λατυτοπαγών, με πολωτή (α) και με πολωτή κι αναλυτή (β). Διακρίνονται κρύσταλλοι τιτανίτη (ttn) (EVR64, Μαύρη Πέτρα).

Πίνακας 5.6.1. Χημικές μικροανάλυσεις αμφιβόλων (% κ.β) από αντιπροσωπευτικά δείγματα των περιοχών Μαύρη Πέτρα (EVR59 και EVR64) και Σύνορα Ι (EVR72). Η κατανομή ιόντων έγινε με βάση 23 άτομα οξυγόνου.

Δείγμα	EVR 59											
	AMP-1			AMP-2			AMP-3		AMP-4			
	1(r)	2	3(c)	1(r)	2	3(c)	1	2	1	2	3	4
SiO ₂	49,17	48,93	50,29	52,00	52,29	51,19	51,69	52,06	51,21	49,22	51,36	50,32
TiO ₂	0,76	1,10	0,82	1,55	0,65	0,98	0,93	1,24	1,21	0,90	1,21	0,80
Al ₂ O ₃	6,52	6,48	5,18	5,34	5,60	6,06	6,17	5,37	6,79	7,21	5,24	6,21
FeO	13,33	13,28	13,66	13,33	13,53	13,45	13,54	13,33	12,60	16,20	13,42	14,38
MnO	1,07	0,68	0,27	1,03	1,04	1,04	1,19	0,94	0,94	0,87	1,17	0,61
MgO	13,00	13,68	13,72	14,37	13,31	14,35	12,80	13,94	13,59	12,64	13,63	13,62
CaO	11,47	11,79	12,15	11,02	11,80	11,04	11,73	11,44	11,36	11,39	11,82	12,40
Na ₂ O	2,06	1,51	1,15	0,42	0,92	0,87	0,76	0,95	1,56	0,74	1,18	1,10
K ₂ O	0,73	0,53	0,66	0,86	0,65	0,76	0,81	1,09	0,70	0,53	0,75	0,59
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	0,08	0,18	0,25	-	0,04	0,35	-	-

Κατανομή ιόντων με βάση 23 O

Si	7,19	7,11	7,34	7,28	7,43	7,18	7,36	7,35	7,26	6,97	7,34	7,18
Al IV	0,81	0,89	0,66	0,72	0,57	0,82	0,64	0,65	0,74	1,03	0,66	0,82
Al VI	0,32	0,22	0,23	0,16	0,37	0,18	0,40	0,25	0,39	0,17	0,22	0,23
Ti	0,08	0,12	0,09	0,16	0,07	0,10	0,10	0,13	0,13	0,10	0,13	0,09
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,03	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00
Fe ³⁺	0,01	0,24	0,01	0,67	0,09	0,73	0,08	0,22	0,09	0,87	0,10	0,21
Fe ²⁺	1,62	1,37	1,65	0,89	1,52	0,85	1,54	1,36	1,41	1,05	1,51	1,50
Mn	0,13	0,08	0,03	0,12	0,13	0,12	0,14	0,11	0,11	0,10	0,14	0,07
Mg	2,84	2,96	2,98	3,00	2,82	3,00	2,72	2,93	2,87	2,67	2,90	2,90
Ca	1,80	1,84	1,90	1,65	1,80	1,66	1,79	1,73	1,72	1,73	1,81	1,90
Na	0,58	0,42	0,32	0,11	0,25	0,24	0,21	0,26	0,43	0,20	0,33	0,30
K	0,14	0,10	0,12	0,15	0,12	0,14	0,15	0,20	0,13	0,10	0,14	0,11
OH*	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Σύνολο	17,52	17,36	17,35	16,92	17,17	17,03	17,15	17,19	17,28	17,03	17,27	17,31

*Το OH λήφθηκε ως δύο (2) άτομα ανά δομικό τύπο.

Πίνακας 5.6.1. (συνέχεια)

Δείγμα	EVR 64																						
	AMP-5		AMP-6		AMP-7				AMP-8						AMP-9				AMP-10				
	1	1(r)	2	3(c)	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	1(c)	2	3	4(r)	1(r)	2	3	4(c)	5
SiO ₂	46,10	46,55	47,11	47,04	49,34	47,84	49,29	48,34	51,08	49,24	51,33	49,50	50,66	49,67	49,18	49,95	50,23	50,46	48,37	48,67	49,79	50,16	49,51
TiO ₂	0,56	0,30	0,26	0,72	0,51	0,00	0,06	0,00	0,25	0,65	0,58	0,58	0,50	0,35	1,62	1,33	0,83	1,36	1,69	1,46	1,49	0,80	1,39
Al ₂ O ₃	14,68	15,47	15,85	15,91	10,91	12,49	9,92	11,40	12,85	13,74	12,82	13,48	13,92	13,78	8,01	7,44	7,45	7,18	6,75	6,50	6,06	5,95	5,86
FeO	13,02	12,45	11,37	11,81	13,38	15,62	14,43	15,67	7,55	7,83	8,71	7,52	8,20	8,10	12,38	12,56	12,10	12,28	14,18	13,59	14,55	14,06	13,42
MnO	0,27	0,11	0,11	0,00	0,27	0,70	0,47	0,13	0,41	0,04	0,38	0,67	0,39	0,38	0,43	1,01	1,18	1,00	0,77	1,45	0,66	1,34	1,19
MgO	10,03	10,00	10,83	10,10	10,85	8,94	10,31	9,51	13,80	13,64	12,80	13,85	13,14	13,76	13,31	12,62	13,20	12,57	12,82	12,53	12,33	12,34	12,66
CaO	11,21	10,59	9,41	10,50	10,30	10,06	10,33	10,71	9,18	10,45	9,33	9,94	9,47	10,04	11,27	10,40	11,66	10,12	12,13	11,76	11,77	11,78	11,32
Na ₂ O	1,45	2,09	1,51	1,76	1,79	1,61	1,78	1,25	2,48	1,88	1,45	1,87	1,01	1,45	0,82	1,19	1,14	1,21	0,92	1,54	0,83	0,62	1,49
K ₂ O	0,73	0,44	0,33	0,33	0,67	0,88	0,61	0,53	0,33	0,17	0,82	0,36	0,29	0,37	0,89	0,98	0,42	1,30	0,39	0,69	1,05	0,95	0,94
Cr ₂ O ₃	-	0,04	0,28	-	-	-	0,43	0,28	-	0,04	0,08	0,34	0,29	-	-	-	0,02	0,12	0,02	-	-	0,02	0,24

Κατανομή ιόντων με βάση 23 O

Si	6,67	6,69	6,66	6,70	7,11	6,95	7,18	7,03	7,09	6,89	7,13	6,87	6,97	6,89	7,07	7,22	7,22	7,30	7,05	7,13	7,26	7,32	7,25
Al IV	1,33	1,31	1,34	1,30	0,89	1,05	0,82	0,97	0,91	1,11	0,87	1,13	1,03	1,11	0,93	0,78	0,78	0,70	0,95	0,87	0,74	0,68	0,75
Al VI	1,17	1,31	1,30	1,37	0,97	1,08	0,89	0,98	1,19	1,16	1,22	1,08	1,23	1,14	0,43	0,49	0,48	0,52	0,20	0,25	0,30	0,34	0,26
Ti	0,06	0,03	0,03	0,08	0,06	0,00	0,01	0,00	0,03	0,07	0,06	0,06	0,05	0,04	0,17	0,14	0,09	0,15	0,18	0,16	0,16	0,09	0,15
Cr	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,05	0,03	0,00	0,00	0,01	0,04	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
Fe ³⁺	0,03	0,01	0,63	0,02	0,00	0,23	0,02	0,16	0,21	0,13	0,21	0,36	0,55	0,47	0,28	0,26	0,13	0,16	0,26	0,03	0,01	0,12	0,00
Fe ²⁺	1,55	1,49	0,72	1,38	1,61	1,67	1,74	1,74	0,67	0,79	0,80	0,52	0,40	0,47	1,20	1,26	1,32	1,33	1,47	1,63	1,77	1,59	1,64
Mn	0,03	0,01	0,01	0,00	0,03	0,09	0,06	0,02	0,05	0,00	0,04	0,08	0,05	0,04	0,05	0,12	0,14	0,12	0,10	0,18	0,08	0,17	0,15
Mg	2,16	2,14	2,28	2,14	2,33	1,94	2,24	2,06	2,86	2,85	2,65	2,87	2,70	2,84	2,85	2,72	2,83	2,71	2,79	2,74	2,68	2,69	2,76
Ca	1,74	1,63	1,42	1,60	1,59	1,56	1,61	1,67	1,36	1,57	1,39	1,48	1,40	1,49	1,74	1,61	1,80	1,57	1,89	1,85	1,84	1,84	1,78
Na	0,41	0,58	0,42	0,48	0,50	0,45	0,50	0,35	0,67	0,51	0,39	0,50	0,27	0,39	0,23	0,33	0,32	0,34	0,26	0,44	0,24	0,17	0,42
K	0,13	0,08	0,06	0,06	0,12	0,16	0,11	0,10	0,06	0,03	0,14	0,06	0,05	0,07	0,16	0,18	0,08	0,24	0,07	0,13	0,20	0,18	0,18
OH*	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Σύνολο	17,28	17,29	16,90	17,15	17,22	17,18	17,23	17,12	17,09	17,11	16,92	17,05	16,72	16,95	17,13	17,13	17,19	17,15	17,23	17,41	17,27	17,19	17,38

*Το OH λήφθηκε ως δύο (2) άτομα ανά δομικό τύπο.

Πίνακας 5.6.1. (συνέχεια)

Δείγμα	EVR 72																										
	AMP-11							AMP-12				AMP-13						AMP-14			AMP-15	AMP-16			AMP-17		
	1	2	3	4	5	6	7	1(r)	2	3	4	1	2	3	4	5	6	1(r)	2	3(c)	1	1	2	3	1(r)	2	3(c)
SiO ₂	49,15	47,48	48,90	47,75	50,73	49,82	53,37	50,59	48,83	49,23	49,49	48,13	47,76	47,09	48,89	47,27	49,71	50,62	50,45	50,06	52,83	46,70	50,85	44,05	51,06	49,04	50,01
TiO ₂	1,34	1,64	1,01	1,14	1,23	1,54	0,77	0,89	1,94	0,40	1,42	1,39	1,58	1,19	2,33	0,35	0,59	1,11	1,17	1,65	1,22	1,54	0,95	2,21	0,66	0,93	1,15
Al ₂ O ₃	4,92	5,44	6,03	5,74	5,88	6,82	6,12	6,89	5,89	7,02	5,84	8,32	8,80	7,73	11,18	12,90	11,56	5,69	6,76	6,08	8,65	8,94	6,05	11,90	5,62	6,25	5,39
FeO	13,40	12,98	12,47	13,46	12,48	13,30	11,19	14,43	13,53	12,69	13,02	14,31	13,75	14,13	12,11	13,57	12,47	12,22	12,70	12,15	12,38	14,78	12,32	14,83	12,69	14,47	13,11
MnO	0,59	1,71	1,01	0,81	1,42	0,59	0,73	0,98	0,75	0,70	1,23	0,53	1,26	0,40	0,15	0,06	0,19	1,46	1,04	0,92	0,59	0,83	1,09	0,46	1,11	1,20	1,38
MgO	14,37	14,13	13,94	14,76	13,17	13,18	13,51	11,73	13,11	13,51	12,95	12,05	11,45	12,36	11,18	10,49	11,28	12,99	12,72	13,91	10,94	11,54	13,30	10,21	13,55	12,68	13,33
CaO	12,26	11,77	11,30	12,31	11,07	10,48	9,94	10,79	10,84	12,55	10,86	11,01	11,13	11,75	10,53	10,66	10,27	11,08	11,37	10,53	8,69	10,73	11,79	11,59	11,42	10,76	11,29
Na ₂ O	1,50	0,72	1,20	0,72	1,42	0,77	1,00	1,15	1,83	1,16	1,43	0,84	1,45	1,85	0,97	1,71	1,06	1,43	1,12	1,44	0,58	1,63	0,67	2,05	0,96	1,21	1,26
K ₂ O	0,22	0,68	0,98	0,55	0,78	0,66	0,48	0,56	0,60	0,72	1,11	0,58	1,03	0,77	0,59	0,81	0,74	0,67	0,72	0,61	1,56	1,34	0,84	0,72	0,57	0,67	0,61
Cr ₂ O ₃	0,10	0,25	0,23	-	-	-	-	0,02	-	0,07	-	-	-	-	0,14	0,22	-	-	0,01	-	-	0,01	0,15	0,02	0,41	-	0,51
NiO	-	0,54	0,35	0,20	-	-	0,37	-	0,08	0,18	0,21	-	-	0,40	0,05	0,05	-	0,47	-	-	-	-	-	0,22	-	-	-

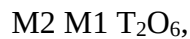
Κατανομή ιόντων με βάση 23 O

Si	7,17	6,93	7,12	6,94	7,34	7,17	7,58	7,33	7,15	7,16	7,24	7,00	6,98	6,96	6,99	6,83	7,09	7,36	7,31	7,22	7,54	6,85	7,36	6,51	7,36	7,15	7,25
Al IV	0,83	0,94	0,88	0,98	0,66	0,83	0,42	0,67	0,85	0,84	0,76	1,00	1,02	1,04	1,01	1,17	0,91	0,64	0,69	0,78	0,46	1,15	0,64	1,49	0,64	0,85	0,75
Al VI	0,01	0,00	0,15	0,00	0,34	0,33	0,60	0,50	0,17	0,37	0,25	0,43	0,50	0,30	0,88	1,03	1,03	0,34	0,46	0,25	0,99	0,39	0,39	0,58	0,31	0,23	0,17
Ti	0,15	0,18	0,11	0,12	0,13	0,17	0,08	0,10	0,21	0,04	0,16	0,15	0,17	0,13	0,25	0,04	0,06	0,12	0,13	0,18	0,13	0,17	0,10	0,25	0,07	0,10	0,13
Cr	0,01	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,05	0,00	0,06
Fe ³⁺	0,23	0,82	0,43	0,75	0,08	0,60	0,28	0,20	0,22	0,00	0,18	0,49	0,09	0,08	0,01	0,12	0,19	0,07	0,00	0,40	0,11	0,34	0,04	0,02	0,25	0,59	0,29
Fe ²⁺	1,41	0,77	1,09	0,88	1,43	1,00	1,05	1,55	1,43	1,54	1,41	1,25	1,59	1,66	1,44	1,52	1,30	1,41	1,54	1,06	1,37	1,47	1,46	1,82	1,28	1,18	1,30
Mn	0,07	0,21	0,12	0,10	0,17	0,07	0,09	0,12	0,09	0,09	0,15	0,07	0,16	0,05	0,02	0,01	0,02	0,18	0,13	0,11	0,07	0,10	0,13	0,06	0,14	0,15	0,17
Mg	3,12	3,07	3,03	3,20	2,84	2,83	2,86	2,53	2,86	2,93	2,82	2,61	2,49	2,72	2,38	2,26	2,40	2,82	2,75	2,99	2,33	2,52	2,87	2,25	2,91	2,76	2,88
Ni	0,00	0,06	0,04	0,02	0,00	0,00	0,04	0,00	0,01	0,02	0,02	0,00	0,00	0,05	0,01	0,01	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
Ca	1,91	1,84	1,76	1,92	1,72	1,62	1,51	1,67	1,70	1,96	1,70	1,72	1,74	1,86	1,61	1,65	1,57	1,73	1,76	1,63	1,33	1,68	1,83	1,84	1,76	1,68	1,75
Na	0,42	0,20	0,34	0,20	0,40	0,21	0,28	0,32	0,52	0,33	0,41	0,24	0,41	0,53	0,27	0,48	0,29	0,40	0,31	0,40	0,16	0,46	0,19	0,59	0,27	0,34	0,36
K	0,04	0,13	0,18	0,10	0,14	0,12	0,09	0,10	0,11	0,13	0,21	0,11	0,19	0,14	0,11	0,15	0,14	0,12	0,13	0,11	0,28	0,25	0,16	0,14	0,10	0,12	0,11
OH*	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Σύνολο	17,38	17,17	17,28	17,22	17,26	16,95	16,87	17,10	17,33	17,42	17,32	17,06	17,35	17,53	16,99	17,28	17,00	17,25	17,21	17,14	16,77	17,40	17,17	17,56	17,14	17,15	17,22

*Το OH λήφθηκε ως δύο (2) άτομα ανά δομικό τύπο.

5.7. ΟΜΑΔΑ ΠΥΡΟΞΕΝΩΝ

Οι πυρόξενοι ανήκουν στην ομάδα των ινοπυριτικών ορυκτών και βρίσκονται συνήθως σε πυριγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα. Στην απλούστερή τους μορφή, οι πυρόξενοι περιέχουν μονές αλυσίδες SiO_3 συνδεδεμένων τετραέδρων SiO_4 . Σε γενικές γραμμές ένα μικρό ποσοστό Si αντικαθίσταται από Al κι άλλα κατιόντα. Σύμφωνα με τους Morimoto *et al.* (1988, 1989) ο γενικός χημικός τύπος για όλους τους πυροξένους είναι:



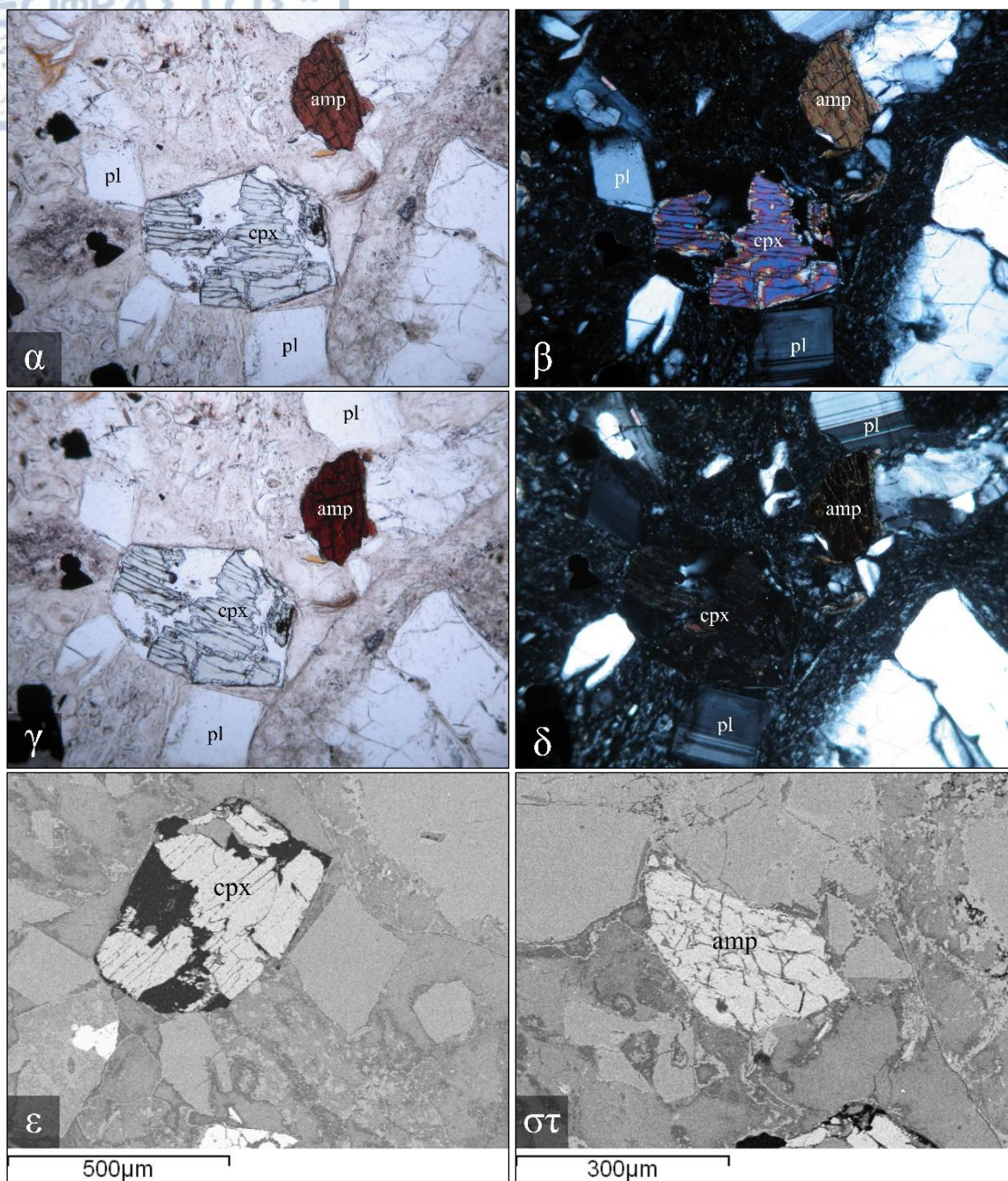
όπου το M2 αντιπροσωπεύει κατιόντα σε μία γενικά μη ταξινομημένη οκταεδρική διάταξη, το M1 αντιστοιχεί σε κατιόντα κανονικής οκταεδρικής διάταξης, και το T σε κατιόντα τετραεδρικής διάταξης. Προκειμένου να εξαχθεί ο χημικός τύπος των πυροξένων από χημικές αναλύσεις, ο υπολογισμός του θα πρέπει να βασίζεται σε έξι (6) άτομα οξυγόνου, όταν έχουν προσδιοριστεί ο Fe^{2+} και ο Fe^{3+} . Ο καθιερωμένος χημικός τύπος $\text{M2M1T}_2\text{O}_6$, περιλαμβάνει δύο τετραεδρικές θέσεις και η μέθοδος που προτείνεται για την κατανομή των κατιόντων με σκοπό τον υπολογισμό του χημικού τύπου των πυροξένων είναι η εξής:

- 1) Άθροισμα των κατιόντων της θέσης T στα 2,000, χρησιμοποιώντας αρχικά το Si^{4+} , μετά το Al^{3+} και τέλος τον Fe^{3+} .
- 2) Άθροισμα των κατιόντων της θέσης M1 στο 1,000, χρησιμοποιώντας τα υπολειπόμενα Al^{3+} και Fe^{3+} της πρώτης φάσης (1). Εφόσον υπάρχει ανεπάρκεια Al^{3+} και Fe^{3+} για τη συμπλήρωση του 1,000, τότε γίνεται άθροιση των Ti^{4+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Ti^{3+} , Zr^{4+} , Sc^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} και τελικώς του Mn^{2+} μέχρι να συμπληρωθεί άθροισμα 1,000.
- 3) Άθροισμα των κατιόντων της θέσης M2 χρησιμοποιώντας πρώτα τα υπολειπόμενα κατιόντα Mg^{2+} , Fe^{2+} και Mn^{2+} που χρησιμοποιήθηκαν για τη συμπλήρωση της θέσης M1. Κατόπιν, αθροίζονται τα Li^+ , Ca^{2+} και Na^+ έτσι ώστε να προσεγγίζουν ή να συμπληρώνουν το 1,000. Αν το σύνολο τους είναι πολύ μικρότερο από 1,000 τότε είναι πιθανό να υπάρχει κάποιο σφάλμα κατά τις αναλύσεις.

Τα μέλη της ομάδας των πυροξένων μπορούν να κρυσταλλώνονται σε δύο κρυσταλλικά συστήματα· στο ρομβικό και στο μονοκλινές. Οι ρομβικοί πυρόξενοι ονομάζονται ορθοπυρόξενοι και είναι δύο τύπων· οι ορθοπυρόξενοι ($Pbca$) και οι ορθοπυρόξενοι ($Pbcn^2$), ενώ στη φύση έχει εντοπιστεί μόνο ο πρώτος τύπος. Οι μονοκλινείς πυρόξενοι συνηθίζεται να καλούνται κλινοπυρόξενοι κι ανάλογα με τη χημική τους σύσταση και τη γενετική τους προέλευση, μπορεί να έχουν ομάδες συμμετρίας $C2/c$, $P2_1/c$ και $P2/n$ (Morimoto *et al.*, 1988, 1989).

Προκειμένου να γίνει ταξινόμηση των πυροξένων σε υποομάδες, χρησιμοποιήθηκαν οι ονομασίες των είκοσι (20) αποδεκτών και πιο διαδεδομένων πυροξένων και υιοθετήθηκαν ως αντίστοιχες ονομασίες για τα είδη πυροξένων που αντιπροσωπεύουν. Έτσι, προέκυψαν είκοσι (20) υποομάδες πυροξένων, των οποίων τα μέλη έχουν όλα παρόμοια χημική σύσταση με εκείνη του ορυκτού από το οποίο πήρε το όνομα η εκάστοτε υποομάδα (Deer *et al.*, 1978; Cameron & Papike, 1981; Morimoto *et al.*, 1988, 1989).

Στα δείγματα της περιοχής μελέτης, οι περιεκτικότητες σε πυρόξενο είναι ιδιαίτερα χαμηλές κι εμφανίζονται αποκλειστικά ως επουσιώδη ορυκτά στις περιοχές Μαύρη Πέτρα (EVR64) και Σύνορα I (EVR72). Η παρουσία τους οφείλεται στα θραύσματα μεταμορφωμένων πετρωμάτων. Κατά την παρατήρηση στο πολωτικό μικροσκόπιο εμφανίζεται άχρωμος με μέτριο προς υψηλό ανάγλυφο, ενώ παρουσιάζει υψηλά χρώματα πόλωσης και πλάγια κατάσβεση, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για κλινοπυρόξενο (Εικόνα 5.7.1). Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις μικροανάλυσεις που προέκυψαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Πίνακας 5.7.1).



Εικόνα 5.7.1. Μικροφωτογραφίες κρυστάλλου κλινοπυρόξενου (cpx) στο δείγμα της θέσης Σύνορα I (EVR72), με πολωτή (α και γ), πολωτή κι αναλυτή (β και δ), και στο SEM (ε και στ). Διακρίνονται κρύσταλλοι πλαγιокλάστων (pl) και αμφιβόλου (amp).

Πίνακας 5.7.1. Χημικές μικροανάλυσεις πυροξένων (% κ.β) από αντιπροσωπευτικά δείγματα τοφικών λατυποπαγών των περιοχών Μαύρη Πέτρα (EVR64) και Σύνορα Ι (EVR72). Η κατανομή ιόντων έγινε με βάση 6 άτομα οξυγόνου.

Δείγμα	EVR 64					EVR72		
	PX-1					PX-2		
	1	2	3	4	5	1(r)	2	3(c)
SiO ₂	58,13	57,96	48,28	50,78	47,20	53,37	53,21	52,33
TiO ₂	-	-	0,41	0,36	0,21	-	-	0,66
Al ₂ O ₃	0,17	0,76	5,81	6,43	5,90	0,85	1,04	1,17
FeO	5,41	5,43	11,77	20,04	11,19	8,50	7,98	8,73
MnO	-	0,17	-	-	-	1,02	1,10	0,58
MgO	35,88	35,04	29,87	13,17	31,46	13,41	13,60	14,26
CaO	-	-	0,52	0,29	0,13	22,34	22,89	22,45
Na ₂ O	0,15	0,41	0,12	-	0,04	0,39	0,40	-
K ₂ O	0,32	0,23	3,24	6,81	3,00	0,34	-	0,03
Cr ₂ O ₃	0,13	0,19	0,02	2,16	0,62	-	-	-
Σύνολο	100,20	100,19	100,06	100,04	99,75	100,22	100,22	100,20

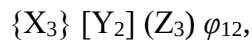
Κατανομή ιόντων με βάση 6 Ο

Si	1,98	1,98	1,68	1,92	1,64	1,99	1,98	1,95
Al	0,01	0,02	0,24	0,08	0,24	0,01	0,02	0,05
Fe ³⁺	0,01	0,00	0,08	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00
T	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Al	0,00	0,01	0,00	0,21	0,00	0,02	0,02	0,00
Fe ³⁺	0,04	0,04	0,26	0,11	0,21	0,03	0,03	0,01
Ti	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02
Cr	0,00	0,01	0,00	0,06	0,02	0,00	0,00	0,00
Mg	0,96	0,94	0,72	0,60	0,77	0,74	0,75	0,79
Fe ²⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,20	0,17
M1	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Mg	0,87	0,84	0,83	0,14	0,86	0,00	0,00	0,00
Fe ²⁺	0,11	0,12	0,00	0,52	0,00	0,03	0,02	0,08
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,02
Ca	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,89	0,91	0,90
Na	0,01	0,03	0,01	0,00	0,00	0,03	0,03	0,00
K	0,01	0,01	0,14	0,33	0,13	0,02	0,00	0,00
M2	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
En	92,2	91,8	81,1	53,5	83,2	38,5	38,7	40,0
Fs	7,8	8,2	17,9	45,7	16,6	15,4	14,5	14,7
Wo	0,0	0,0	1,0	0,9	0,3	46,1	46,8	45,3
100Mg/(Mg+Fe²⁺+Fe³⁺+Mn)	92,2	91,8	81,9	54,0	83,4	71,5	72,7	73,2

5.8. ΓΡΑΝΑΤΕΣ

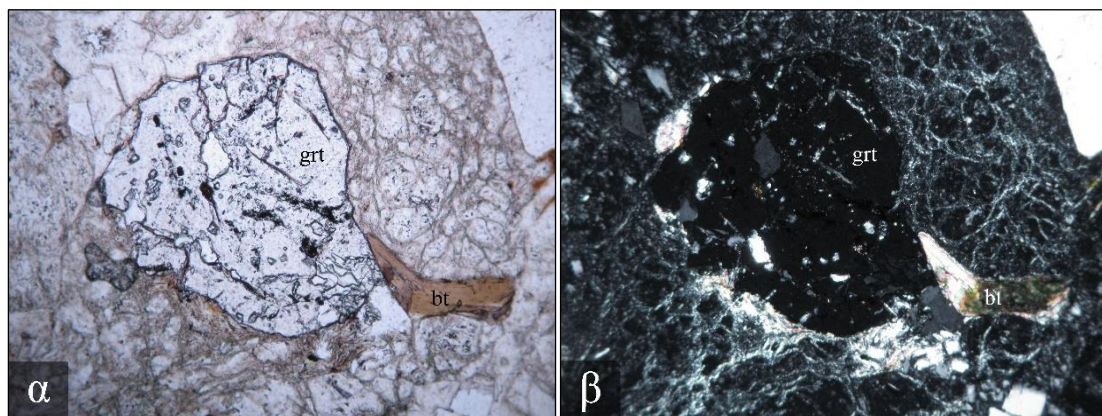
Οι γρανάτες είναι μία διαδεδομένη ομάδα νησοφυριτικών ορυκτών που εμφανίζονται κατά βάση σε μεταμορφωμένα πετρώματα, χωρίς όμως να αποκλείεται η παρουσία τους και σε κάποιους τύπους πυριγενών πετρωμάτων. Κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα κι έχουν σχετικά υψηλό δείκτη διάθλασης, πυκνότητα και σκληρότητα. Λόγω της ικανότητάς τους να φιλοξενούν στην κρυσταλλική τους δομή σπάνιες γαίες, μπορούν να εμφανίσουν πλούσια χρωματική ποικιλία από όλο το ορατό φάσμα (Novak & Gibbs, 1971).

Σύμφωνα με τον Hawthorne (1981), ο γενικός χημικός τύπος των γρανατών μπορεί να εκφραστεί με τη μορφή:



όπου {}, [] και () επισημαίνουν την δεκαεδρική, οκταεδρική και τετραεδρική διάταξη, αντίστοιχα, ενώ με φ συμβολίζονται τα ανιόντα. Η δομή των γρανατών χαρακτηρίζεται από ομάδα συμμετρίας χώρου $Ia\bar{3}d$ κι όλες οι θέσεις των κατιόντων είναι διατεταγμένες βάσει συμμετρίας. Οι μεταβολές στις παραμέτρους τοποθέτησης των ανιόντων είναι πιθανό να σχετίζονται με τις ιοντικές ακτίνες των κατιόντων και των ανιόντων που αποτελούν τη δομή.

Γρανάτες εντοπίστηκαν μόνο στα δείγματα EVR49 και EVR64 (Πίνακας 5.8.1), των θέσεων Σκαφίδα και Μαύρη Πέτρα, αντίστοιχα, και η παρουσία τους οφείλεται στους ξενόλιθους μεταμορφωμένων πετρωμάτων (Εικόνα 5.8.1).



Εικόνα 5.8.1. Μικροφωτογραφίες κρυστάλλου γρανάτη (grt) στο τοφικό λατυποπαγές της Μαύρης Πέτρας (EVR64), με πολωτή (α), με πολωτή κι αναλυτή (β). Διακρίνεται κρύσταλλος βιοτίτη (bt).

Πίνακας 5.8.1. Χημικές μικροανάλυσεις γρανατών (% κ.β) από αντιπροσωπευτικά δείγματα τοφφικών λατυποπαγών της ευρύτερης περιοχής των Πετρωτών του Ν. Έβρου.

Δείγμα	EVR 49			EVR 64							
	GT-1			GT-2			GT-3				
	1	2	3	1(r)	2	3(c)	1(r)	2	3	4(c)	5
SiO ₂	38,72	38,05	38,67	38,31	38,59	38,86	38,02	37,42	37,36	38,09	37,94
TiO ₂	0,08	0,80	0,07	0,12	0,02	0,18	-	-	0,41	0,44	0,03
Al ₂ O ₃	19,98	19,98	19,71	20,62	20,43	19,68	19,58	19,98	20,70	19,92	19,89
Cr ₂ O ₃	0,24	-	0,22	0,36	-	0,05	0,25	0,22	-	-	0,04
FeO*	27,97	28,82	29,89	28,05	27,96	28,31	28,99	29,48	29,61	27,49	27,92
MnO	1,20	1,79	1,65	-	0,01	0,40	0,30	0,85	1,11	0,94	1,25
MgO	2,77	2,26	3,34	4,08	3,03	2,64	1,71	1,32	1,68	2,33	1,79
CaO	9,33	8,21	6,68	8,74	10,30	9,92	11,01	9,88	8,79	10,56	10,54
Na ₂ O	-	0,30	-	-	-	0,14	-	-	0,22	-	0,44
Σύνολο	100,28	100,21	100,23	100,27	100,36	100,18	99,86	99,14	99,89	99,77	99,84

Επανυπολογισμός (% κ.β.)

FeO	27,97	28,49	29,89	27,44	27,55	28,16	28,00	28,86	29,61	27,29	27,44
Fe ₂ O ₃	0,00	0,37	0,00	0,67	0,46	0,17	1,10	0,69	0,00	0,22	0,54
MnO	1,20	1,79	1,65	0,00	0,01	0,40	0,30	0,85	1,11	0,94	1,25
Σύνολο	100,29	100,25	100,23	100,33	100,41	100,20	99,97	99,21	99,88	99,79	99,89

Ακραία Μέλη

<i>Σκορλομίτης-Al</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	0,12%	-	-
<i>Μορμοϊτης</i>	-	0,22%	-	0,69%	0,13%	-	-	-	1,96%	2,62%	0,20%
<i>NaTi γρανάτης</i>	-	2,29%	-	-	-	0,54%	-	-	-	-	-
<i>Μορμοτοϊτης-Mg</i>	0,45%	-	0,43%	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Majorite</i>	4,60%	2,71%	5,83%	0,80%	3,75%	6,48%	3,75%	2,16%	-	3,26%	4,07%
<i>Ουβαροβίτης</i>	0,74%	-	0,68%	1,12%	-	0,16%	0,78%	0,69%	-	-	0,14%
<i>Σπεςσαρτίνης</i>	2,68%	4,03%	3,70%	-	0,03%	0,89%	0,67%	1,94%	2,52%	2,11%	2,84%
<i>Πυρωτό</i>	4,62%	5,32%	5,27%	14,85%	6,86%	1,74%	1,79%	2,43%	6,71%	4,89%	1,69%
<i>Αλμανδίνης</i>	61,72%	63,10%	66,24%	59,84%	60,41%	62,13%	62,37%	64,98%	65,59%	59,71%	61,25%
<i>Γροσσουλάριος</i>	24,22%	21,22%	17,11%	20,72%	27,47%	27,02%	27,34%	25,72%	22,97%	26,75%	28,20%
<i>Ανδραδίτης</i>	-	1,12%	-	1,98%	1,35%	0,50%	3,30%	2,09%	-	0,67%	1,62%
<i>Υπόλοιπο</i>	0,97%	0,00%	0,74%	0,00%	0,00%	0,54%	0,00%	0,00%	0,13%	0,00%	0,00%
Σύνολο	100,00%	100,01%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,01%	100,00%	100,01%	100,01%

*Ολικός σίδηρος ως δισθενής.

Πίνακας 5.8.1. (συνέχεια)

Δείγμα	EVR 64								
	GT-4						GT-5		
	1(r)	2	3	4	5	6(c)	1(r)	2	3(c)
SiO ₂	38,62	38,55	39,14	38,72	38,82	38,48	38,26	38,15	38,50
TiO ₂	-	-	-	0,09	-	0,44	-	0,06	-
Al ₂ O ₃	19,91	20,36	20,02	19,96	21,15	20,65	20,60	20,94	20,60
Cr ₂ O ₃	-	0,29	0,35	0,45	-	-	-	-	-
FeO*	29,52	26,91	27,79	27,34	27,73	27,57	26,98	27,45	27,62
MnO	1,56	1,05	1,41	1,10	0,89	1,19	1,37	3,09	0,73
MgO	5,23	6,20	5,74	5,75	5,63	5,64	2,77	3,44	3,50
CaO	5,06	6,52	5,70	6,45	5,78	5,71	9,98	6,99	9,20
Na ₂ O	-	0,37	-	-	0,23	0,25		0,05	0,03
Σύνολο	99,91	100,25	100,15	99,86	100,22	99,93	99,96	100,17	100,18

Επανυπολογισμός (% κ.β.)

FeO	28,78	25,49	27,79	26,75	27,73	25,83	26,64	27,45	27,27
Fe ₂ O ₃	0,83	1,57	0,00	0,65	0,00	1,94	0,38	0,00	0,39
MnO	1,56	1,05	1,41	1,10	0,89	1,19	1,37	3,09	0,73
Σύνολο	99,99	100,40	100,15	99,92	100,22	100,13	100,01	100,17	100,22

Ακραία Μέλη

Μοριμοΐτης	-	-	-	0,54%	-	-	-	0,33%	-
NaTi γρανάτης	-	-	-	-	-	1,30%	-	-	-
Μοριμοτοΐτης-Mg	-	-	-	-	-	-	-	0,02%	-
Majorite	4,92%	0,56%	6,34%	3,86%	1,38%	-	2,81%	1,95%	3,23%
Ουβαροβίτης	-	0,89%	1,08%	1,39%	-	-	-	-	-
Σπεσσαρτίνης	3,49%	2,31%	3,12%	2,45%	1,97%	2,63%	3,05%	6,91%	1,63%
Πυρωτό	13,98%	23,29%	13,91%	17,28%	20,06%	21,84%	7,16%	10,92%	9,40%
Αλμανδίνης	63,34%	55,49%	60,69%	58,35%	60,46%	56,14%	58,77%	60,47%	59,87%
Γροσσουλάριος	11,81%	12,60%	14,71%	14,22%	14,99%	14,28%	27,10%	19,39%	24,71%
Ανδραδίτης	2,47%	4,62%	-	1,92%	-	1,18%	1,12%	-	1,17%
Υπόλοιπο	0,00%	0,23%	0,16%	0,00%	1,14%	2,63%	0,00%	0,01%	0,00%
Σύνολο	100,01%	99,99%	100,01%	100,01%	100,00%	100,00%	100,01%	100,00%	100,01%

*Ολικός σίδηρος ως δισθενής

Σύμφωνα με την ταξινόμηση που πρότειναν οι Armbruster *et al.* (2006), το συγκεκριμένο σύνολο ορυκτών ονομάστηκε αρχικά ομάδα κλινοζοϊσίτη και χωρίστηκε περαιτέρω σε τρεις (3) υποομάδες: 1) την υποομάδα του κλινοζοϊσίτη, 2) την υποομάδα του αλλανίτη, και 3) τα μέλη της υποομάδας του δολλασεΐτη. Αργότερα, οι Mills *et al.* (2009) χρησιμοποίησαν την ίδια ταξινόμηση, αντικαθιστώντας τους όρους ομάδα και υποομάδα με τους αντίστοιχους υπερομάδα κι ομάδα, κι επανέφεραν τον όρο επίδοτο (Πίνακας 5.9.1).

Πίνακας 5.9.1. Ταξινόμηση των ορυκτών της υπερομάδας του επιδότου κατά Mills *et al.* (2009).

Υπερομάδα Επιδότου		
Ομάδα Επιδότου	Ομάδα Αλλανίτη	Ομάδα Δολλασεΐτη
Κλινοζοϊσίτης	Αλλανίτης-(Ce)	Δολλασεΐτης-(Ce)
Επίδοτο	Αλλανίτης-(La)	Χριστοβίτης-(Ce)
Επίδοτο-(Pb)	Αλλανίτης-(Y)	
Μουκχινίτης	Δισσακισίτης-(Ce)	
Κλινοζοϊσίτης-(Sr)	Δισσακισίτης-(La)	
Πιεμοντίτης	Σιδηροαλλανίτης-(Ce)	
Πιεμοντίτης-(Sr)	Μαγνανδροσίτης-(La)	
Μαγναντοπιδιμοντίτης-(Sr)	Μαγνανδροσίτης-(Ce)	
	Βαναδοανδροσίτης-(Ce)	

Τα ορυκτά της υπερομάδας του επιδότου ανήκουν στην κατηγορία των σωροπυριτικών ορυκτών και μπορούν να κρυσταλλώνονται ως μαγματικά ορυκτά, να σχηματίζονται κατά τη μεταμόρφωση πετρωμάτων ή να προκύπτουν από την υδροθερμική εξαλλοίωση ιζηματογενών και πυριγενών πετρωμάτων. Κρυσταλλώνονται στο μονοκλινές σύστημα, με εξαίρεση τον ζοϊσίτη, ο οποίος αναφέρεται ως ρομβικό δίμορφο του κλινοζοϊσίτη (Ito *et al.*, 1954; Ray *et al.*, 1986; Schmidt & Poli, 2004; Armbruster *et al.*, 2006) και γι' αυτό δεν εντάσσεται πλέον στην υπερομάδα του επιδότου, αλλά θεωρείται ξεχωριστό ορυκτό.

Τα μέλη της υπερομάδας του επιδότου έχουν γενικό χημικό τύπο:

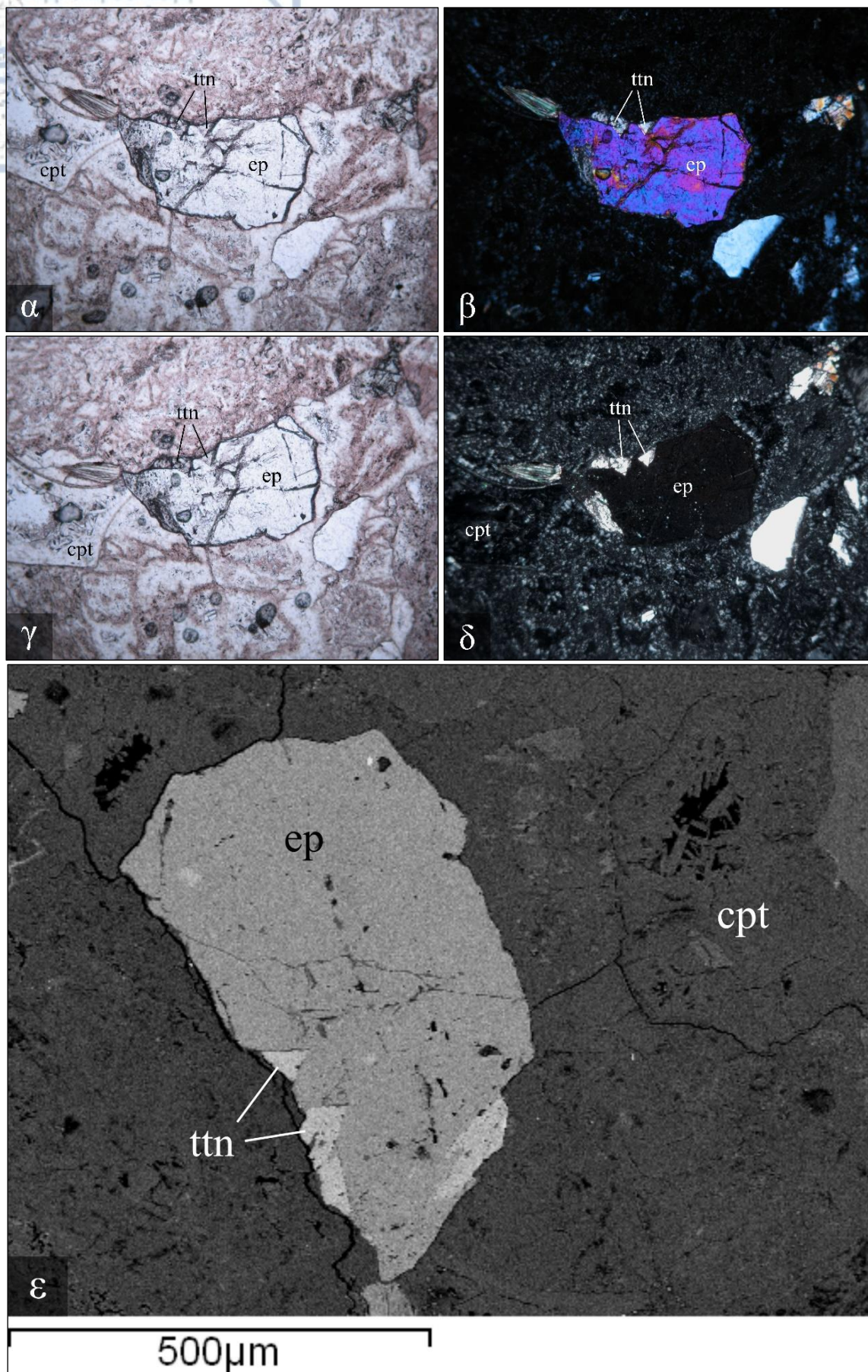


5.9.1. ΟΜΑΔΑ ΕΠΙΔΟΤΟΥ

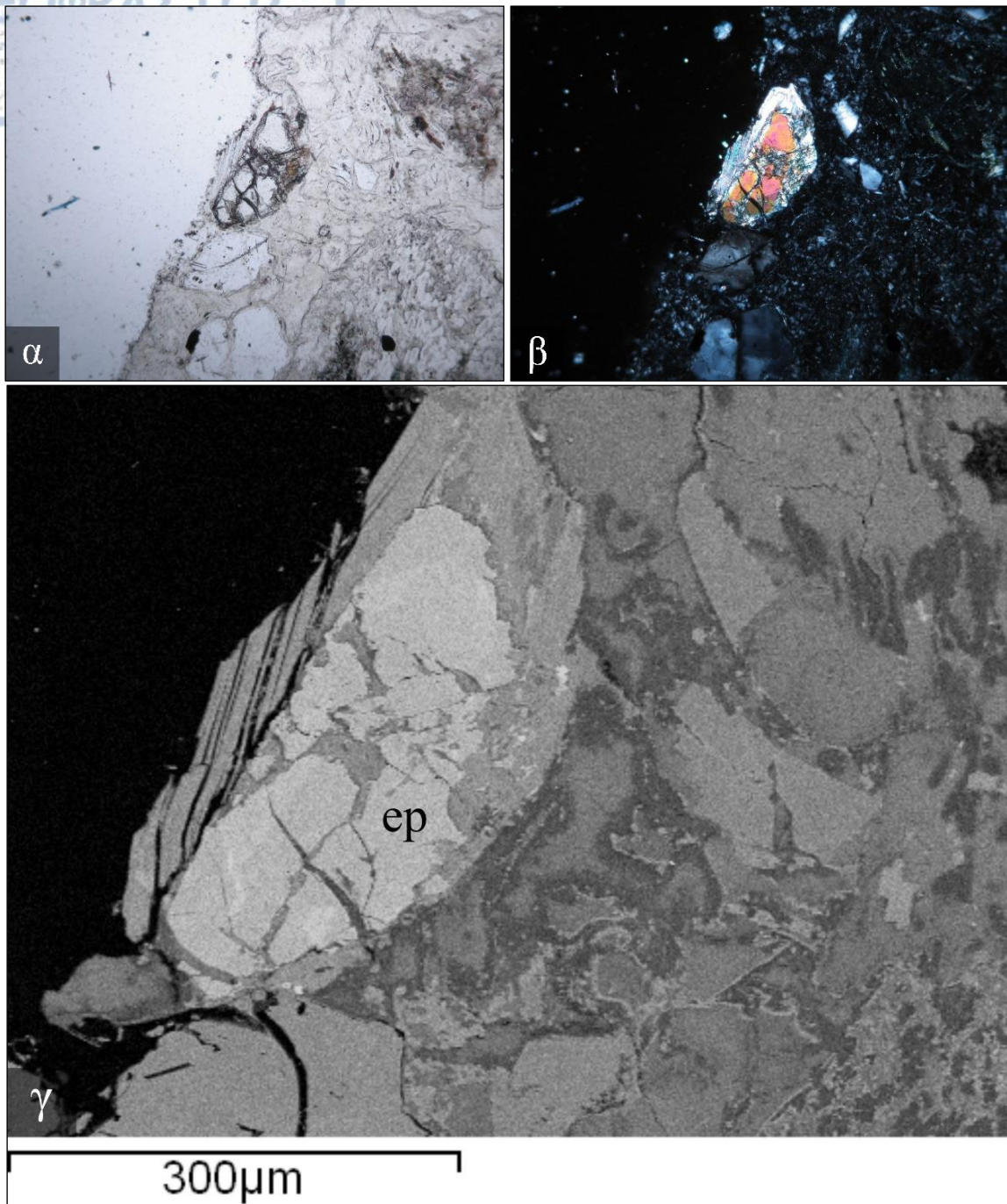
Στους εξεταζόμενους σχηματισμούς η περιεκτικότητα σε μέλη της ομάδας του επιδότου δεν είναι σημαντική, καθώς μόνο τρία (3) από τα δείγματα των εξεταζόμενων σχηματισμών (EVR64, EVR72 και EVR74) περιέχουν ορυκτά της ομάδας του επιδότου (Πίνακας 5.9.1.1).

Κατά την παρατήρηση στο πολωτικό μικροσκόπιο, στα δείγματα της θέσης Μαύρης Πέτρας (EVR64) και της Αλαχόπετρας (EVR74), οι κρύσταλλοι επιδότου, μόνο με πολωτή, εμφανίζονται άχρωμοι με υψηλό θετικό ανάγλυφο. Με πολωτή κι αναλυτή, εμφανίζουν ιώδη, κυανά και πορτοκαλί χρώματα πόλωσης 2^{ης} τάξης, και κατασβεστική γωνία 10-15° (Εικόνες 5.9.1.1 και 5.9.1.2).

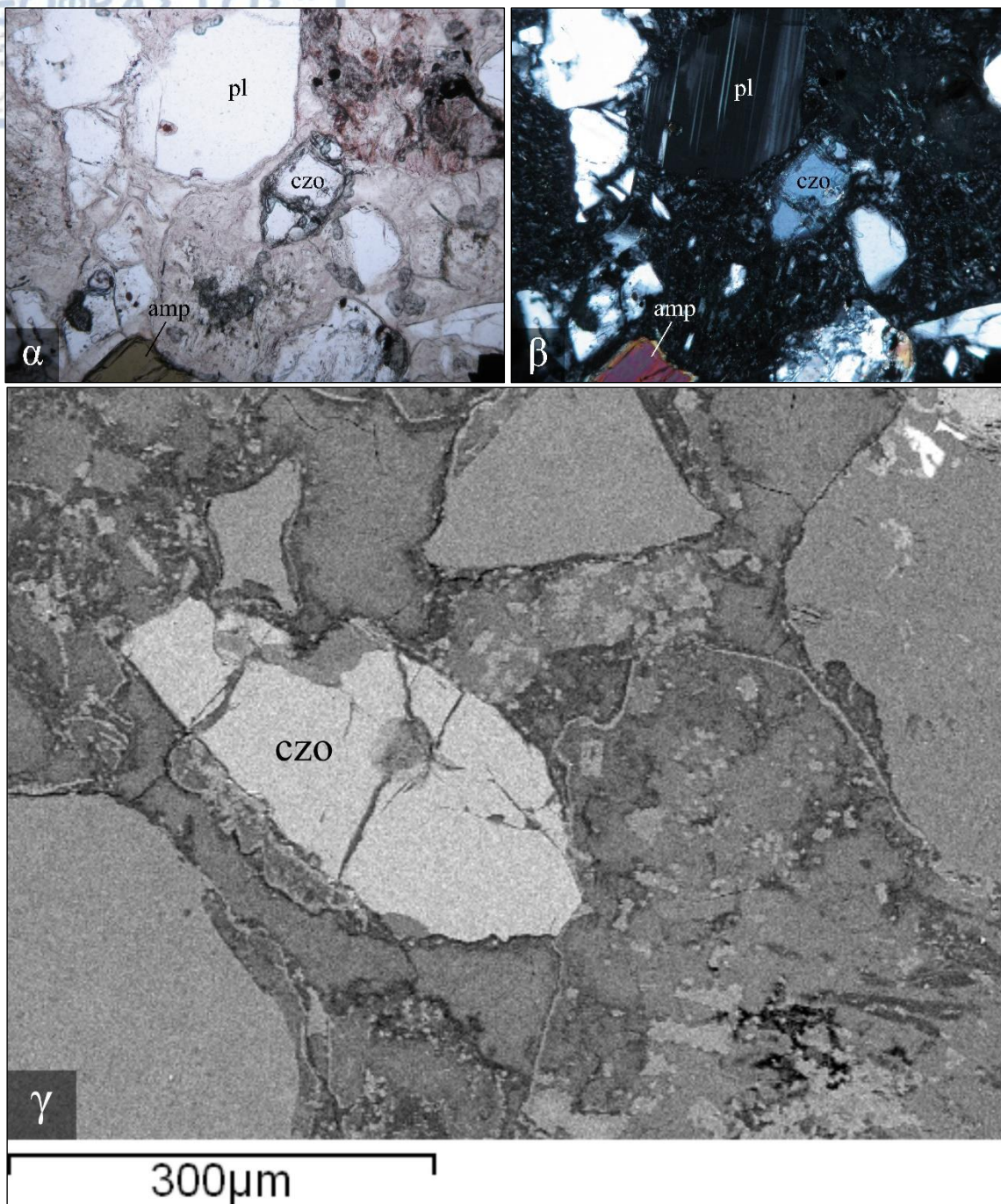
Στη θέση Σύνορα Ι (EVR72) παρατηρήθηκε η ύπαρξη και κλινοζοϊσίτη, εκτός από το επίδοτο, η οποία στις μικροαναλύσεις διαπιστώνεται από τη μείωση της μέσης περιεκτικότητας σε FeO, με παράλληλη αύξηση του Al₂O₃, σε σχέση με αυτές του επιδότου. Ο κλινοζοϊσίτης στο πολωτικό μικροσκόπιο, μόνο με πολωτή, εμφανίζεται άχρωμος με υψηλό θετικό ανάγλυφο, ενώ με πολωτή κι αναλυτή, παρουσιάζει γκρίζα χρώματα πόλωσης 1^{ης} τάξης ή ανώμαλα μπλε (Εικόνες 5.9.1.3 και 5.9.1.4). Στο ίδιο δείγμα, ανιχνεύθηκαν κρύσταλλοι, με μέγιστες περιεκτικότητες σε λανθανίδες 1,23 κ.β.%, σε La και Ce, και 0,38% κ.β. σε Nd. Οι ακτινίδες αντιπροσωπεύονται από το U και το Th, τα οποία συναντώνται με μέγιστες περιεκτικότητες 0,33 και 1,19% κ.β., αντίστοιχα.



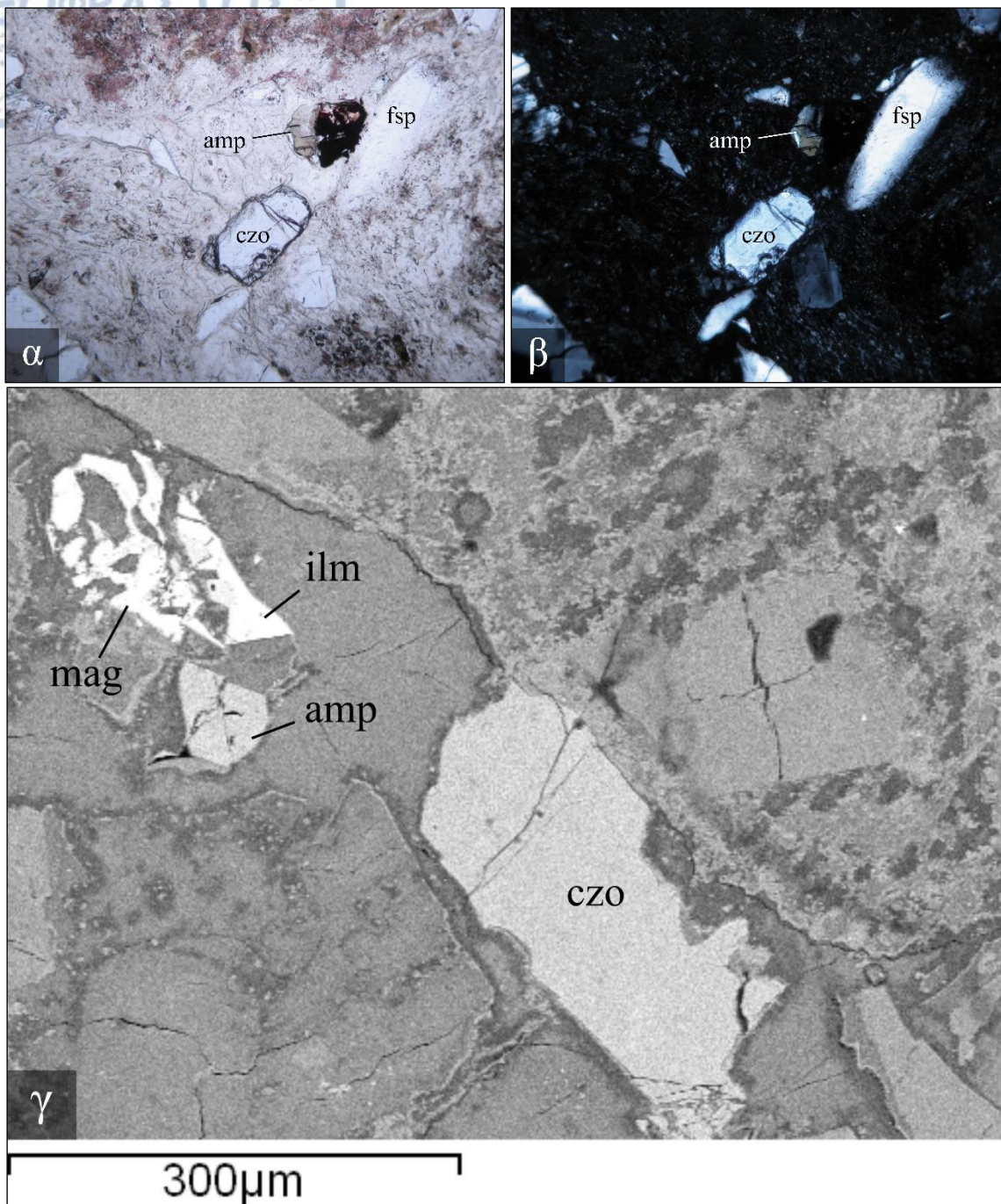
Εικόνα 5.9.1.1. Μικροφωτογραφίες κρυστάλλου επιδότου (ep), με πολωτή (α και γ), πολωτή και αναλυτή (β και δ), και στο SEM (ε). Διακρίνονται κρύσταλλοι τιτανίτη (ttn) και κλινοπιλόλιθος (cpt) (EVR64, Μαύρη Πέτρα).



Εικόνα 5.9.1.2. Μικροφωτογραφίες κρυστάλλου επιδότου (ep), με πολωτή (α), πολωτή κι αναλυτή (β), και στο SEM (γ) (EVR72, Σύνορα Ι).



Εικόνα 5.9.1.3. Μικροφωτογραφίες κρυστάλλου κλινοζοϊσίτη (czo), με πολωτή (α), πολωτή και αναλυτή (β), και στο SEM (γ). Διακρίνονται αμφίβολος (amp) και πλαγιόκλαστο (pl) (EVR72, Σύνορα Ι).



Εικόνα 5.9.1.4. Μικροφωτογραφίες κρυστάλλου κλινοζοϊσίτη (czo), με πολωτή (α), πολωτή και αναλυτή (β), και στο SEM (γ). Διακρίνονται αμφίβολος (amp), άστριος (fsp), μαγνητίτης (mag) και ιλμενίτης (ilm) (EVR72, Σύνορα Ι).

Πίνακας 5.9.1.1. Χημικές μικροανάλυσεις ορυκτών της ομάδας του επιδότου (% κ.β) από αντιπροσωπευτικά δείγματα τοφφικών λατυποπαγών των περιοχών Μαύρη Πέτρα (EVR64), Σύνορα Ι (EVR72) και Αλαχόπετρα (EVR74).

Δείγμα	EVR 64				EVR 72			EVR 74		
	EC-1				EC-2			EC-3		
	1(r)	2	3	4(c)	1(r)	2	3(c)	1(r)	2	3(c)
SiO₂	38,47	38,58	38,55	38,82	37,48	38,94	38,22	38,61	38,57	38,87
TiO₂	-	0,38	0,31	0,32	0,20	-	0,12	0,10	0,17	0,04
Al₂O₃	23,74	23,30	25,31	22,88	27,87	26,81	27,54	26,66	26,29	25,54
FeO*	13,33	12,70	11,22	13,94	9,42	9,06	9,13	9,81	9,65	10,64
MgO	0,16	0,41	-	0,03	-	0,23	0,03	-	0,24	0,06
MnO	-	0,13	0,15	-	0,06	0,19	0,07	-	0,10	0,18
CaO	24,08	23,91	24,24	24,14	24,37	24,15	23,89	24,16	24,21	24,13
Na₂O	-	0,02	0,04	-	-	-	0,19	-	-	0,09
K₂O	0,12	0,19	-	0,05	-	0,29	0,19	0,18	0,08	-
Σύνολο	99,89	99,61	99,83	100,18	99,40	99,68	99,39	99,53	99,31	99,55

Κατανομή ιόντων με βάση 8 κατιόντα

Si	2,97	2,98	2,96	3,00	2,87	2,97	2,92	2,96	2,96	2,99
Al	0,04	0,02	0,04	0,00	0,13	0,03	0,08	0,04	0,04	0,02
T	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Ti	-	0,02	0,02	0,02	0,01	-	0,01	0,01	0,01	0,00
Al	2,12	2,10	2,25	2,08	2,38	2,38	2,40	2,37	2,34	2,30
Fe³⁺	0,86	0,82	0,72	0,90	0,60	0,58	0,58	0,63	0,62	0,68
Mg	0,02	0,05	-	0,00	-	0,03	0,00	-	0,03	0,01
Mn²⁺	-	0,01	0,01	-	0,00	0,01	0,01	-	0,01	0,01
M	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Ca	1,99	1,98	1,99	2,00	2,00	1,97	1,96	1,98	1,99	1,99
Na	-	0,00	0,01	-	-	-	0,03	-	-	0,01
K	0,01	0,02	-	0,01	0,00	0,03	0,02	0,02	0,01	-
A	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00

*Ολικός σίδηρος ως δισθενής.

Πίνακας 5.9.1.1. (συνέχεια)

Δείγμα	EVR 72						
	EC-4				EC-5		
	1	2	3	4	1(c)	2	3(r)
SiO ₂	38,61	36,99	37,55	38,41	39,46	38,72	38,64
TiO ₂	-	0,49	0,51	-	-	0,56	0,06
Al ₂ O ₃	26,00	23,99	25,20	25,22	29,30	29,06	29,23
FeO*	10,57	11,09	11,34	10,67	5,11	5,87	5,89
MgO	0,01	0,25	0,07	-	0,29	-	0,11
MnO	0,13	0,46	0,38	0,31	0,68	-	0,53
CaO	24,22	21,68	23,83	21,90	23,76	23,07	23,70
Na ₂ O	-	0,14	-	0,64	0,37	0,30	0,04
K ₂ O	0,02	0,28	0,21	0,10	0,12	0,09	0,17
La ₂ O ₃	-	1,23	-	0,56	-	1,03	-
Ce ₂ O ₃	-	1,23	0,02	1,23	-	0,23	0,71
Nd ₂ O ₃	0,14	0,05	0,17	0,38	0,32	-	-
UO ₃	0,05	0,29	-	0,24	-	0,31	0,33
ThO ₂	-	1,19	-	-	0,09	0,41	0,28
Total	99,75	99,34	99,27	99,66	99,49	99,64	99,69

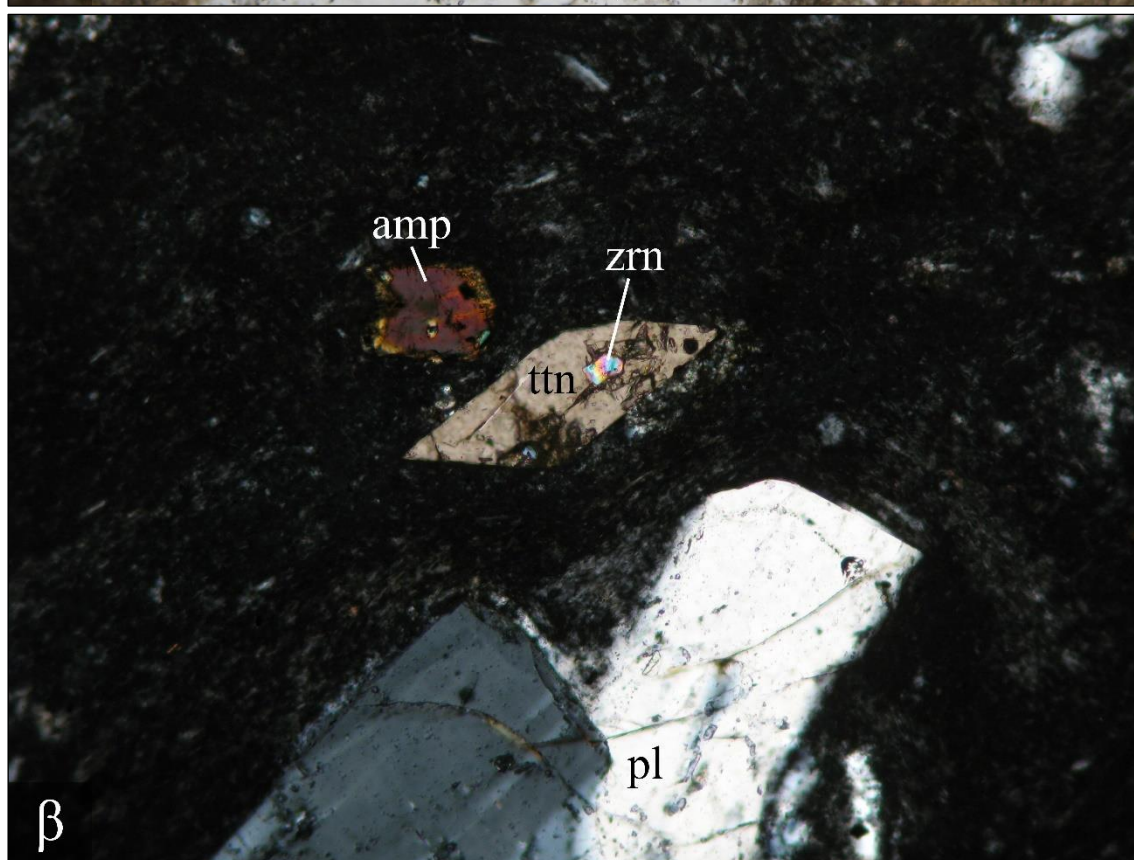
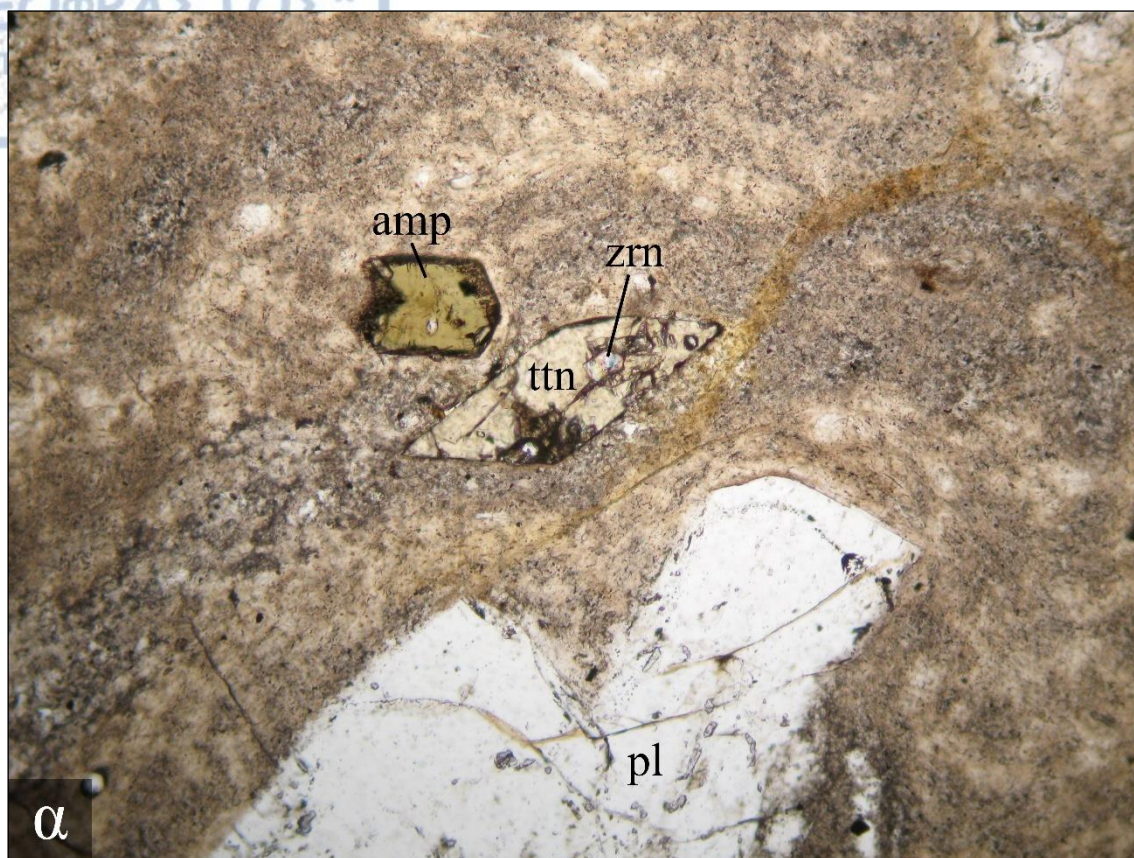
Κατανομή ιόντων με βάση 8 κατιόντα

Si	2,96	2,93	2,91	2,98	2,99	2,97	2,95
Al	0,04	0,07	0,10	0,02	0,02	0,03	0,05
T	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Ti	-	0,03	0,03	-	-	0,03	0,00
Al	2,31	2,18	2,20	2,29	2,60	2,59	2,58
Fe ³⁺	0,68	0,74	0,73	0,69	0,32	0,38	0,38
Mg	0,00	0,03	0,01	-	0,03	-	0,01
Mn ²⁺	0,01	0,03	0,03	0,02	0,04	-	0,03
M	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Ca	1,99	1,84	1,98	1,82	1,93	1,89	1,94
Na	-	0,02	-	0,10	0,05	0,05	0,01
K	0,00	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02
La	-	0,04	-	0,02	-	0,03	-
Ce	-	0,04	0,00	0,04	-	0,01	0,02
Nd	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	-	-
U	0,00	0,01	-	0,01	-	0,01	0,01
Th	-	0,02	-	-	0,00	0,01	0,01
A	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00

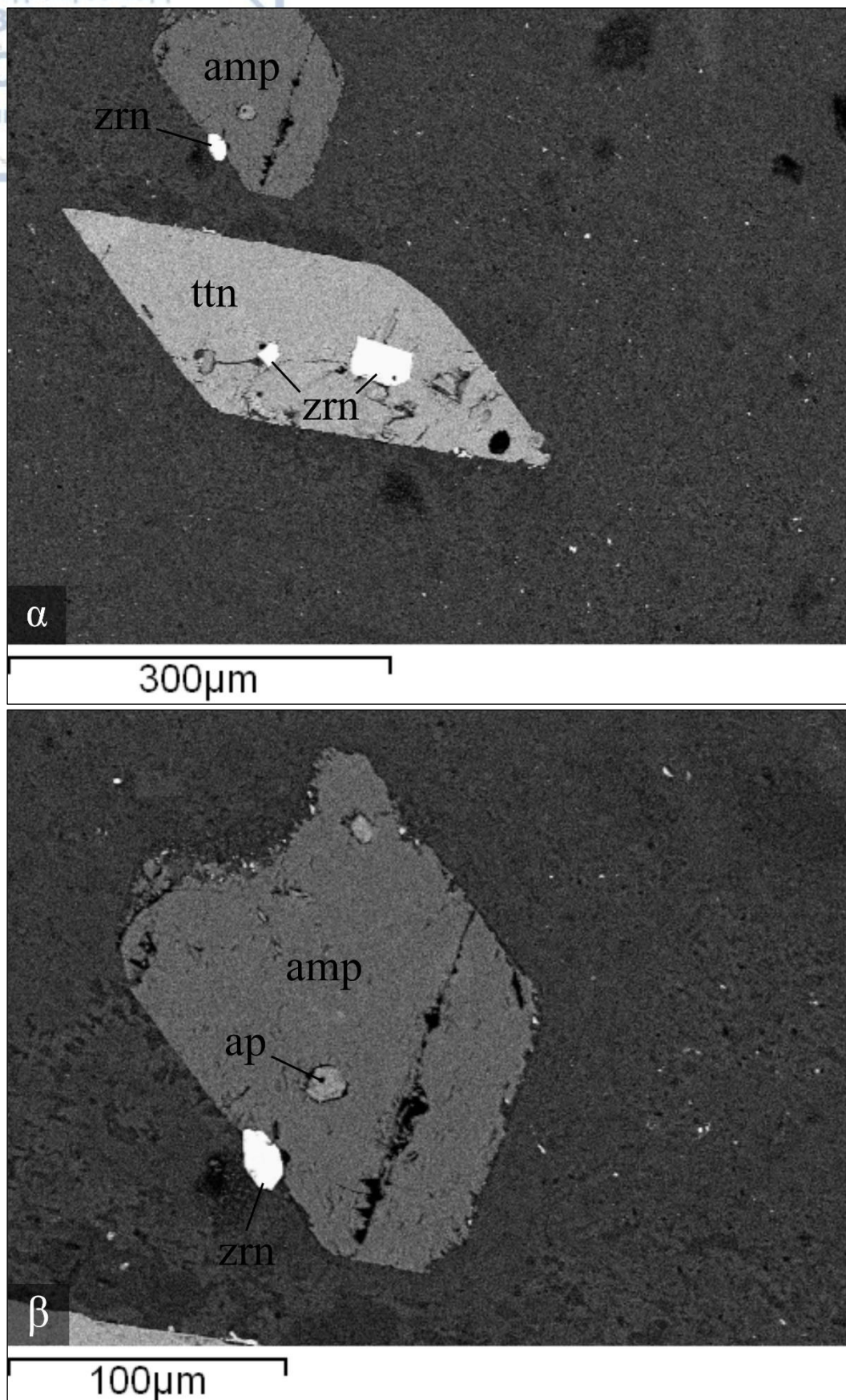
*Ολικός σίδηρος ως δισθενής.

Ο τιτανίτης έχει χημικό τύπο $\text{CaTi}(\text{SiO}_4)\text{O}$ και είναι διαδεδομένο επουσιώδες ορυκτό, το οποίο μπορεί να προκύψει πρωτογενώς, κατά την ψύξη του μάγματος, ή σαν μεταμορφικό ορυκτό σε διάφορους τύπους πετρωμάτων και συχνά συνυπάρχει με άλλα ορυκτά του Ti, όπως το ρουτίλιο κι ο ιλμενίτης. Ο τιτανίτης φέρει συχνά στη δομή του σπάνιες γαίες και ιχνοστοιχεία υψηλού δυναμικού πεδίου (HFSE), όπως το U και το Th, γι' αυτό αποτελεί σημαντικό ορυκτό για την μέθοδο U-Pb. Επιπλέον, το γεγονός ότι η θερμοκρασία κλεισίματός του είναι υψηλή (φτάνει τους 700°C), μπορεί να παρέχει σημαντικές πληροφορίες για την ηλικία γεγονότων υψηλών θερμοκρασιών (Frost *et al.*, 2001; Hayden *et al.*, 2008; Kohn, 2017).

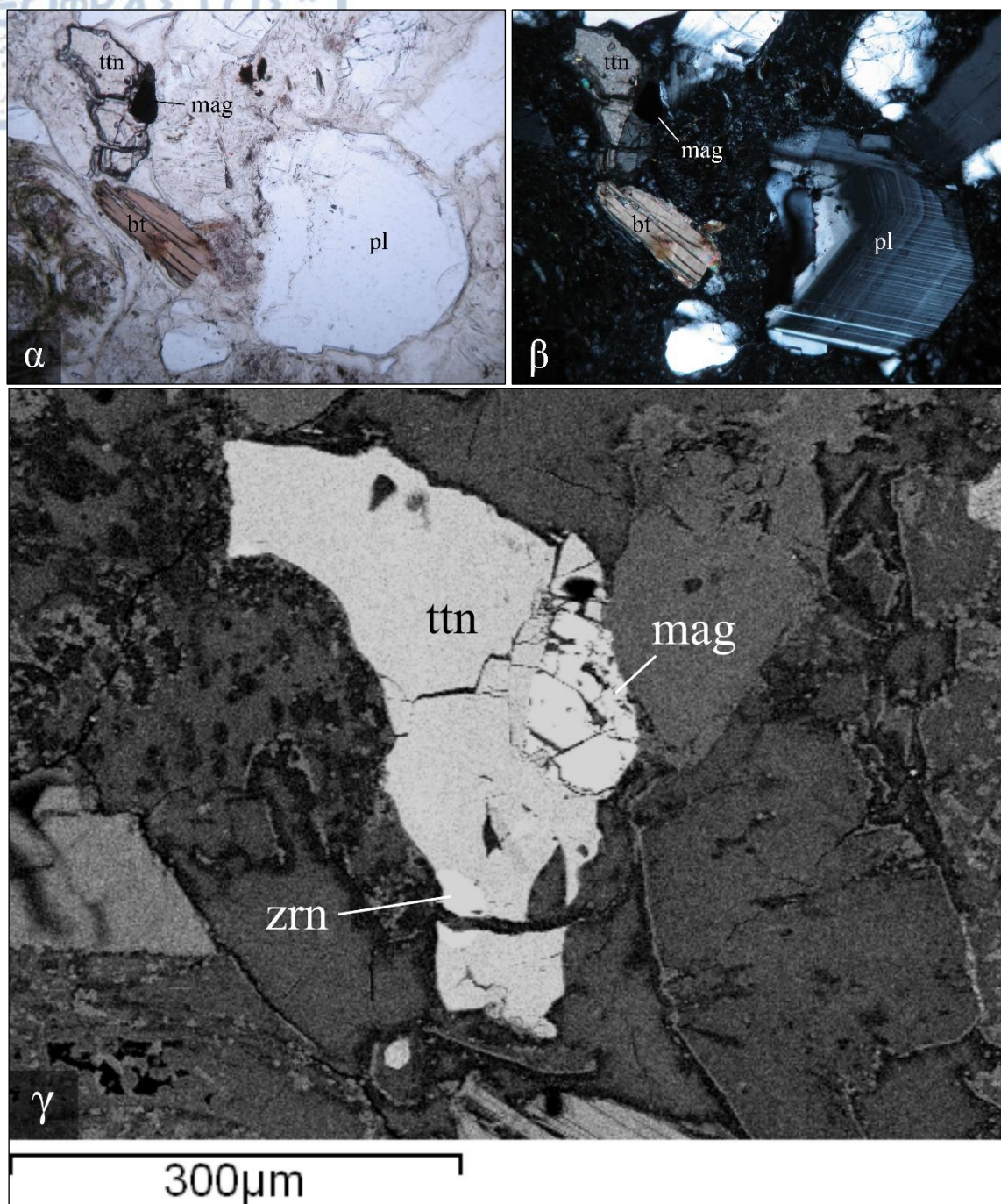
Οι κρύσταλλοι τιτανίτη στα εξεταζόμενα δείγματα είναι γενικά ιδιόμορφοι, παρουσιάζοντας την εικόνα σφήνας (Εικόνες 5.10.1 και 5.10.2), χωρίς όμως να απουσιάζουν και οι περιπτώσεις αλλοτριόμορφων κρυστάλλων, κυρίως στο δείγμα EVR72 της θέσεις Σύνορα Ι (Εικόνα 5.10.3). Σε όλα τα δείγματα, οι κρύσταλλοι εμφανίζονται με ανοιχτό καστανό χρώμα και ρόδινη χροιά, ενώ είναι συνηθισμένη η παρουσία εγκλεισμάτων ζirkονίου κι αδιαφανών ορυκτών όπως ρουτιλίου, μαγνητίτη ή/και ιλμενίτη. Εμφανίζει πολύ υψηλό ανάγλυφο κι ο πλεοχροϊσμός του είναι δυσδιάκριτος. Κατά την παρατήρηση με διασταυρωμένα Nicols, τα λευκά χρώματα πόλωσης ανώτερης τάξης που φέρει λόγω της πολύ μεγάλης διπλοθλαστικότητάς του, δεν διακρίνονται, καθώς καλύπτονται από το χρώμα του. Ο τιτανίτης στο δείγμα EVR59 της Μαύρης Πέτρας είναι μαγματικής προέλευσης και παρουσιάζει ιδιομορφία (Εικόνες 5.10.1 και 5.10.2).



Εικόνα 5.10.1. Μικροφωτογραφίες ιδιόμορφου κρυστάλλου τιτανίτη (ttn) και κρύσταλλος αμφιβόλου (amp), με πολωτή (α) και με πολωτή κι αναλυτή (β). Διακρίνεται έγκλεισμα ζirkονίου (zrn) στον τιτανίτη, καθώς και φαινοκρύσταλλος πλαγιокλάστου (pl) (EVR59, Μαύρη Πέτρα).



Εικόνα 5.10.2. Μικροφωτογραφίες του ιδιόμορφου κρυστάλλου τιτανίτη (ttn) και της αμφιβόλου (amp) της Εικόνας 5.10.1, στο SEM (α και β, αντίστοιχα). Διακρίνονται εγκλείσματα ζirkονίου (zrn) κι απατίτη (ap). (EVR59, Μαύρη Πέτρα).



Εικόνα 5.10.3. Μικροφωτογραφίες αλλοτριόμορφου κρυστάλλου τιτανίτη, με εγκλείσματα ζιρκονίου (zrn) και μαγνητίτη (mag), με πολωτή (α), πολωτή κι αναλυτή (β), και στο SEM (γ). Διακρίνονται βιοτίτης (bt) και πλαγιόκλαστο (pl) (EVR72, Σύνορα Ι).

Πίνακας 5.10.1. Χημικές μικροανλύσεις τιτανίτη (% κ.β) από αντιπροσωπευτικά δείγματα της ευρύτερης περιοχής των Πετρωτών του Ν. Έβρου.

Δείγμα	EVR 59									EVR 64						EVR 72		
	TTN-1			TTN-2		TTN-3			TTN-4		TTN-5		TTN-6		TTN-7	TTN-8		
	1(r)	2	3(c)	1(r)	2(c)	1(c)	2	3(r)	1	2	1	2	1	2	1	1	2	
SiO ₂	30,94	30,75	31,68	30,83	30,64	30,77	31,01	30,73	30,87	30,87	31,30	31,26	30,85	30,89	30,87	30,82	30,77	
TiO ₂	39,12	38,45	37,18	38,31	37,88	38,00	38,59	38,58	38,81	38,35	38,76	38,40	39,51	40,11	38,58	38,58	38,87	
Al ₂ O ₃	1,04	1,54	1,13	1,48	1,43	1,50	1,37	1,17	1,02	1,61	1,35	1,70	0,85	0,36	1,52	1,29	1,19	
FeO	2,18	1,80	2,53	1,96	3,06	1,79	2,12	2,58	1,58	1,75	1,00	0,04	0,70	0,55	0,50	1,54	1,99	
MnO	0,18	0,25	0,04	-	-	-	-	0,34	0,28	-	-	-	-	0,02	0,16	0,70	0,57	
MgO	0,27	-	-	-	-	0,05	0,07	0,09	-	-	0,25	0,02	-	0,36	-	0,22	0,05	
CaO	25,59	26,31	27,05	26,41	25,43	27,03	26,33	25,90	25,99	27,03	27,38	28,78	27,37	26,93	28,31	26,03	26,32	
Na ₂ O	-	-	0,09	0,18	0,01	0,01	0,14	0,22	0,23	0,28	0,20	0,06	0,14	0,15	-	-	-	
V ₂ O ₅	0,70	0,96	-	0,22	0,61	0,31	0,23	-	1,38	-	-	-	0,78	0,84	-	-	0,29	
K ₂ O	0,13	0,18	-	0,18	0,33	0,01	0,26	-	-	0,07	-	0,02	0,02	-	0,06	0,24		
Σύνολο	100,15	100,25	99,69	99,57	99,39	99,47	100,12	99,60	100,15	99,96	100,25	100,28	100,24	100,21	100,01	99,43	100,06	

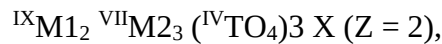
Κατανομή ιόντων με βάση 4 Si

Si	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	
Ti	3,80	3,76	3,53	3,74	3,72	3,71	3,74	3,78	3,78	3,74	3,73	3,70	3,85	3,91	3,76	3,77	3,80	
Al	0,16	0,24	0,17	0,23	0,22	0,23	0,21	0,18	0,16	0,25	0,20	0,26	0,13	0,05	0,23	0,20	0,18	
Y	3,96	4,00	3,70	3,96	3,94	3,94	3,95	3,96	3,94	3,98	3,93	3,95	3,98	3,96	3,99	3,96	3,98	
Fe	0,24	0,20	0,27	0,21	0,33	0,20	0,23	0,28	0,17	0,19	0,11	0,00	0,08	0,06	0,05	0,17	0,22	
Mn	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,08	0,06	
Mg	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,07	0,00	0,04	0,01	
Ca	3,54	3,67	3,66	3,67	3,56	3,76	3,64	3,61	3,61	3,75	3,75	3,94	3,80	3,74	3,93	3,62	3,67	
Na	0,00	0,00	0,02	0,05	0,00	0,00	0,03	0,06	0,06	0,07	0,05	0,01	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	
V	0,07	0,10	0,00	0,02	0,06	0,03	0,02	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,08	0,09	0,00	0,00	0,03	
K	0,02	0,03	0,00	0,03	0,06	0,00	0,04	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04	0,00	
X	3,95	4,02	3,95	3,98	4,01	4,01	3,98	4,00	4,01	4,02	3,96	3,97	4,00	3,99	4,01	3,95	3,98	

5.11. ΕΠΟΥΣΙΩΔΗ ΟΡΥΚΤΑ

5.11.1. Υπερομάδα απατίτη

Σύμφωνα με τους Pasero *et al.* (2010), η υπερομάδα του απατίτη συμπεριλαμβάνει τα ορυκτά με γενικό χημικό τύπο:



όπου:

- $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Na}^{2+}, \text{Ce}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$
- $\text{T} = \text{P}^{5+}, \text{As}^{5+}, \text{V}^{5+}, \text{Si}^{4+}, \text{S}^{6+}, \text{B}^{3+}$
- $\text{X} = \text{F}^-, (\text{OH})^-, \text{Cl}^-$

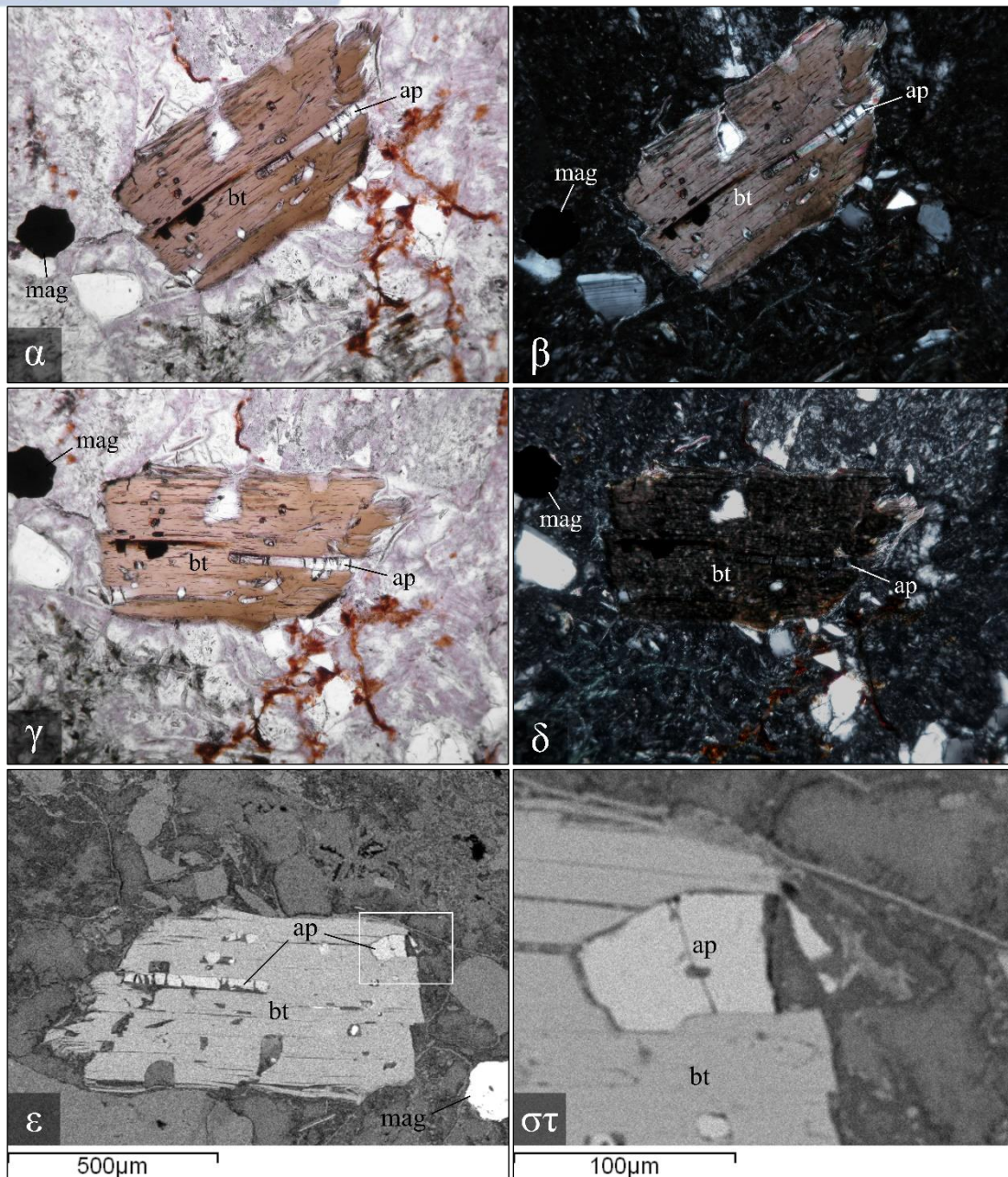
Η υπερομάδα του απατίτη διαχωρίστηκε σε πέντε (5) ομάδες, βάσει των κρυσταλλικών και χημικών διαφοροποιήσεων μεταξύ των ορυκτών: την ομάδα απατίτη, την ομάδα εδυφανούς (hedyphane), την ομάδα μπελοβίτη (belovite), την ομάδα μπριθολίτη (britholite) και την ομάδα ελλεσταδίτη (ellestadite).

Από την παρατήρηση στο πολωτικό και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, κρύσταλλοι απατίτη εντοπίστηκαν στα δύο δείγματα της Μαύρης Πέτρας (EVR59 και EVR64), στο δείγμα EVR49 της περιοχής Σκαφίδα και στο δείγμα EVR72 της περιοχής Σύνορα Ι (Εικόνα 5.11.1.1). Στην περιοχή μελέτης οι απατίτες θεωρούνται τυπικοί, ενώ δεν εντοπίστηκε F ή Cl σε κάποιο από τα δείγματα. Επιπλέον, στο δείγμα του ρυόλιθου (EVR59), διαπιστώθηκε ότι ο απατίτης περιέχει στην χημική του σύσταση FeO και MnO σε ποσοστά που φτάνουν το 2,19 και 0,60% κ.β., αντίστοιχα. Στα υπόλοιπα δείγματα που εντοπίστηκαν κρύσταλλοι απατίτη (EVR49, EVR64 και EVR72) το FeO και το MnO είναι κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας (Πίνακας 5.11.1.1).

Στα εξεταζόμενα δείγματα ο απατίτης εντοπίστηκε κυρίως ως εγκλείσματα σε αμφίβολο και βιοτίτη, είτε στο μητρικό πέτρωμα, είτε στα θραύσματα των συνοδών μεταμορφωμένων πετρωμάτων. Στον ρυόλιθο της Μαύρης Πέτρας εμφανίζεται ως εγκλείσματα μέσα στους οπακιτιωμένους βιοτίτες (Εικόνες 5.5.2.2 και 5.5.2.3), ενώ στις αμφιβόλους συναντάται συχνά με ζirkόνιο (Εικόνα 5.10.1 και Εικόνα 5.10.2).

Στο πολωτικό μικροσκόπιο, μόνο με πολωτή εμφανίζεται συνήθως σε πρισματικούς υπιδιόμορφους κρυστάλλους, κι είναι άχρωμος με μέτρια υψηλό ανάγλυφο. Κατά

την παρατήρηση με διασταυρωμένα Nicols, τα χρώματα πόλωσής του είναι χαμηλά γκριζα, 1^{ης} τάξης.



Εικόνα 5.11.1.1. Μικροφωτογραφίες κρυστάλλου βιοτίτη (bt), με εγκλείσματα απατίτη (ap), με πολωτή (α και γ), πολωτή κι αναλυτή (β και δ) και στο SEM (ε και στ). Διακρίνεται κρύσταλλος μαγνητίτη (mag). (EVR72, Σύνορα Ι).

Πίνακας 5.11.1.1. Χημικές μικροανλύσεις απατίτη (% κ.β) από αντιπροσωπευτικά δείγματα της ευρύτερης περιοχής των Πετρωτών του Ν. Έβρου. Η κατανομή ιόντων έγινε με βάση 26 άτομα οξυγόνου.

Δείγμα	EVR 49	EVR 59								
	AP-1	AP-2	AP-3	AP-4		AP-5	AP-6	AP-7	AP-8	AP-9
	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1
FeO	-	0,85	0,17	0,24	0,09	2,19	0,22	0,16	0,60	-
MnO	-	-	0,16	-	-	-	0,54	0,37	0,60	0,45
CaO	58,60	57,73	58,23	58,38	58,62	57,07	58,34	58,01	57,87	58,51
P ₂ O ₅	40,64	40,57	40,85	40,80	40,94	40,61	40,86	40,59	40,59	40,69
Σύνολο	99,24	99,15	99,41	99,42	99,65	99,87	99,96	99,13	99,66	99,65

Κατανομή ιόντων με βάση 26 O

P	6,01	6,02	6,03	6,02	6,03	6,00	6,01	6,02	6,00	6,00
Fe ²⁺	0,00	0,12	0,02	0,03	0,01	0,32	0,03	0,02	0,09	0,00
Mn	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,08	0,06	0,09	0,07
Ca	10,97	10,83	10,88	10,91	10,92	10,68	10,86	10,88	10,82	10,93
Σύνολο	10,97	10,96	10,93	10,94	10,93	11,00	10,97	10,96	11,00	10,99

Πίνακας 5.11.1.1. (συνέχεια)

Δείγμα	EVR 64					EVR 72				
	AP-10	AP-11	AP-12			AP-13				
	1	1	1	2	3	1	2	3	4	5
CaO	58,59	58,64	58,51	58,48	58,57	58,63	58,82	58,70	58,50	58,21
P ₂ O ₅	40,82	40,55	40,83	40,78	40,71	40,96	40,97	40,75	40,78	40,41
Σύνολο	99,41	99,19	99,34	99,26	99,28	99,59	99,79	99,45	99,28	98,62

Κατανομή ιόντων με βάση 26 O

P	6,02	6,00	6,03	6,03	6,02	6,03	6,02	6,01	6,02	6,01
Ca	10,94	10,99	10,93	10,94	10,96	10,92	10,94	10,96	10,94	10,96
Σύνολο	10,94	10,99	10,93	10,94	10,96	10,92	10,94	10,96	10,94	10,96

5.11.2. Ομάδα ζirkονίου

Τα μέλη της ομάδας του ζirkονίου είναι νησοπυριτικά ορυκτά και κρυσταλλώνονται στο τετραγωνικό σύστημα. Η δομή τους αποτελείται από ανεξάρτητα τετράεδρα SiO_4 , τα οποία συνδέονται πλευρικά με τα κατιόντα της θέσης M, όπου $M = \text{Zr}, \text{Th}, \text{Hf}, \text{Ce}$ και βρίσκονται σε οκταπλή διάταξη με το οξυγόνο. Ο χημικός τους τύπος εκφράζεται ως MSiO_4 . Στα εξεταζόμενα δείγματα η θέση M είναι συμπληρωμένη από το Zr, καθώς πρόκειται για τυπικές μορφές ζirkονίου, με χημικό τύπο ZrSiO_4 . Οι περιεκτικότητες σε Th είναι μικρότερες του 1% κ.β., ενώ το Hf παρουσιάζει τιμές από 0,12 μέχρι 2,19% κ.β.

Η αναγνώρισή του στο πολωτικό μικροσκόπιο ήταν δύσκολη, καθώς εμφανίζεται μόνο σε πολύ μικρούς κρυστάλλους. Κατά την παρατήρηση μόνο με πολωτή είναι άχρωμο με πολύ υψηλό ανάγλυφο κι εντοπίστηκε στον ρυόλιθο της Μαύρης Πέτρας (EVR59), κυρίως ως έγκλεισμα μέσα σε κρυστάλλους τιτανίτη και αμφιβόλων (Εικόνες 5.10.1 και 5.10.2), ενώ στα ηφαιστειοϊζηματογενή πετρώματα της Μαύρης Πέτρας (EVR64) συναντάται ως έγκλεισμα σε γρανάτες κι αμφιβόλους, τα οποία προέρχονται κυρίως από τα θραύσματα των αμφιβολιτών και των μαρμαρυγιακών σχιστόλιθων του υποβάθρου. Στο δείγμα EVR72 που συλλέχθηκε από τα ελληνοβουλγαρικά σύνορα (Σύνορα I), συναντάται μαζί με κρυστάλλους τιτανίτη (Εικόνα 5.10.3). Με πολωτή κι αναλυτή εμφανίζει πολύ υψηλά χρώματα πόλωσης, μέχρι και 4^{ης} τάξης.

Οι περιεκτικότητες (% κ.β.) του ζirkονίου σε Si, Zr, Th και Hf, υπολογίστηκαν μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, με τη μορφή οξειδίων (SiO_2 , ZrO_2 , ThO_2 και HfO_2 , αντίστοιχα) (Πίνακας 5.11.2.1). Οι τιμές για το ZrO_2 κυμαίνονται από 64,52 έως 67,09% κ.β., ενώ οι αντίστοιχες τιμές για το SiO_2 παρουσιάζουν ανεπαίσθητες αποκλίσεις και κυμαίνονται μεταξύ 32,14 και 32,67% κ.β. Στις αναλύσεις όλων των δειγμάτων εντοπίστηκε και Hf, με τις τιμές του HfO_2 να βρίσκονται μεταξύ 0,12 και 2,19 % κ.β. Επιπλέον, στη χημική σύσταση του ζirkονίου, στις θέσεις Σκαφίδα (EVR49) και Μαύρη Πέτρα (EVR64), μετρήθηκε και Th με περιεκτικότητες σε ThO_2 μεταξύ 0,35 και 0,99% κ.β. Αξίζει να σημειωθεί ότι Th εντοπίστηκε μόνο στα ζirkόνια των ηφαιστειοϊζηματογενών πετρωμάτων της Μαύρης Πέτρας και όχι στον ρυόλιθο της ίδιας θέσης (EVR59).

Πίνακας 5.11.2.1. Χημικές μικροανλύσεις ζirkονίου (% κ.β) από αντιπροσωπευτικά δείγματα της ευρύτερης περιοχής των Πετρωτών του Ν. Έβρου. Η κατανομή ιόντων έγινε με βάση 16 άτομα οξυγόνου.

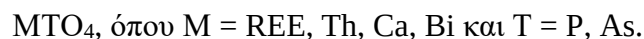
Δείγμα	EVR 49		EVR 59					EVR 64			EVR 72
	ZRN-1	ZRN-2	ZRN-3		ZRN-4	ZRN-5	ZRN-6	ZRN-7	ZRN-8	ZRN-9	ZRN-10
	1	1	1	2	1	1	1	1	1	2	1
SiO ₂	32,34	32,14	32,37	32,57	32,67	32,41	32,52	32,49	32,34	32,58	32,51
ZrO ₂	65,52	64,52	65,33	66,76	67,09	65,72	65,98	66,49	64,79	66,88	66,22
ThO ₂	-	0,99	-	-	-	-	-	0,35	0,66	-	-
HfO ₂	1,73	1,87	1,92	0,25	-	1,50	1,31	-	2,19	0,12	0,69
Σύνολο	99,59	99,53	99,62	99,58	99,76	99,63	99,81	99,33	99,98	99,57	99,41

Κατανομή ιόντων με βάση 16 O

Si	3,99	3,99	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Zr	3,95	3,91	3,93	3,99	4,00	3,95	3,96	3,99	3,91	4,00	3,97
Th	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00
Hf	0,06	0,07	0,07	0,01	0,00	0,05	0,05	0,00	0,08	0,00	0,02
Σύνολο	4,01	4,01	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00

5.11.3. Ομάδα μοναζίτη

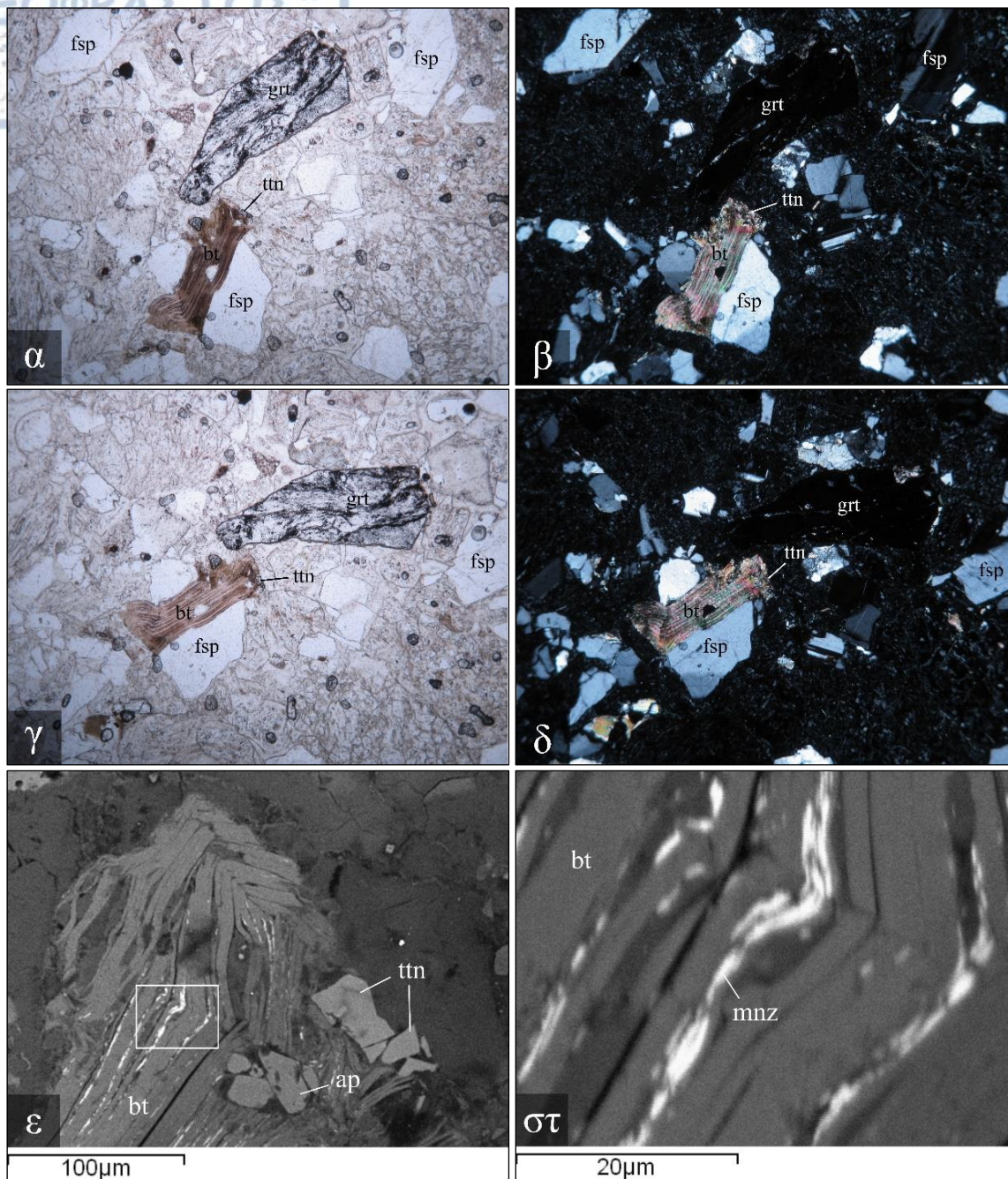
Πρόκειται για ορυκτό της ομώνυμης ομάδας φωσφορικών και αρσενικών αλάτων, τα οποία μπορούν να περιγραφούν με τον γενικό χημικό τύπο:



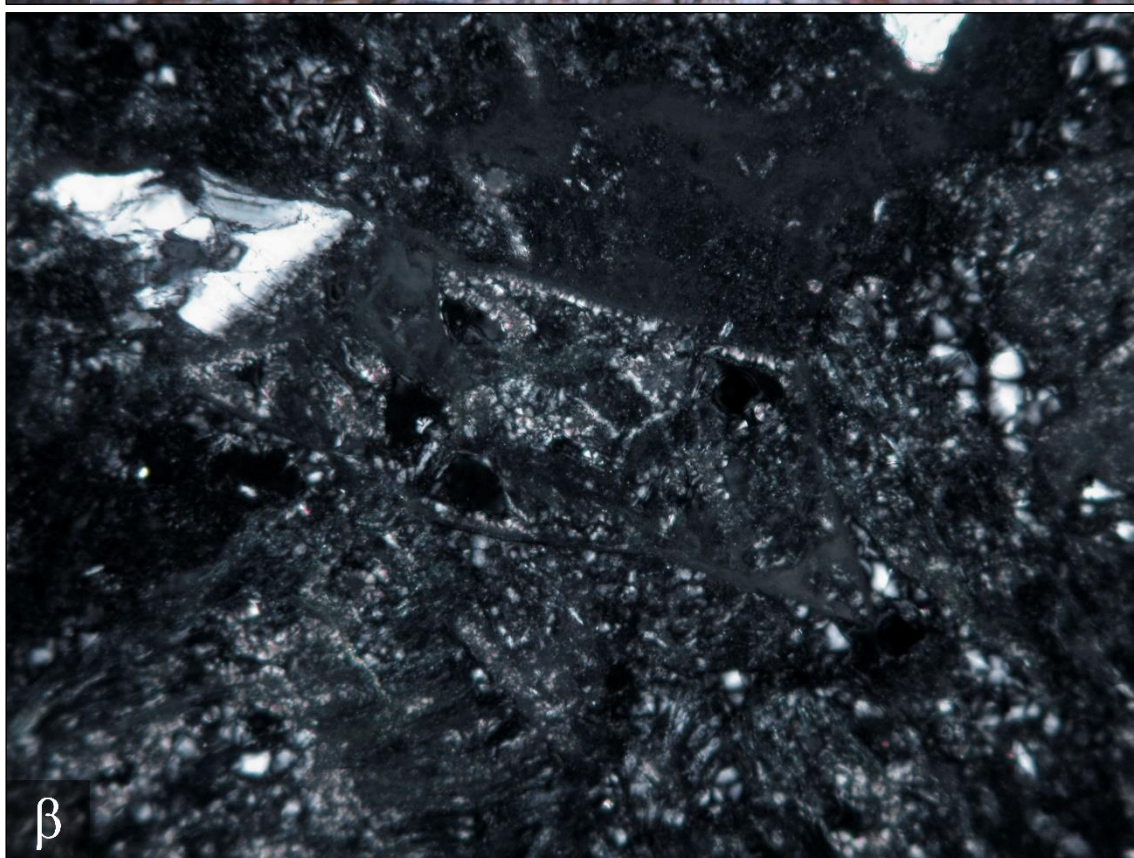
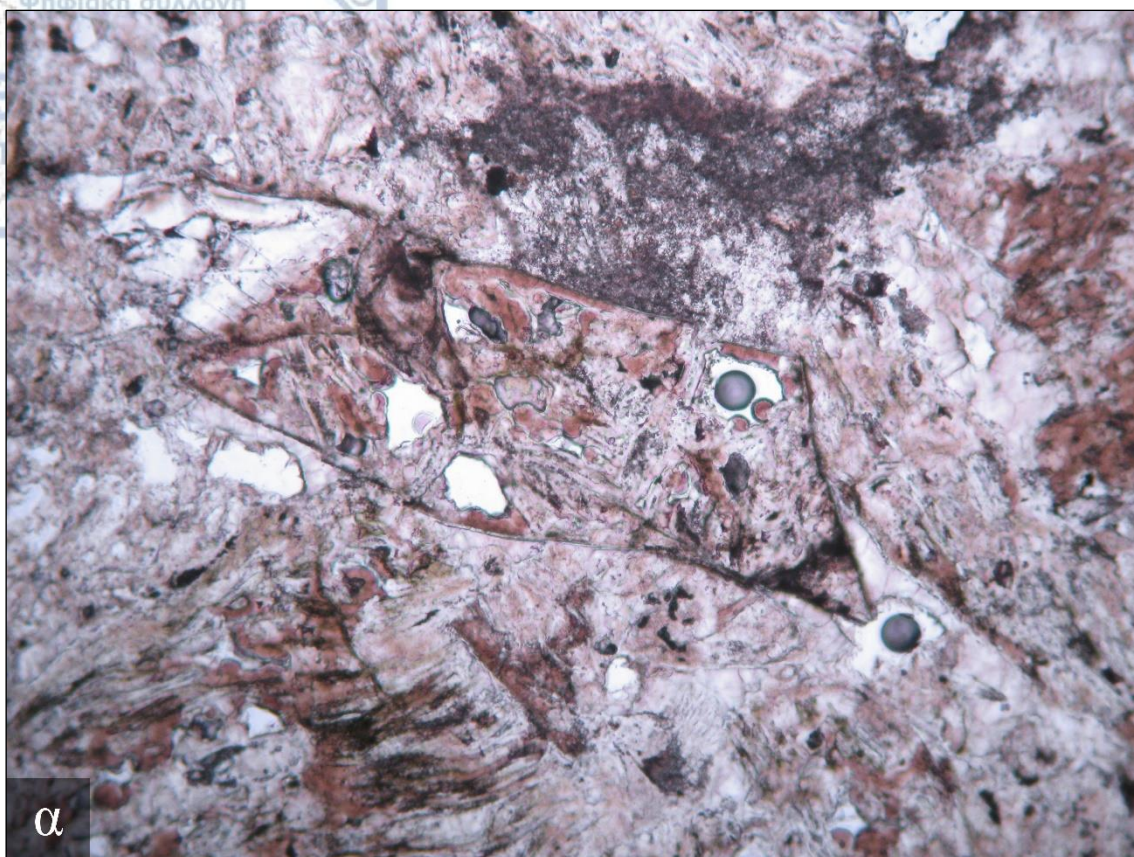
Πρόκειται για επουσιώδες ορυκτό που συναντάται κυρίως στα υπεραργιλικά γρανιτοειδή (Rapp & Watson, 1986), τους ρυόλιθους και τα ενδιάμεσα και υψηλού βαθμού μεταμόρφωσης μεταπηλιτικά πετρώματα. Μαζί με το ξενότιμο, αποτελούν τα δύο φωσφορικά άλατα που συναντώνται στη φύση και φιλοξενούν σπάνιες γαίες (REE) κι ο χημικός τους τύπος μπορεί να διατυπωθεί ως REEO₄, με REE να θεωρούνται οι λανθανίδες και το ύτριο. Ο μοναζίτης περιέχει συχνά μεγάλες ποσότητες ακτινιδών, όπως ουράνιο και θόριο, γεγονός που τον καθιστά ραδιενεργό. Συνήθως ενσωματώνει στη δομή του τις μεγαλύτερες, ελαφριές σπάνιες γαίες (LREE) σε ένα πολύεδρο REO₉, ενώ το ξενότιμο τις μικρότερες, βαριές σπάνιες γαίες (HREE) σε πολύεδρο REO₈. Οι κρυσταλλικές δομές και των δύο ορυκτών αποτελούνται από τον ίδιο αριθμό τετραέδρων PO₄ και πολυέδρων REEO_x, με τον μοναζίτη να παρουσιάζει συμμετρία *P2₁/n* και το ξενότιμο *I4₁/amd*. Επιπλέον, τα τετράεδρα και στα δύο ορυκτά είναι απομονωμένα και

χωρισμένα από παρεμβαλλόμενα πολύεδρα REEO_x , ενώ τα άτομα O σε κάθε δομή συνδέονται με δύο άτομα REE και ένα P. Παρόλο που είναι επουσιώδη ορυκτά, είναι ιδιαίτερα σημαντικά, καθώς είναι αυτά που καθορίζουν την κατανομή των σπάνιων γαιών στα πυριγενή πετρώματα (Ni *et al.*, 1995; Zhu & O’Nions, 1999; Clavier *et al.*, 2011).

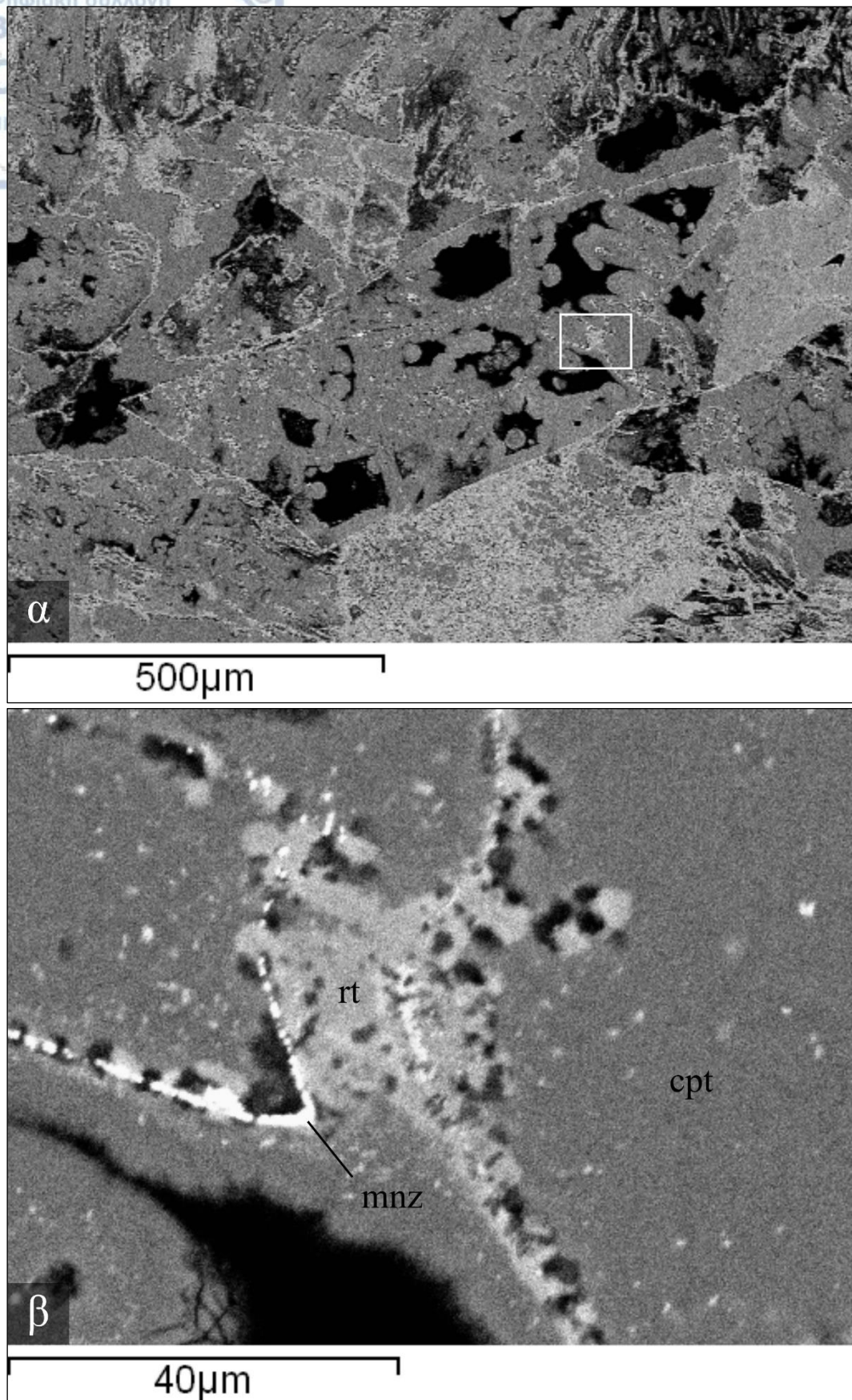
Η παρουσία μοναζίτη στα δείγματα της περιοχής μελέτης διαπιστώθηκε μόνο από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης κι εντοπίστηκε σε δύο θέσεις δειγματοληψίας: στους τόφους της Μαύρης Πέτρας (EVR64) και στην Αλαχόπετρα (EVR74). Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.11.3.1, οι μικροαναλύσεις στα δείγματα και των δύο θέσεων μαρτυρούν την ύπαρξη REE (La, Ce, Nd), Y και U, ενώ στο δείγμα της Αλαχόπετρας εντοπίστηκαν επιπλέον Sm και Th. Στην Εικόνα 5.11.3.1, διακρίνεται ο κρύσταλλος βιοτίτη στο δείγμα EVR64 της Μαύρης Πέτρας, στον οποίο εντοπίστηκε μοναζίτης, κι ο οποίος συνοδεύεται από απατίτη και τιτανίτη. Στο δείγμα EVR74 της Αλαχόπετρας, στις δύο θέσεις που μελετήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, συναντάται μαζί με ρουτίλιο (Εικόνες 5.11.3.2 και 5.11.3.3). Λόγω του ιδιαίτερα μικρού μεγέθους των κρυστάλλων μοναζίτη, δεν ήταν δυνατό να διαπιστωθεί κάποια ζωνώδης κατανομή των στοιχείων.



Εικόνα 5.11.3.1. Μικροφωτογραφίες κρυστάλλου βιοτίτη (bt), με εγκλείσματα απατίτη (ap) και μοναζίτη (mnz), με πολωτή (α και γ), πολωτή κι αναλυτή (β και δ), και στο SEM (ε και στ). Διακρίνονται κρύσταλλοι αστρίων (fsp), τιτανίτη (ttn) και γρανάτης (grt) (EVR64, Μαύρη Πέτρα).

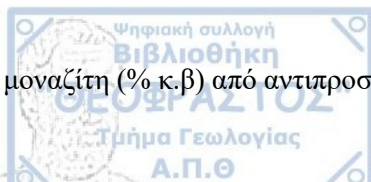


Εικόνα 5.11.3.2. Μικροφωτογραφίες της θεμελιώδους μάζας του τοφφικού λατυποπαγούς, το οποίο έχει μετατραπεί στο μεγαλύτερο μέρος σε κλινοπιλόλιθο, με πολωτή (α) και πολωτή κι αναλυτή (β) (EVR74, Αλαχόπετρα).



Εικόνα 5.11.3.3. Μικροφωτογραφίες SEM της Εικόνας 5.11.3.2. Η θεμελιώδης μάζα έχει μετατραπεί σε κλινοπτιλόλιθο (cpt). Διακρίνονται μικροκρύσταλλοι μοναζίτη (mnz) και ρουτίλιο (rt) (EVR74, Αλαχόπετρα).

Πίνακας 5.11.3.1. Χημικές μικροανάλυσεις μοναζίτη (% κ.β) από αντιπροσωπευτικά δείγματα των περιοχών Μαύρη Πέτρα (EVR 64) και Αλαχόπετρα (EVR74). Η κατανομή ιόντων έγινε με βάση 4 άτομα οξυγόνου.



Δείγμα	EVR 64			EVR 74												
	MNZ-1			MNZ-2							MNZ-3					
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6
P ₂ O ₅	33,41	33,86	34,71	32,01	31,65	31,07	32,23	30,84	31,16	31,48	31,29	31,11	31,18	32,27	31,21	30,55
TiO ₂	1,64	2,72	4,76	0,33	-	0,31	1,12	1,12	1,21	-	0,55	0,05	0,85	0,39	-	-
CaO	3,50	3,72	2,40	2,32	1,29	1,21	2,05	1,39	2,11	1,56	1,41	1,31	1,90	3,10	2,32	2,16
La ₂ O ₃	12,16	15,51	17,13	18,65	17,15	19,18	17,41	17,48	20,97	14,77	18,28	19,34	15,15	16,49	17,77	17,01
Ce ₂ O ₃	28,76	24,20	26,96	30,65	31,57	29,68	29,38	40,64	35,53	32,53	35,67	33,36	37,46	33,86	35,09	35,06
Nd ₂ O ₃	7,81	7,00	3,96	7,82	8,95	10,32	6,83	5,28	6,47	7,40	8,08	7,93	8,25	6,53	8,80	14,76
Sm ₂ O ₃	-	-	-	0,92	0,79	1,50	1,24	1,74	-	1,68	-	0,49	-	-	-	-
Y ₂ O ₃	10,36	10,70	10,26	6,61	8,88	6,41	9,27	1,08	1,75	10,24	4,68	6,45	4,45	7,44	4,26	-
ThO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-
UO ₃	1,84	2,16	-	0,97	-	-	-	-	0,52	-	-	-	-	-	-	-
Σύνολο	99,46	99,87	100,18	100,28	100,29	99,68	99,52	99,57	99,72	99,65	99,96	100,12	99,24	100,08	99,46	99,55

Κατανομή ιόντων με βάση 4 Ο

P	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	0,99	0,99	0,99	1,00	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00
X	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	0,99	0,99	0,99	1,00	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00
Ti	0,04	0,07	0,12	0,01	0,00	0,01	0,03	0,03	0,03	0,00	0,02	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00
Ca	0,13	0,14	0,09	0,09	0,05	0,05	0,08	0,06	0,08	0,06	0,06	0,05	0,08	0,12	0,09	0,09
La	0,16	0,20	0,21	0,25	0,24	0,27	0,23	0,25	0,29	0,20	0,25	0,27	0,21	0,22	0,25	0,24
Ce	0,37	0,31	0,34	0,41	0,43	0,41	0,39	0,57	0,49	0,44	0,49	0,46	0,52	0,45	0,49	0,50
Nd	0,10	0,09	0,05	0,10	0,12	0,14	0,09	0,07	0,09	0,10	0,11	0,11	0,11	0,09	0,12	0,20
Sm	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Y	0,19	0,20	0,19	0,13	0,18	0,13	0,18	0,02	0,03	0,20	0,09	0,13	0,09	0,14	0,09	0,00
Th	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
U	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
A	1,01	1,02	0,99	1,02	1,02	1,02	1,02	1,02	1,03	1,03	1,02	1,03	1,03	1,04	1,03	1,03

5.12. ΑΔΙΑΦΑΝΗ ΟΡΥΚΤΑ

5.12.1. Γενικά

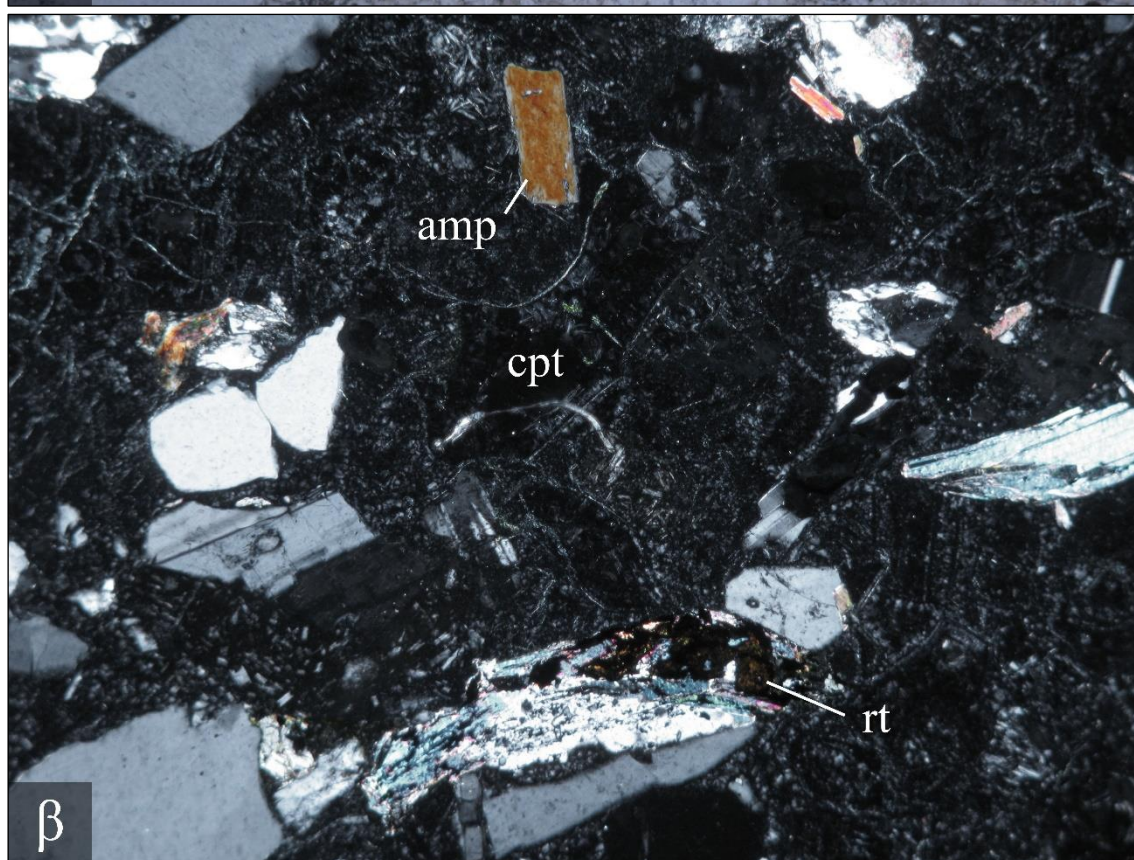
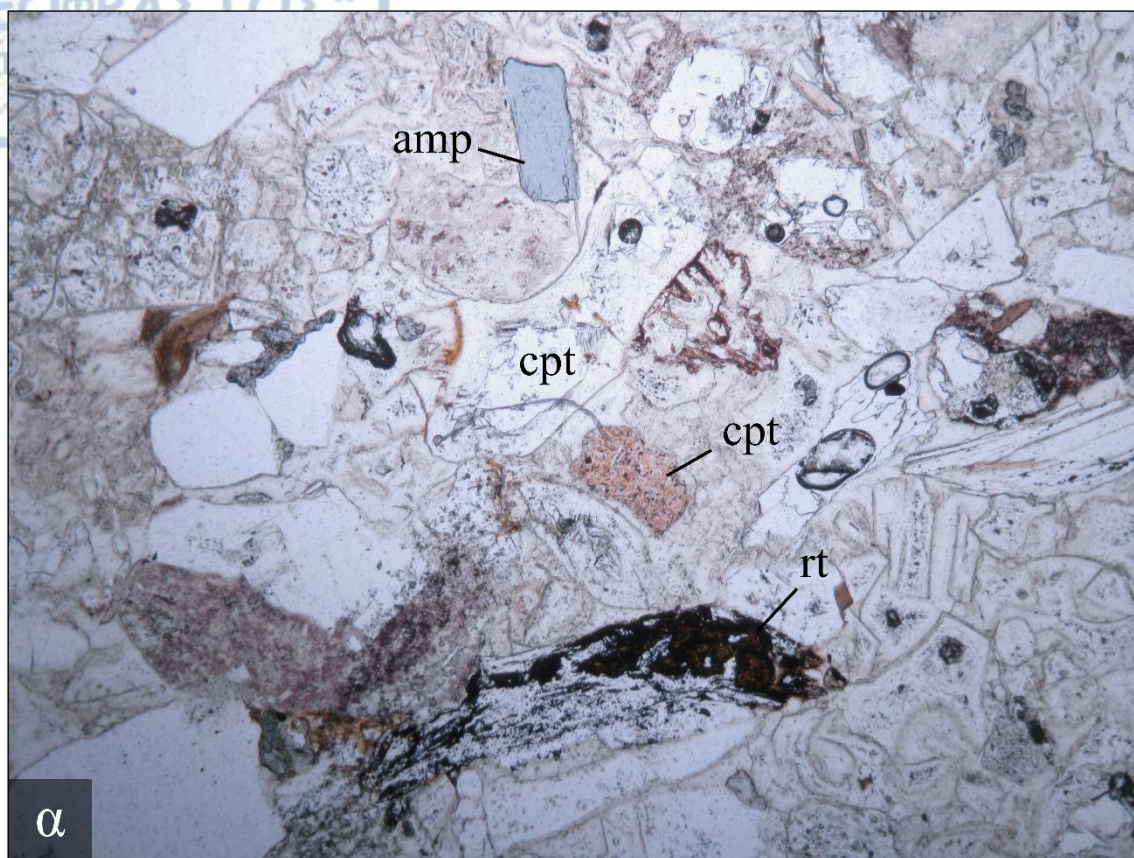
Ως «αδιαφανή» χαρακτηρίζονται τα ορυκτά, τα οποία κατά την παρατήρηση στο πολωτικό μικροσκόπιο, είτε μόνο με πολωτή, είτε με πολωτή κι αναλυτή, εμφανίζονται μαύρα. Τέτοια ορυκτά είναι συνήθως τα μεταλλικά και η εικόνα που παρουσιάζουν οφείλεται στο γεγονός ότι είναι αδιαπέρατα από το φως. Κατά συνέπεια, η μελέτη τους μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω μεταλλογραφικού ή ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. Τα αδιαφανή ορυκτά που εντοπίστηκαν στην περιοχή μελέτης είναι κυρίως ρουτίλιο, ιλμενίτης και μαγνητίτης.

5.12.2. Ομάδα Ρουτιλίου

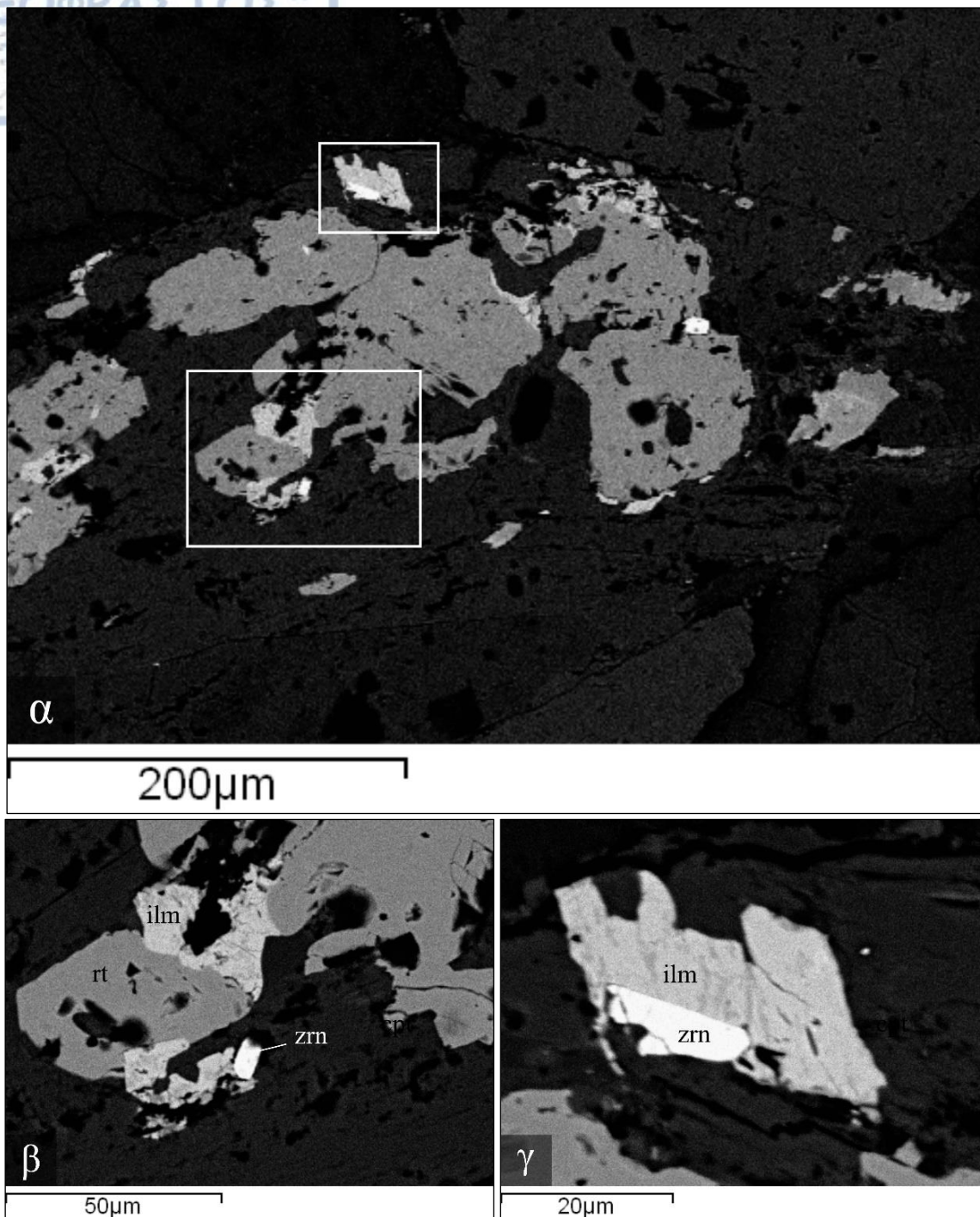
Πρόκειται για ομάδα οξειδίων που απαντούν στη φύση με χημικό τύπο $M^{4+}O_2$, και κρυσταλλώνονται στο τετραγωνικό σύστημα. Η πιο συνηθισμένη μορφή είναι το τυπικό ρουτίλιο, με χημικό τύπο TiO_2 , το οποίο συχνά εμφανίζεται με χαρακτηριστικό κοκκινωπό χρώμα.

Το ρουτίλιο στις περισσότερες περιπτώσεις συνοδεύεται από ιλμενίτη ή/και μαγνητίτη, κι εντοπίστηκε στα δείγματα της θέσης Σκαφίδα (EVR49), στη θέση Μαύρη Πέτρα, στον ρυόλιθο (EVR59), αλλά και στο τοφφικό λατυποπαγές (EVR64) (Εικόνες 5.12.2.1 και 5.12.2.2). Στο δείγμα EVR74 της θέσης Αλαχόπετρα, ανιχνεύθηκε μαζί με μοναζίτη (Εικόνες 5.11.3.2 και 5.11.3.3).

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.12.2.1, από τις μικροαναλύσεις για το ρουτίλιο, ανιχνεύθηκαν περιεκτικότητες σε TiO_2 , που κυμαίνονται από 84,75 (EVR49, Σκαφίδα) έως 96,17% κ.β (EVR74, Αλαχόπετρα). Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι περιεκτικότητες σε Nb_2O_5 , Ta_2O_5 και WO_3 , οι οποίες κυμαίνονται από 0,01 έως 1,53% κ.β., 0,31 έως 2,11% κ.β. και 0,24 έως 1,44% κ.β., αντίστοιχα.



Εικόνα 5.12.2.1. Μικροφωτογραφίες συσσωματώματος ρουτιλίου (rt), με πολωτή (α) και πολωτή κι αναλυτή (β). Διακρίνονται αμφίβολος (amp) και κλινοπτιλόλιθος (cpt) (EVR64, Μαύρη Πέτρα).



Εικόνα 5.12.2.2. Μικροφωτογραφίες του συσσωματώματος ρουτιλίου (rt) της Εικόνας 5.12.2.1 στο SEM. Διακρίνονται ζirkόνιο (zrn) και ιλμενίτης (ilm) (EVR64, Μαύρη Πέτρα).

Πίνακας 5.12.2.1. Χημικές μικροανλύσεις ρουτιλίου (% κ.β) από αντιπροσωπευτικά δείγματα των πετρωμάτων της ευρύτερης περιοχής των Πετρωτών του Ν. Έβρου. Η κατανομή ιόντων έγινε με βάση 2 άτομα οξυγόνου.

Δείγμα	EVR 49				EVR 59		EVR 64				EVR 74	
	RT-1			RT-2	RT-3		RT-4		RT-5		RT-6	RT-7
	1	2	3	4	1	2	1	2	1	2	1	1
SiO ₂	0,40	1,52	1,52	0,83	0,69	0,16	0,82	0,58	-	-	0,10	0,25
TiO ₂	95,82	84,75	88,31	93,32	94,16	92,56	93,16	92,59	95,22	94,38	95,86	96,17
Al ₂ O ₃	0,99	0,56	0,55	1,18	-	0,09	-	-	0,24	0,10	0,81	0,54
FeO	0,46	1,45	-	3,66	1,81	2,11	0,32	0,46	0,50	1,04	0,98	1,10
V ₂ O ₅	0,14	1,51	1,69	-	0,29	0,24	-	-	0,04	1,14	-	0,28
CaO	0,09	0,19	0,12	0,25	0,38	0,18	0,32	0,36	0,06	-	0,22	0,27
MnO	0,08	-	-	-	0,14	0,17	-	-	-	-	0,15	-
Nb ₂ O ₅	0,22	-	0,75	-	0,34	0,66	1,53	0,24	0,56	0,31	0,22	0,01
Ta ₂ O ₅	-	2,11	-	-	0,83	1,21	-	-	1,00	-	0,31	-
WO ₃	0,24	1,08	-	-	1,08	1,30	-	0,51	1,44	0,76	1,44	0,88
Σύνολο	102,46	99,16	99,94	99,24	99,73	100,69	100,16	99,75	100,05	99,72	100,09	100,49

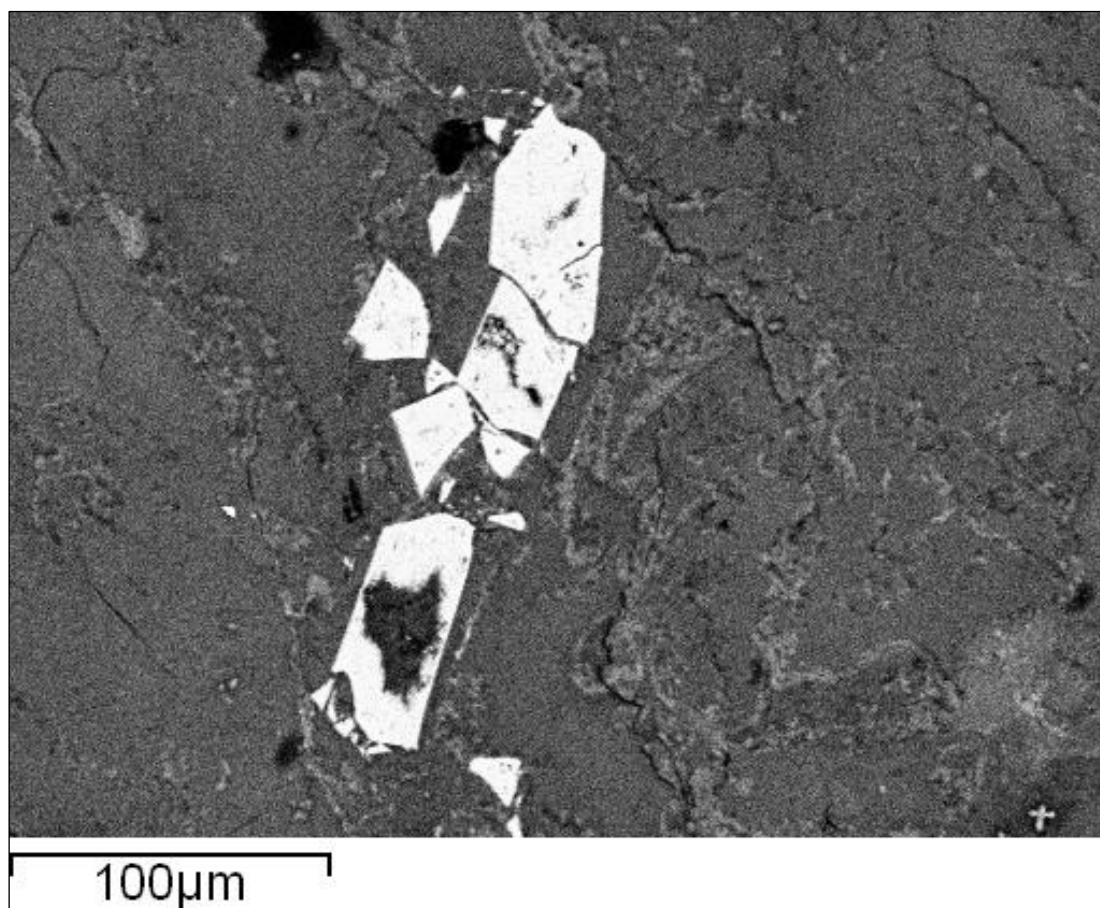
Κατανομή ιόντων με βάση 2 Ο

Si	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,97	0,90	0,92	0,95	0,96	0,96	0,97	0,98	0,98	0,95	0,97	0,97
Al	0,02	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Fe	0,01	0,02	0,00	0,04	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
V	0,00	0,04	0,04	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Nb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ta	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
W	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
Σύνολο	1,01	1,00	0,99	1,03	1,01	1,01	1,00	1,00	1,00	1,00	1,01	1,01

5.12.3. Ομάδα Ιλμενίτη

Ο ιλμενίτης είναι ορυκτό οξείδιο του τιτανίου και του σιδήρου κι ανήκει στην ομώνυμη ομάδα ορυκτών, με χημικό τύπο $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$.

Κρύσταλλοι ιλμενίτη εντοπίστηκαν στα δείγματα των περιοχών Σκαφίδα (EVR49) (Εικόνα 5.12.3.1), Μαύρη Πέτρα (EVR59 και EVR64), Σύνορα Ι (EVR72) κι Αλαχόπετρα (EVR74), κατά τη μελέτη των δειγμάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Στα δείγματα τοφικών λατυποπαγών της Μαύρης Πέτρας και των Συνόρων Ι, συναντάται με μαγνητίτη, ενώ στον ρυόλιθο της Μαύρης Πέτρας βρίσκεται συχνά και με απατίτη (Εικόνα 5.5.2.2). Από τις μικροαναλύσεις (Πίνακας 5.12.3.1), μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν αυτές της θέσης Σύνορα Ι, καθώς είναι το μόνο δείγμα (EVR72) που περιέχει ιλμενίτη στον οποίο βρέθηκαν Cr_2O_3 , V_2O_5 και NiO , σε ποσοστά 0,07, 0,18 και 0,24% κ.β., αντίστοιχα (Εικόνα 5.9.1.4).



Εικόνα 5.12.3.1. Μικροφωτογραφία ιλμενίτη από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Πίνακας 5.12.3.1. Χημικές μικροανλύσεις ιλμενίτη (% κ.β) από αντιπροσωπευτικά δείγματα των πετρωμάτων της ευρύτερης περιοχής των Πετρωτών του Ν. Έβρου. Η κατανομή ιόντων έγινε με βάση 3 άτομα οξυγόνου.

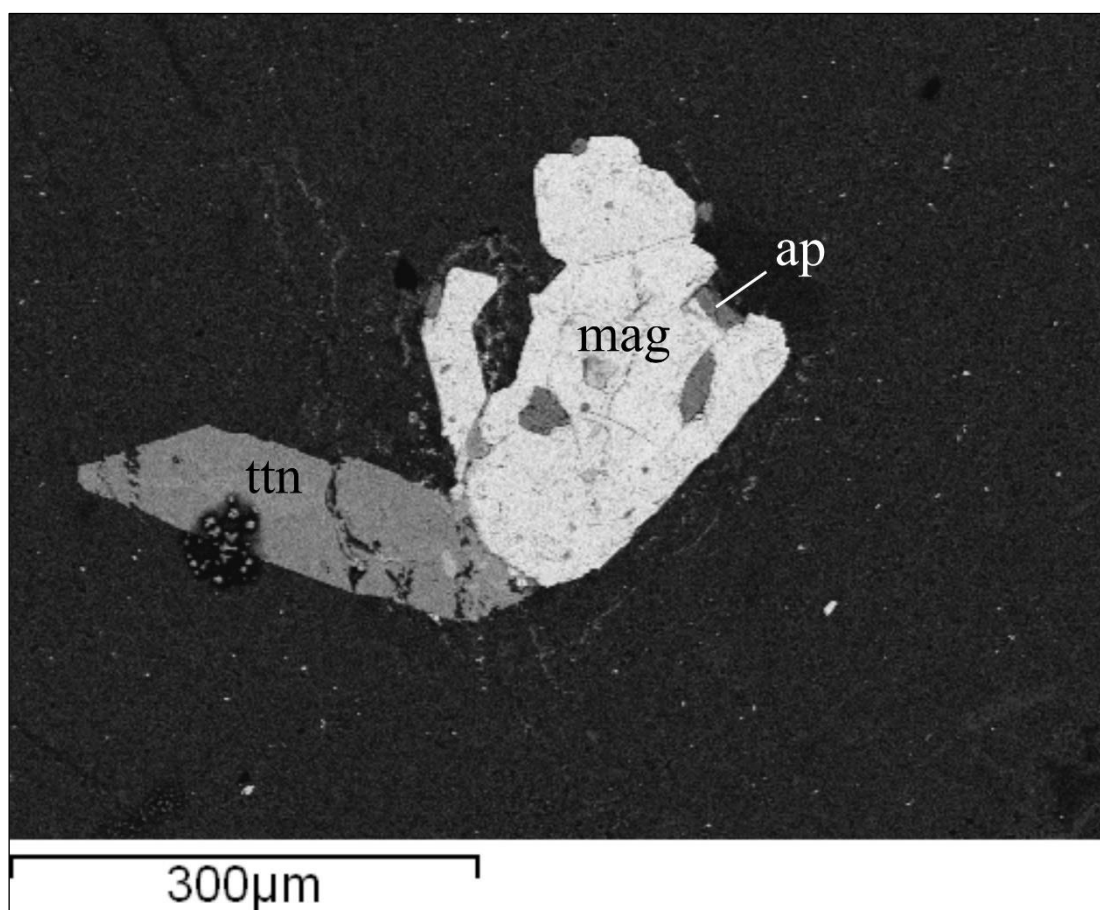
Δείγμα	EVR 49						EVR 59	EVR 64					EVR 72		EVR 74		
	ILM-1						ILM-2	ILM-3		ILM-4			ILM-5	ILM-6	ILM-7		
	1	2	3	4	5	6	1	1	2	1	2	3	1	1	1	2	3
SiO ₂	1,01	0,26	0,31	0,87	0,88	0,61	1,41	0,42	0,34	0,19	0,59	0,86	-	2,42	-	0,25	0,26
TiO ₂	51,51	52,46	52,52	52,02	51,48	52,03	50,70	49,85	49,67	52,20	51,97	51,35	41,58	37,72	42,89	44,09	46,22
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,75	0,69	-	-	-
FeO*	45,53	44,70	44,89	44,29	45,07	44,16	39,71	45,07	44,72	42,59	44,17	41,50	50,34	55,86	47,77	47,02	46,00
MnO	-	-	-	-	-	-	5,74	3,89	4,50	4,75	3,14	6,44	3,29	1,32	5,73	5,63	4,84
MgO	1,26	1,65	1,57	2,12	1,90	2,42	2,16	0,18	0,29	-	0,14	-	2,04	-	1,65	1,50	1,69
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-
V ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,18	-	-	-	-
NiO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,24	-	-	-
Σύνολο	99,30	99,06	99,29	99,29	99,33	99,22	99,72	99,41	99,52	99,73	100,01	100,14	98,18	98,32	98,04	98,49	99,01
Fe ₂ O ₃ % κ.β.	0,26	0,14	0,08	0,26	1,23	1,05	2,33	4,43	5,23	0,24	0,16	0,88	22,12	22,64	19,92	17,16	13,37
FeO % κ.β.	45,29	44,57	44,82	44,06	43,97	43,21	37,61	41,08	40,02	42,37	44,03	40,70	30,44	35,49	29,85	31,58	33,97
Σύνολο	99,33	99,07	99,30	99,32	99,45	99,33	99,95	99,85	100,04	99,75	100,03	100,23	100,40	100,59	100,04	100,21	100,35

Κατανομή ιόντων με βάση 3 Ο

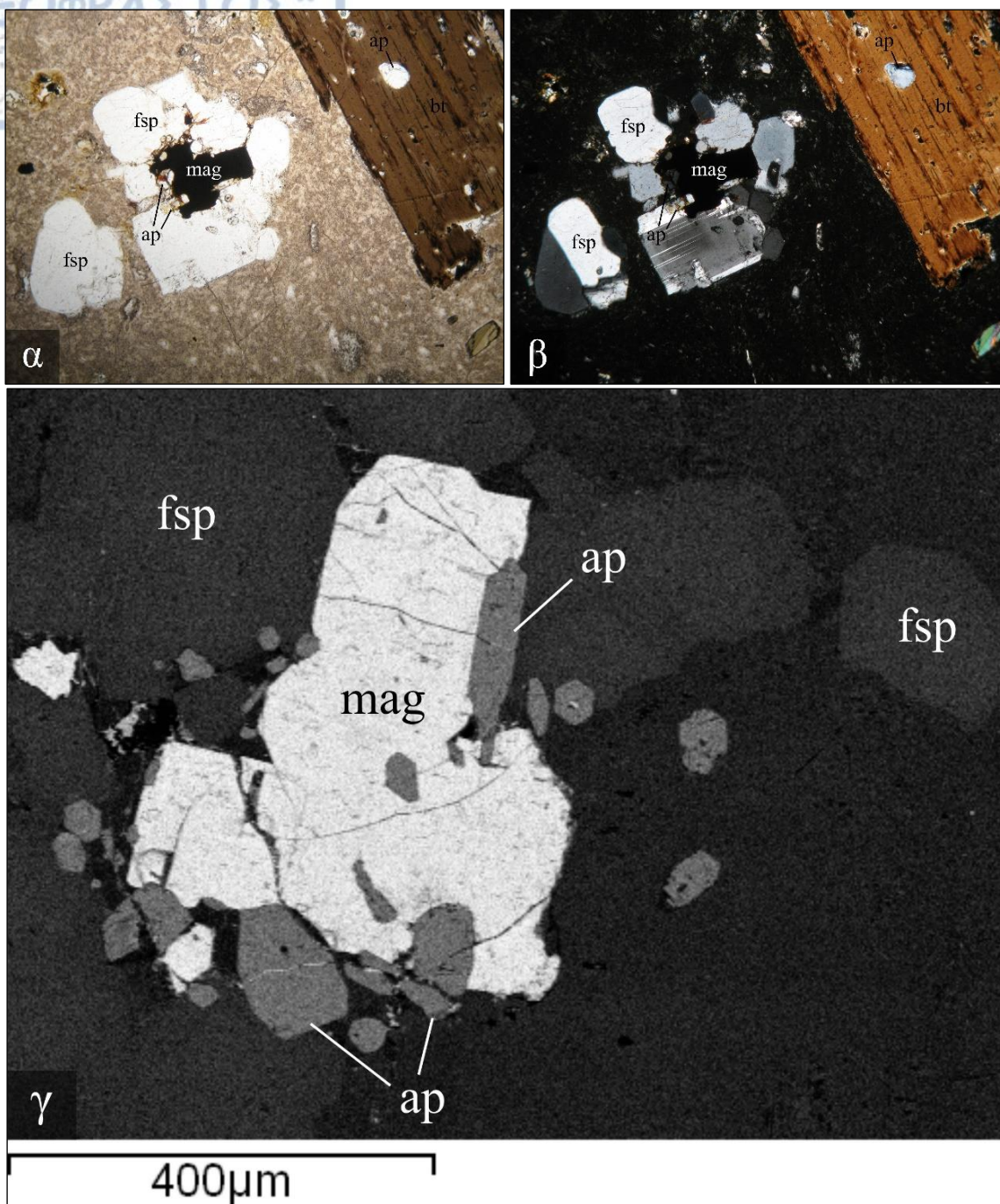
Si	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,06	0,00	0,01	0,01
Ti	0,97	0,99	0,99	0,98	0,97	0,97	0,94	0,95	0,94	0,99	0,98	0,97	0,78	0,71	0,81	0,83	0,87
Al	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00
Fe ⁺³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,04	0,08	0,10	0,00	0,00	0,02	0,41	0,43	0,38	0,32	0,25
Fe ⁺²	0,95	0,94	0,94	0,92	0,92	0,90	0,78	0,87	0,84	0,90	0,93	0,85	0,63	0,75	0,63	0,66	0,71
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,08	0,10	0,10	0,07	0,14	0,07	0,03	0,12	0,12	0,10
Mg	0,05	0,06	0,06	0,08	0,07	0,09	0,08	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,08	0,00	0,06	0,06	0,06
Σύνολο	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00

*Ολικός σίδηρος ως δισθενής.

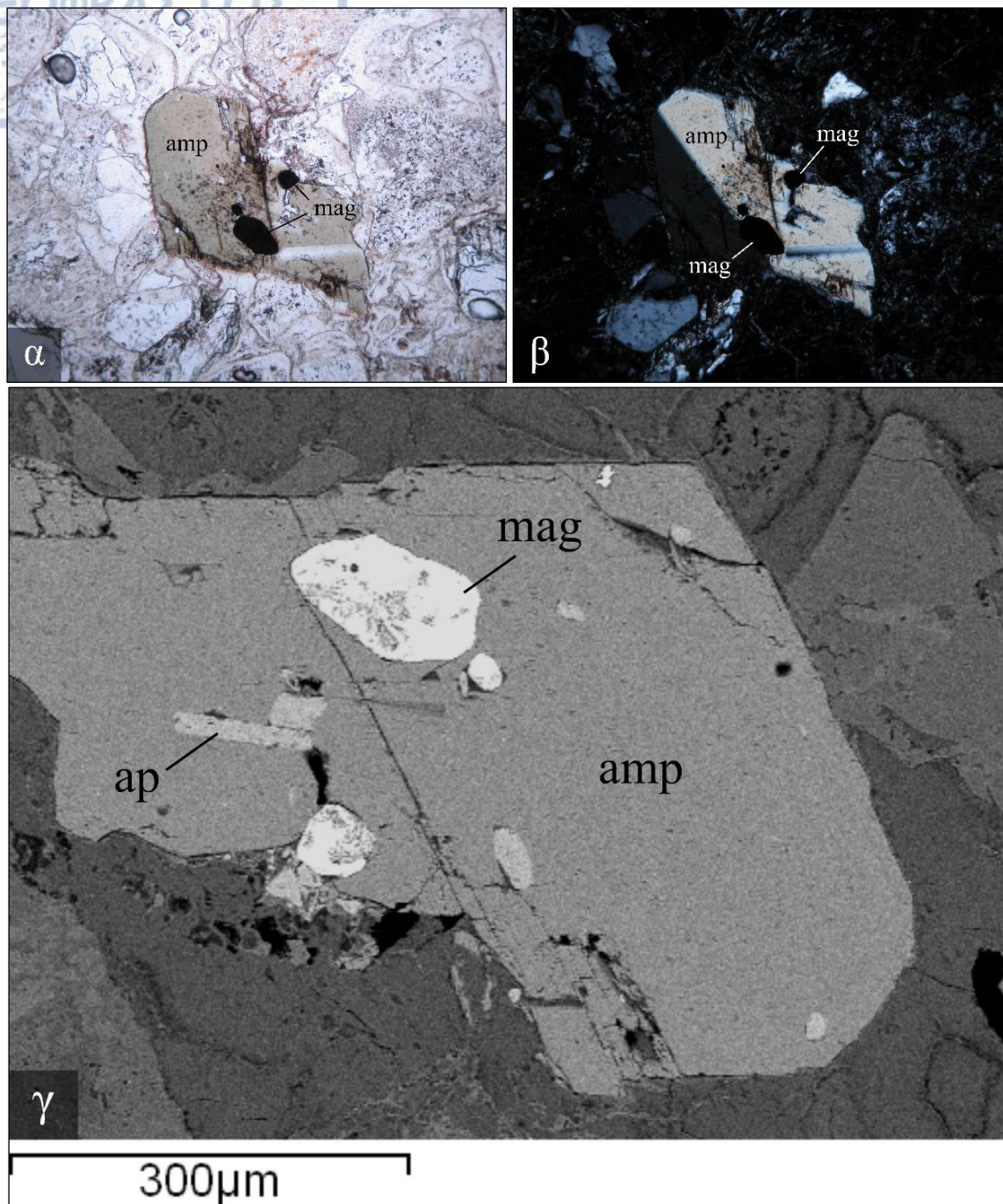
Ο μαγνητίτης είναι οξείδιο του σιδήρου (Fe_3O_4) κι ανήκει στην υπερομάδα του σπινελίου. Θεωρείται αδιαφανές ορυκτό και συναντάται συχνά σε παραγενέσεις μαζί με ρουτίλιο (Εικόνα 5.2.7.1), ιλμενίτη (Εικόνα 5.9.1.4) κι απατίτη (Εικόνες 5.12.4.1 έως 5.12.4.3). Από τις μικροαναλύσεις της παρούσας εργασίας διαπιστώθηκε η παρουσία του μόνο στα δείγματα της Μαύρης Πέτρας (EVR59 και EVR64) και στη θέση Σύνορα Ι (EVR72) (Πίνακας 5.12.4.1). Οι περιεκτικότητες σε FeO παρουσιάζουν τις υψηλότερες διακυμάνσεις στον ρυόλιθο της Μαύρης Πέτρας (EVR59), όπου διαπιστώθηκαν η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, με 80,72 και 89,83% κ.β., αντίστοιχα. Η ίδια εικόνα παρατηρείται και για τα TiO_2 και MnO , καθώς στον ρυόλιθο της Μαύρης Πέτρας εντοπίστηκαν οι ελάχιστες αλλά και οι μέγιστες τιμές και για τα δύο οξείδια. Αναλυτικότερα, 1,10 και 11,08% κ.β., για το TiO_2 , 0,08 και 3,35% κ.β. για το MnO . Οι περιεκτικότητες σε V_2O_3 παρουσιάζουν την ελάχιστη αλλά και την μέγιστη τιμή στη θέση Σύνορα Ι (EVR72), με 0,02 και 0,81% κ.β., αντίστοιχα.



Εικόνα 5.12.4.1. Μικροφωτογραφία SEM κρυστάλλου μαγνητίτη (mag), με εγκλείσματα απατίτη (ap). Διακρίνεται ιδιόμορφος κρύσταλλος τιτανίτη (ttn) (EVR59, Μαύρη Πέτρα).



Εικόνα 5.12.4.2. Μικροφωτογραφίες κρυστάλλων μαγνητίτη (mag), με πολωτή (α), πολωτή και αναλυτή (β), και στο SEM (γ). Διακρίνονται κρύσταλλοι αστρίων (fsp) και απατίτη (ap) (EVR59, Μαύρη Πέτρα).



Εικόνα 5.12.4.3. Μικροφωτογραφίες κρυστάλλων μαγνητίτη (mag) και απατίτη (ap) ως εγκλείσματα σε αμφίβολο, με πολωτή (α), πολωτή και αναλυτή (β) και στο SEM (γ) (EVR64, Μαύρη Πέτρα).

Πίνακας 5.12.4.1. Χημικές μικροανάλυσεις μαγνητίτη (% κ.β) από αντιπροσωπευτικά δείγματα των πετρωμάτων της ευρύτερης περιοχής των Πετρωτών του Ν. Έβρου. Η κατανομή ιόντων έγινε με βάση 4 άτομα οξυγόνου.

Δείγμα	EVR 59												EVR 64			
	MAG-1	MAG-2		MAG-3					MAG-4				MAG-5	MAG-6	MAG-7	MAG-8
	1	1	2	1	2	3	4	5	1(r)	2	3(c)	4	1	1	1	1
SiO ₂	1,88	1,23	1,37	1,35	0,57	2,70	0,87	1,41	0,97	0,37	0,59	1,23	-	0,59	1,31	0,14
TiO ₂	11,08	1,77	1,10	4,32	3,90	2,54	6,52	1,15	3,34	2,54	5,26	2,31	2,47	4,68	7,75	6,00
Al ₂ O ₃	1,06	1,64	1,01	1,86	1,98	0,35	0,87	0,79	-	1,16	1,49	0,57	0,81	0,95	-	2,06
FeO*	80,72	86,27	88,37	83,32	84,10	86,99	85,36	89,25	88,42	89,83	86,39	89,64	89,15	86,98	80,90	84,72
MnO	0,63	1,15	1,01	1,69	1,48	0,79	0,69	0,47	-	-	0,08	0,34	0,95	1,33	3,35	0,95
MgO	-	0,91	0,80	1,18	0,80	0,23	-	-	0,53	-	0,12	0,10	0,14	-	1,84	0,59
Cr ₂ O ₃	-	0,19	-	-	0,30	0,28	-	0,11	0,03	-	-	-	0,17	-	-	0,17
V ₂ O ₃	0,39	0,38	0,39	0,55	0,80	0,49	0,26	0,04	0,70	-	0,43	-	0,22	-	-	0,53
NiO	-	0,35	-	0,07	0,24	-	-	0,50	0,08	-	-	-	0,17	0,09	-	-
Σύνολο	95,76	93,89	94,05	94,35	94,17	94,36	94,56	93,73	94,06	93,9	94,36	94,19	94,08	94,63	95,15	95,16
Fe ₂ O ₃ % κ.β.	41,48	60,39	62,73	55,25	56,84	56,72	53,00	61,99	59,78	61,90	55,23	61,26	63,10	57,65	52,22	54,69
FeO % κ.β.	43,40	31,93	31,93	33,61	32,96	35,95	37,68	33,47	34,63	34,13	36,69	34,52	32,38	35,11	33,91	35,51
Σύνολο	99,92	99,94	100,34	99,89	99,87	100,04	99,87	99,94	100,05	100,10	99,89	100,33	100,40	100,41	100,38	100,64

Κατανομή ιόντων με βάση 4 Ο

Si	0,07	0,05	0,05	0,05	0,02	0,10	0,03	0,05	0,04	0,01	0,02	0,05	0,00	0,02	0,05	0,01
Ti	0,31	0,05	0,03	0,12	0,11	0,07	0,19	0,03	0,10	0,07	0,15	0,07	0,07	0,13	0,22	0,17
Al	0,05	0,07	0,05	0,08	0,09	0,02	0,04	0,04	0,00	0,05	0,07	0,03	0,04	0,04	0,00	0,09
Fe ⁺³	1,17	1,71	1,78	1,56	1,61	1,61	1,52	1,78	1,71	1,77	1,58	1,75	1,81	1,64	1,47	1,54
Fe ⁺²	1,36	1,01	1,01	1,05	1,04	1,14	1,20	1,07	1,10	1,09	1,16	1,10	1,03	1,11	1,06	1,11
Mn	0,02	0,04	0,03	0,05	0,05	0,03	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,04	0,11	0,03
Mg	0,00	0,05	0,04	0,07	0,04	0,01	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,10	0,03
Cr	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
V	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02
Ni	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Σύνολο	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00

*Ολικός σίδηρος ως δισθενής.

Πίνακας 5.4.12.1. (συνέχεια)

Δείγμα	EVR 72										
	MAG-9	MAG-10			MAG-11	MAG-12		MAG-13		MAG-14	MAG-15
	1	1 (r)	2	3 (c)	1	1	2	1	2	1	1
SiO ₂	0,85	0,00	0,09	0,02	0,82	0,49	0,66	1,38	-	-	-
TiO ₂	6,25	5,21	4,49	4,12	4,76	4,50	4,05	5,40	5,14	4,36	4,13
Al ₂ O ₃	1,55	1,12	1,28	1,96	1,05	1,08	0,76	1,22	1,99	1,30	1,70
FeO*	83,29	84,89	85,52	86,05	85,67	85,37	85,46	84,41	84,97	85,08	84,91
MnO	1,19	1,11	0,61	1,31	0,55	2,05	1,54	1,09	1,81	1,42	1,56
MgO	1,34	1,57	1,30	0,54	1,45	0,35	0,83	0,57	0,17	1,29	1,50
Cr ₂ O ₃	-	0,10	0,46	0,15	-	0,12	-	-	-	0,03	0,07
V ₂ O ₃	0,44	0,74	0,81	0,10	0,02	0,35	0,75	0,59	0,35	0,28	0,42
NiO	-	-	-	-	-	-	0,05	-	-	0,27	-
Σύνολο	94,9	94,73	94,56	94,24	94,32	94,31	94,09	94,65	94,43	94,03	94,28
Fe ₂ O ₃ % κ.β.	53,57	57,98	58,27	58,81	57,46	57,65	58,34	53,61	56,51	59,20	59,49
FeO % κ.β.	35,09	32,71	33,09	33,13	33,97	33,50	32,97	36,17	34,12	31,81	31,38
Σύνολο	100,27	100,54	100,40	100,13	100,08	100,09	99,93	100,02	100,09	99,96	100,24

Κατανομή ιόντων με βάση 4 O

Si	0,03	0,00	0,00	0,00	0,03	0,02	0,02	0,05	0,00	0,00	0,00
Ti	0,18	0,15	0,13	0,12	0,13	0,13	0,12	0,15	0,15	0,12	0,12
Al	0,07	0,05	0,06	0,09	0,05	0,05	0,03	0,05	0,09	0,06	0,07
Fe ⁺³	1,50	1,63	1,65	1,67	1,62	1,64	1,66	1,52	1,61	1,68	1,68
Fe ⁺²	1,10	1,02	1,04	1,05	1,07	1,06	1,04	1,14	1,08	1,00	0,98
Mn	0,04	0,04	0,02	0,04	0,02	0,07	0,05	0,03	0,06	0,05	0,05
Mg	0,07	0,09	0,07	0,03	0,08	0,02	0,05	0,03	0,01	0,07	0,08
Cr	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
V	0,01	0,02	0,02	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
Ni	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Σύνολο	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00

*Ολικός σίδηρος ως δισθενής.

Τα ηφαιστειοϊζηματογενή πετρώματα που μελετώνται στην παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία περιέχουν στην πλειοψηφία τους ξενόλιθους μεταμορφωμένων πετρωμάτων. Γι' αυτό το λόγο, ανάλογα με τα ποσοστά ξενόλιθων που περιέχουν θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν από τόφφοι έως και τοφφικά λατυποπαγή. Η παρουσία τέτοιων ξενόλιθων στους σχηματισμούς δικαιολογεί την παρουσία κάποιων μεταμορφικών ορυκτών μέσα στους στα τοφφικά λατυποπαγή.

Οι περισσότεροι σχηματισμοί φαίνεται να υπέστησαν συγκόλληση κατά την απόθεση, καθώς εμφανίζουν χαρακτηριστικές εικόνες συγκολλημένων υφών. Στα δείγματα τοφφικών λατυποπαγών της περιοχής Σκαφίδα και Μαύρη Πέτρα, τα όρια των εξαλλοιωμένων υαλωδών κρυστάλλων εξακολουθούν να είναι σαφή σε μεγάλο μέρος του σχηματισμού, γι' αυτό θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι είναι μερικώς συγκολλημένα ή μη-συγκολλημένα.

Όλα τα δείγματα τόφφων και τοφφικών λατυποπαγών, κατά την παρατήρηση στο πολωτικό μικροσκόπιο και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, φαίνεται να είναι μερικώς έως πλήρως ζεολιθοποιημένα, με χαρακτηριστικές εικόνες ψευδομόρφωσης, στις περιπτώσεις μερικώς συγκολλημένων ή μη-συγκολλημένων τόφφων. Ο ρυόλιθος της Μαύρης Πέτρας δεν παρουσιάζει γενικά αλλοιώσεις στη δομή και την υφή του.

Η παρουσία λεπτομερών αργιλικών ορυκτών περιφερειακά των θραυσμάτων γυαλιού, αλλά και στο εσωτερικό τους, μαρτυρά την ύπαρξη αργιλικής εξαλλοίωσης, η οποία έλαβε χώρα όσο οι συνθήκες του αποθετικού περιβάλλοντος ήταν ακόμα όξινες και δεν επέτρεπαν τη δημιουργία των ζεόλιθων. Όταν το περιβάλλον έγινε πλέον αλκαλικό, και οι συνθήκες υπήρξαν ευνοϊκές, τότε ξεκίνησε η φάση της ζεολιθοποίησης. Κατά τη ζεολιθοποίηση τα θραύσματα ηφαιστειακού γυαλιού μετατρέπονται σε κλινοπιτιλόλιθο, διατηρώντας το αρχικό τους σχήμα. Οι πινακοειδείς κρύσταλλοι κλινοπιτιλόλιθου που προβάλλονται στον εσωτερικό κενό χώρο όπου υπήρχε το γυαλί, είναι συνήθως ρόδινοι σε σχέση με την εξωτερική ζώνη κλινοπιτιλόλιθου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ

6.1. ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Προκειμένου να μελετηθεί η χημική σύσταση των πετρωμάτων σε κύρια στοιχεία, επιλέχθηκαν δώδεκα (12) αντιπροσωπευτικά δείγματα από τις περιοχές Παλαιοκκλήσι (EVR02 και EVR10), Παλιά Λατομεία (EVR19 και EVR22), Σκαφίδα (EVR32, EVR37 και EVR48), Μαύρη Πέτρα (EVR63 και EVR64), Σύνορα I (EVR71), Αλαχόπετρα (EVR74) και Σύνορα II (EVR76). Τα εξεταζόμενα δείγματα αναλύθηκαν με τη μέθοδο XRF, ως προς την περιεκτικότητά τους σε κύρια στοιχεία με τη μορφή οξειδίων, και ειδικότερα σε SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , CaO , Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 , MnO και P_2O_5 (Πίνακας 6.1.1).

Πίνακας 6.1.1. Περιεκτικότητες (% κ.β) των κύριων στοιχείων σε αντιπροσωπευτικά δείγματα των ζεολιθοφόρων ηφαιστειοϊζηματογενών πετρωμάτων της ευρύτερης περιοχής των Πετρωτών του Ν. Έβρου.

	EVR 02	EVR 10	EVR 19	EVR 22	EVR 32	EVR 37
SiO_2	69,15	69,36	69,37	69,90	67,57	68,13
Al_2O_3	11,42	11,74	11,28	12,14	12,76	12,10
K_2O	3,44	4,32	3,38	4,13	4,09	4,36
Na_2O	1,89	1,50	2,44	0,77	3,33	2,09
CaO	1,39	1,16	0,93	1,96	0,94	1,47
Fe_2O_3	0,89	0,92	0,90	1,12	0,88	0,97
MgO	0,72	0,75	0,41	0,81	0,38	0,44
TiO_2	0,16	0,16	0,17	0,18	0,20	0,17
MnO	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03
P_2O_5	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02
LOI*	11,24	10,20	11,62	9,53	9,88	10,41
Σύνολο	100,34	100,14	100,53	100,58	100,08	100,19

*Απώλεια πύρωσης.

Πίνακας 6.1.1. (συνέχεια)

	EVR 48	EVR 63	EVR 64	EVR 71	EVR 74	EVR 76
SiO₂	66,73	67,32	66,39	67,02	68,97	67,21
Al₂O₃	11,94	12,27	13,38	13,84	11,18	12,37
K₂O	2,92	3,89	3,56	4,03	1,86	2,74
Na₂O	0,44	2,78	2,14	2,58	1,91	0,33
CaO	3,15	1,29	2,66	2,72	2,77	3,02
Fe₂O₃	0,89	1,18	2,35	2,58	0,78	1,01
MgO	1,00	0,38	0,99	0,52	0,22	0,98
TiO₂	0,15	0,18	0,29	0,27	0,13	0,16
MnO	0,01	0,02	0,06	0,04	0,04	0,01
P₂O₅	0,01	0,02	0,11	0,01	0,01	0,03
LOI*	13,24	10,81	8,88	6,76	13,05	12,53
Σύνολο	100,48	100,14	100,81	100,37	100,93	100,39

*Απώλεια πύρωσης.

Πυρίτιο

Αναλυτικότερα, η μέση τιμή του SiO₂ υπολογίστηκε 68,09% κ.β., με μικρές διακυμάνσεις, παρουσιάζοντας ελάχιστο 66,39% κ.β. και μέγιστο 69,90% κ.β., στις περιοχές Μαύρη Πέτρα (EVR64) και Παλιά Λατομεία (EVR22), αντίστοιχα.

Αργίλιο

Μικρές είναι οι μεταβολές και στο Al₂O₃, το οποίο κυμαίνεται από 11,18 στην Αλαχόπετρα (EVR74), μέχρι 13,84% κ.β. στα ελληνοβουλγαρικά σύνορα (Σύνορα Ι, EVR71), με μέση τιμή 12,20% κ.β.

Κάλιο

Το δείγμα από την περιοχή Αλαχόπετρα, παρουσιάζει επίσης τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε K₂O με 1,86% κ.β. Η τιμή αυτή είναι αρκετά πιο χαμηλή από τη μέση τιμή των υπόλοιπων περιοχών συνολικά, ο οποίος υπολογίστηκε σε 3,56% κ.β. Η μέγιστη περιεκτικότητα σε K₂O βρέθηκε στο δείγμα EVR37 της θέσης Σκαφίδα με 4,36% κ.β., ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι στο δείγμα EVR48 της ίδιας περιοχής, αλλά ελαφρώς

νοτιοανατολικότερα από τα δείγματα EVR32 (4,09% κ.β.) και EVR37, η περιεκτικότητα σε K_2O είναι αρκετά χαμηλότερη (2,92% κ.β.).

Νάτριο

Η μέση περιεκτικότητα σε Na_2O στο σύνολο των θέσεων δειγματοληψίας, υπολογίστηκε 1,85% κ.β, με ελάχιστη τιμή στο δείγμα EVR76 (0,33% κ.β.), που συλλέχθηκε από τη θέση Σύνορα II (EVR76), και μέγιστη στη θέση Σκαφίδα, στο δείγμα EVR32 (3,33% κ.β.). Είναι χαρακτηριστικό ότι όπως στις περιεκτικότητες σε K_2O , έτσι και για το Na_2O , στη θέση Σκαφίδα παρουσιάζονται αξιοσημείωτες διακυμάνσεις από 0,44 έως 3,33% κ.β. στα τρία δείγματα, με υψηλότερα ποσοστά στα βορειοδυτικά. Σημαντική διαφορά αποτυπώθηκε και στα δύο δείγματα που συλλέχθηκαν νοτιοανατολικά των Πετρωτών, στη θέση Παλιά Λατομεία: στο μεν EVR19 το Na_2O υπολογίστηκε 2,44% κ.β., στο δε EVR22, 0,77% κ.β.

Ασβέστιο

Η μέγιστη περιεκτικότητα σε CaO εντοπίστηκε στο νότιο κομμάτι της θέσης Σκαφίδα (EVR48) και είναι 3,15% κ.β., με συνολική μέση τιμή 1,96% κ.β, κι ελάχιστη περιεκτικότητα στα Παλιά Λατομεία (EVR19) με 0,93% κ.β. Η περίπτωση του CaO , στη Σκαφίδα είναι λίγο ιδιαίτερη, καθώς από το βορειοδυτικό προς το νοτιοανατολικό τμήμα της περιοχής, παρουσιάζεται σταδιακή αύξηση, με 0,94, 1,47 και 3,15% κ.β., στις θέσεις EVR32, EVR37 και EVR48, αντίστοιχα. Μια ελαφριά διακύμανση εντοπίζεται και στα δύο δείγματα στην περιοχή των Παλιών Λατομείων, καθώς όπως προαναφέρθηκε η θέση EVR19 έχει την ελάχιστη τιμή με 0,95% κ.β., αλλά στη θέση EVR22, η περιεκτικότητα σε CaO εμφανίζεται υψηλότερη με 1,96% κ.β.

Σίδηρος

Στα ελληνοβουλγαρικά σύνορα (EVR71) παρουσιάζεται η μέγιστη περιεκτικότητα σε Fe_2O_3 (2,58% κ.β.), ενώ στη Μαύρη Πέτρα (EVR64) μετρήθηκε η δεύτερη μεγαλύτερη τιμή (2,35% κ.β.). Η μικρότερη τιμή είναι 0,78% κ.β. και μετρήθηκε στο δείγμα από την Αλαχόπετρα, ενώ η μέση τιμή υπολογίστηκε 1,21% κ.β.

Μαγνήσιο

Οι νοτιότερες αποθέσεις στην περιοχή Σκαφίδα (EVR48), παρουσιάζουν τη μέγιστη περιεκτικότητα σε MgO με 1% κ.β., ενώ η μέση τιμή υπολογίστηκε 0,63% κ.β.

Στην Αλαχόπετρα (EVR74) μετρήθηκε συγκέντρωση 0,22% κ.β., που αποτελεί τη χαμηλότερη τιμή μεταξύ των δειγμάτων που αναλύθηκαν.

Τιτάνιο

Η μέση περιεκτικότητα των ηφαιστειοϊζηματογενών πετρωμάτων σε TiO_2 είναι 0,18% κ.β. Η ελάχιστη τιμή 0,13% κ.β. μετρήθηκε στην Αλαχόπετρα (EVR74) και οι υψηλότερες τιμές, 0,29 και 0,27 % κ.β., στην Μαύρη Πέτρα (EVR64) και στη θέση Σύνορα Ι, αντίστοιχα.

Μαγγάνιο

Οι τιμές του MnO είναι γενικά χαμηλές, με ελάχιστη, μέση και μέγιστη περιεκτικότητα 0,01, 0,03 και 0,06% κ.β, αντίστοιχα. Η μέγιστη τιμή και για το MnO εντοπίζεται στο δείγμα EVR64 της Μαύρης Πέτρας, ενώ στα Σύνορα Ι (EVR71) και στην Αλαχόπετρα (EVR74), μετρήθηκαν συγκεντρώσεις 0,04 % κ.β.

Φώσφορος

Οι περιεκτικότητες σε P_2O_5 είναι κατά βάση μεταξύ 0,01 με 0,03 % κ.β., με τις περισσότερες περιοχές να παρουσιάζουν χαμηλές τιμές. Το μόνο δείγμα που διαφοροποιείται αισθητά είναι το δείγμα EVR64 της Μαύρης Πέτρας, το οποίο περιέχει 0,11% κ.β. P_2O_5 .

6.2. ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ

Παράλληλα με τα κύρια στοιχεία, στα ίδια δείγματα εφαρμόστηκε σχεδόν ολική διαλυτοποίηση με 4 οξέα, με τη μέθοδο φασματοσκοπίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-ES/MS), προκειμένου να υπολογιστούν οι περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων των ηφαιστειοϊζηματογενών σχηματισμών. Συνολικά αναλύθηκαν 35 ιχνοστοιχεία, μεταξύ των οποίων και κάποιες σπάνιες γαίες (Πίνακας 6.2.1).

Αλκαλιμέταλλα

Από τα αλκαλιμέταλλα υπολογίστηκαν οι περιεκτικότητες σε Li και Rb, με αντίστοιχες μέσες τιμές 4 και 156,9 ppm. Η μέγιστη περιεκτικότητα σε Li εντοπίστηκε στη θέση Μαύρη Πέτρα (EVR64), με 7,3 ppm, και η ελάχιστη, στη θέση Σκαφίδα (EVR48),

με 1,7 ppm. Το Rb παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή στο βορειοδυτικό τμήμα της θέσης Σκαφίδα (EVR37) και τη χαμηλότερη στη θέση Σύνορα II (EVR76), με 208 και 114,9 ppm, αντίστοιχα.

Αλκαλικές γαίες

Από την ομάδα των αλκαλικών γαιών, οι μεταβολές σε Be είναι χαμηλές και κυμαίνονται από 2 ppm στη θέση Αλαχόπετρα (EVR74) έως 8 ppm στις θέσεις Παλαιοκκλήσι (EVR10) και Παλιά Λατομεία (EVR22). Το Ba παρουσιάζει αξιοσημείωτες διακυμάνσεις, με ελάχιστη τιμή τα 37 ppm στη θέση Αλαχόπετρα (EVR74), και μέγιστη τα 970 ppm στη θέση Σύνορα I (EVR71), με τις περιεκτικότητες στις υπόλοιπες περιοχές να μην ξεπερνούν τα 591 ppm. Το Sr παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή του στη θέση Σύνορα II (EVR76), με 872 ppm, σχεδόν δυόμιση φορές πάνω από τη δεύτερη μεγαλύτερη περιεκτικότητα, στην περιοχή της Αλαχόπετρας (EVR74), 350 ppm.

Λανθανίδες

Οι λανθανίδες μαζί με τα στοιχεία μετάπτωσης Sc και Y, αποτελούν τις σπάνιες γαίες κι είναι στοιχεία με μεγάλη γεωλογική κι οικονομική σημασία, λόγω της σπανιότητάς τους. Τα εξεταζόμενα δείγματα από τα στοιχεία της ομάδας των λανθανίδων αναλύθηκαν μόνο για La και Ce. Οι περιεκτικότητες των δύο αυτών στοιχείων δεν παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις γενικά, με μέσες περιεκτικότητες 25,6 και 46,8 ppm για το La και το Ce, αντίστοιχα. Οι μέγιστες περιεκτικότητες και για τα δύο ιχνοστοιχεία συναντώνται στη θέση Παλαιοκκλήσι (EVR02) με 32,8 και 60 ppm, αντίστοιχα, ενώ οι ελάχιστες εντοπίζονται στο νότιο τμήμα της θέσης Σκαφίδα (EVR48), με αντίστοιχες αναλύσεις 13,5 και 27 ppm.

Ακτινίδες

Οι ακτινίδες αποτελούν μία σειρά 15 χημικών στοιχείων, τα οποία είναι όλα ραδιενεργά. Στην παρούσα εργασία οι αναλύσεις επικεντρώθηκαν αποκλειστικά στο Th και το U. Οι μετρήσιμες περιεκτικότητες σε Th δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες μεταβολές στις διάφορες περιοχές δειγματοληψίας, με ελάχιστη τιμή 19,2 ppm στην Αλαχόπετρα (EVR74) και μέγιστη τιμή 30,4 ppm στη θέση Σύνορα II (EVR76), ενώ η μέση τιμή υπολογίστηκε 26,7 ppm. Για το U οι μεταβολές είναι έντονες και κυμαίνονται από 2,9 ppm στη θέση Σύνορα I (EVR71), μέχρι 18,9 και 21,8 ppm, στα δύο δείγματα (EVR02 και EVR10) της θέσης Παλαιοκκλήσι. Στις υπόλοιπες περιοχές οι περιεκτικότητες είναι μεταξύ 3,4 και 9,8 ppm.

Αρκετά από τα στοιχεία μετάπτωσης εμφανίζονται σε ιδιαίτερα χαμηλές περιεκτικότητες και χωρίς αξιοσημείωτες μεταβολές ανά περιοχή, με εξαίρεση κάποιες τιμές τοπικά. Σε γενικές γραμμές, παρατηρείται μία αύξηση των Ni, Cu, Zn, Y στη θέση Παλιά Λατομεία (EVR22), όπου εμφανίζουν τις μέγιστες τιμές τους με 4,7 ppm, 2,9 ppm, 51 ppm και 19,5 ppm, αντίστοιχα. Η θέση Μαύρη Πέτρα, και συγκεκριμένα το δείγμα EVR64, φέρει τις υψηλότερες περιεκτικότητες σε Sc, V, Cr και Mo, και τις δεύτερες μεγαλύτερες σε Ni και W. Οι τιμές του W και του V είναι πολύ υψηλότερες στις θέσεις Μαύρη Πέτρα και Σύνορα Ι, σε σχέση με τις υπόλοιπες. Αξίζει να αναφερθεί ότι το V στις συγκεκριμένες θέσεις μετρήθηκε 32 ppm για την Μαύρη Πέτρα (EVR64) και 24 ppm για τα Σύνορα Ι (EVR71), έναντι των υπόλοιπων περιοχών που δεν ξεπερνά τα 10 ppm. Αντίστοιχη είναι η εικόνα και για το W, με 150,4 ppm στο δείγμα EVR64 και 167,4 ppm στο EVR71, έναντι των υπολοίπων που παρουσιάζουν μέση τιμή 52,7 ppm. Αντίθετα, η θέση Σύνορα Ι παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές σε Zr, Nb, Hf και Ni, με τιμές 62,1 ppm, 14,9 ppm, 2,1 ppm και 0,8 ppm. Η θέση Αλαχόπετρα (EVR74), με εξαίρεση το Co που εμφανίζει τη μέγιστη τιμή του με 39,3 ppm, περιέχει χαμηλά ποσοστά για όλα τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία (Sc, V, Cr, Ni, Y, Ta και W).

Άλλα μέταλλα

Στα υπόλοιπα μέταλλα που μελετήθηκαν, δεν υπάρχουν σημαντικές μεταβολές, με εξαίρεση τον Pb που εμφανίζεται τοπικά αυξημένος. Αναλυτικότερα, ο Sn μετρήθηκε μεταξύ 2,1 ppm (EVR71) και 4,8 ppm (EVR10), το Bi μεταξύ 0,3 ppm (EVR48) και 0,9 ppm (EVR10) και το Tl μεταξύ 0,8 ppm (EVR19, EVR48) και 2 ppm (EVR32). Το In εμφανίζει τιμές που δεν ξεπερνούν τα 0,08 ppm. Σε αντίθεση με τα προηγούμενα, ο Pb κυμαίνεται από 8,2 ppm έως 72,2 ppm.

Μεταλλοειδή

Τα μεταλλοειδή στοιχεία που αναλύθηκαν (As, Sb και Te) δεν εμφανίζουν έντονες διακυμάνσεις στο σύνολο τους, ούτε εντοπίζονται θέσεις με αυξημένα ποσοστά.

Άλλα αμέταλλα

Οι περιεκτικότητες σε Se είναι σε όλες τις περιοχές <1 ppm, με εξαίρεση τη θέση Παλαιοκκλήσι (EVR02), στο οποίο εντοπίστηκε η μέγιστη τιμή, 1 ppm.

Πίνακας 6.2.1. Περιεκτικότητες (ppm) σε ιχνοστοιχεία σε αντιπροσωπευτικά δείγματα των ζεολιθοφόρων ηφαιστειοϊζηματογενών πετρωμάτων της ευρύτερης περιοχής των Πετρωτών του Ν. Έβρου.

	EVR 02	EVR 10	EVR 19	EVR 22	EVR 32	EVR 37	EVR 48	EVR 63	EVR 64	EVR 71	EVR 74	EVR 76
<i>Αλκαλιμέταλλα</i>												
Li	2,9	4,9	2,4	5,7	4,3	3,9	1,7	3,7	7,3	4,6	2,6	3,8
Rb	205,1	186,9	177,7	179,2	196,6	208,0	140,9	193,5	138,7	143,4	150,7	114,9
<i>Αλκαλικές γαίες</i>												
Be	5	8	5	8	5	6	7	4	4	4	2	6
Sr	64	55	267	197	92	85	96	101	201	256	350	872
Ba	78	48	90	107	117	84	83	228	591	970	37	279
<i>Λανθανίδες</i>												
La	32,8	26,8	27,3	30,4	28,7	25,1	13,5	30,7	24,3	16,2	25,6	26,3
Ce	60	53	53	54	48	47	27	51	49	28	38	50
<i>Ακτινίδες</i>												
Th	29,9	28,9	27,8	26,4	29,6	29,5	23,0	30,2	20,8	21,8	19,2	30,4
U	18,9	21,8	7,8	7,2	9,8	7,8	5,7	9,0	6,6	2,9	3,4	6,7
<i>Στοιχεία μετάπτωσης</i>												
Sc	2	2	2	3	2	3	2	2	4	2	1	2
V	4	6	6	10	7	6	3	9	32	24	2	9
Cr	2	3	3	5	4	3	2	3	10	2	<1	2
Co	11,0	13,5	16,3	15,1	9,7	23,1	13,3	13,9	28,4	28,1	39,3	26,7
Ni	1,5	1,0	1,8	4,7	2,3	2,3	1,2	2,1	4,0	0,8	0,8	1,6
Cu	1,2	1,8	1,5	2,9	1,4	1,2	1,9	1,2	3,1	1,6	1,0	1,8
Zn	41	35	37	51	32	38	25	38	36	31	26	27
Y	16,4	15,7	18,9	19,5	16,3	15,5	9,4	12,3	16,4	8,6	8,4	12,8
Zr	107,1	111,6	104,5	101,4	106,9	104,7	113	98,3	71,4	62,1	96,6	93,8
Nb	23,5	21,2	17,8	21,2	25,8	21,6	24,3	19,9	17,7	14,9	16,2	15,6
Mo	<0,1	0,1	1,2	1,0	1,2	0,7	0,3	0,2	1,2	0,2	0,3	0,1
Ag	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cd	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	0,1	<0,1	0,1
Hf	4,0	4,0	3,4	3,7	3,8	3,8	3,8	3,8	2,5	2,1	3,6	3,6
Ta	1,7	1,8	1,7	1,6	1,7	1,7	1,8	1,6	1,3	1,4	1,3	1,3
W	38,2	41,9	38,7	49,8	74,3	93,7	78,5	55,5	150,4	167,4	25,6	31,0
Re	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
<i>Άλλα μέταλλα</i>												
In	0,07	<0,05	0,06	<0,05	<0,05	0,08	<0,05	0,05	0,07	<0,05	<0,05	<0,05
Sn	4,4	4,8	4,6	4,6	4,7	4,7	4,6	4,0	2,8	2,1	3,9	3,8
Tl	1,8	1,1	0,8	1,3	2,0	1,7	0,8	1,2	1,0	1,3	1,5	0,9
Pb	72	26,1	15,8	8,2	40,8	35,1	58,1	42,0	72,2	28,1	25,8	30,1
Bi	0,7	0,9	0,6	0,6	0,6	0,8	0,3	0,7	0,5	0,5	0,5	0,5
<i>Μεταλλοειδή</i>												
As	5	4	4	3	5	5	2	2	5	4	4	<1
Sb	0,3	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2
Te	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
<i>Άλλα αμέταλλα</i>												
Se	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

6.3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

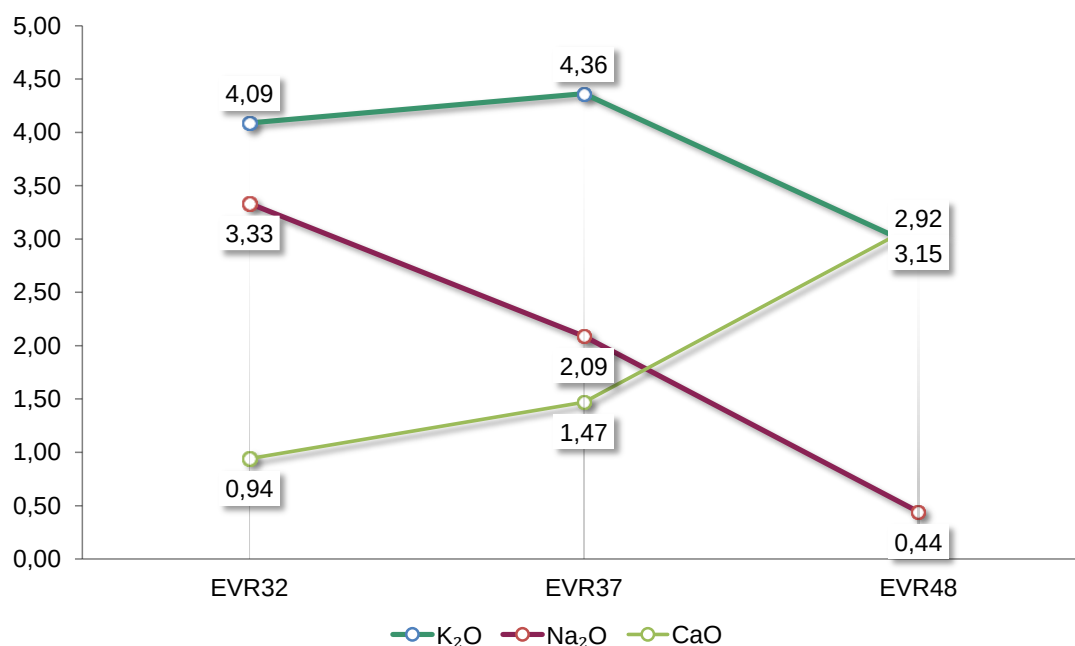
Από τις αναλύσεις των κύριων στοιχείων διαπιστώνεται μια αντιστρόφως ανάλογη σχέση στις περιεκτικότητες των εξεταζόμενων δειγμάτων σε SiO_2 και Al_2O_3 (Διάγραμμα 6.3.1). Πιο συγκεκριμένα, παρόλο που οι διακυμάνσεις δεν είναι πολύ μεγάλες, οι θέσεις Παλαιοκκλήσι (EVR02 και EVR10), Παλιά Λατομεία (EVR19 και EVR22) κι Αλαχόπετρα (EVR74), συγκριτικά με τις μέσες συνολικές περιεκτικότητες παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές σε SiO_2 και χαμηλότερες σε Al_2O_3 , ενώ οι θέσεις Σύνορα I (EVR71), Μαύρη Πέτρα (EVR63 και EVR64), Σκαφίδα (EVR32, EVR37 και EVR48) και Σύνορα II (EVR76), παρουσιάζουν αυξημένα ποσοστά σε Al_2O_3 και μειωμένα σε SiO_2 .



Διάγραμμα 6.3.1. Σχηματική απεικόνιση των μεταβολών των SiO_2 και Al_2O_3 στις διάφορες θέσεις δειγματοληψίας.

Επιπλέον, η περιοχή Σκαφίδα, παρουσιάζει τις υψηλότερες περιεκτικότητες σε K_2O (EVR37), Na_2O (EVR32) και CaO (EVR48), με έντονες διακυμάνσεις μεταξύ των τριών δειγμάτων (Διάγραμμα 6.3.2). Το K_2O και το Na_2O παρουσιάζουν αυξημένες

περιεκτικότητες στις βορειοδυτικές θέσεις (EVR32 και EVR37) της συγκεκριμένης περιοχής, όπου αντίθετα το CaO είναι μειωμένο, ενώ προς τα νοτιοανατολικά (EVR48), οι περιεκτικότητες σε K₂O και Na₂O πέφτουν αισθητά κι αυξάνεται το CaO. Έντονες μεταβολές στα Na₂O και CaO διαπιστώθηκαν και στην περιοχή νοτιοανατολικά των Πετρωτών (Παλιά Λατομεία). Συνολικά διαπιστώνεται μια συσχέτιση των K₂O και Na₂O, με ελάττωση από τα βορειοδυτικά στρώματα προς τα νοτιοανατολικά, και μια αντιστρόφως ανάλογη σχέση αυτών ως προς το CaO, το οποίο σταδιακά αυξάνεται.



Διάγραμμα 6.3.2. Σχηματική απεικόνιση των μεταβολών των K₂O, Na₂O και CaO από τα βορειοδυτικά (αριστερά) προς τα νοτιοανατολικά (δεξιά) στην περιοχή Σκαφίδα.

Στη θέση Αλαχόπετρα (EVR74), με εξαίρεση το SiO₂, το CaO και το MnO, όλα τα υπόλοιπα κύρια στοιχεία εμφανίζουν χαμηλές συγκεντρώσεις, και μάλιστα το Al₂O₃, το K₂O, το Fe₂O₃, το MgO και το TiO₂, σε αυτήν την περιοχή παρουσιάζουν τα χαμηλότερα ποσοστά. Αντίθετα, το δείγμα EVR64 της Μαύρης Πέτρας, παρουσιάζει τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε SiO₂ και υψηλές περιεκτικότητες σε όλα τα υπόλοιπα στοιχεία, με μέγιστες τιμές στο TiO₂, το MnO και το P₂O₅. Η κατανομή των στοιχείων στη θέση Σύνορα I (EVR71) είναι ανάλογη με αυτή τη Μαύρης Πέτρας, με μόνη διαφορά το P₂O₅, που εμφανίζεται σε πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε σχέση με εκείνη της Μαύρης Πέτρας.



Όσον αφορά τα ιχνοστοιχεία, αυξημένες τιμές εμφανίζουν οι θέσεις Παλαι-
οκκλήσι, Παλιά Λατομεία και Μάυρη Πέτρα, ενώ χαμηλότερες περιεκτικότητες διαπι-
στώθηκαν στις θέσεις Σύνορα Ι και Αλαχόπετρα. Ειδικότερα, η Αλαχόπετρα (EVR74)
θα μπορούσαμε να πούμε ότι παρουσιάζει εικόνα «έκπλυσης» των σχηματισμών, με
μικρές περιεκτικότητες όχι μόνο στα κύρια στοιχεία, αλλά και στα ιχνοστοιχεία. Τα
μόνα ιχνοστοιχεία τα οποία εμφανίζονται λίγο υψηλότερα σε σχέση με το μέσο όρο σε
αυτήν την περιοχή είναι το Sr και το Co.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Βάσει των υπαίθριων παρατηρήσεων και της μελέτης των ζεολιθοφόρων σχηματισμών, διαπιστώθηκε η παρουσία ξενολιθικών σωμάτων στη μάζα των ηφαιστειοϊζηματογενών αποθέσεων, τα οποία είναι κυρίως σχιστολιθικής κι αμφιβολιτικής προέλευσης. Στις περιπτώσεις που η περιεκτικότητα σε ξενόλιθους κυμαίνεται μεταξύ 25 κι 75%, οι σχηματισμοί χαρακτηρίζονται ως «τοφικά λατυποπαγή». Η παρουσία ξενόλιθων στους τόφρους έχει ως αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό τους σε μεταμορφικά ορυκτά, τα οποία υπό άλλες συνθήκες δεν θα ήταν δυνατό να βρεθούν σε ανάλογα πετρώματα.

Η ορυκτολογική ακολουθία αποτελείται από ζεόλιθους, κυρίως κλινοπιτιλόλιθο και τοπικά μορντενίτη, πολύμορφα του SiO_2 , όπως χαλαζία και χριστοβαλίτη, άστριους και μαρμαρυγίες. Επικρατέστερος μαρμαρυγίας είναι ο βιοτίτης, ενώ σχεδόν σε όλα τα δείγματα τοφικών λατυποπαγών συναντάται η παραγένεση σελαδονίτη-φεγγίτη. Τα υπόλοιπα ορυκτά είναι κυρίως μεταμορφικά ή/και ανιχνεύθηκαν σε μικρότερα ποσοστά.

Από τη συγκριτική ανάλυση αντίστοιχων αποθέσεων στη Βουλγαρία, οι ηφαιστειοϊζηματογενείς σχηματισμοί του βορειοδυτικότερου τμήματος του Νομού Έβρου κρίνεται ότι αποτελούν προϊόντα της Παλαιογενούς ηφαιστειακής δραστηριότητας στην καλδέρα του Sheinovets. Η ηφαιστειακή τέφρα που αποτέθηκε κατά την έκρηξη, μεταφέρθηκε με τη δράση του νερού στη σημερινή θέση, όπου υπέστη διαγένεση κατά το Ηώκαινο. Λόγω της επίδρασης του υπόγειου και μετεωρικού κυκλοφορούντος ύδατος, η περιοχή αποτέλεσε ένα ανοιχτό υδρολογικό σύστημα, το οποίο οδήγησε στην σταδιακή εξαλλοίωση των σχηματισμών.

Εξαιτίας του υψηλού πορώδους και της διαπερατότητας των τοφικών λατυποπαγών, η κυκλοφορία του νερού στο εσωτερικό της δομής τους είχε ως αποτέλεσμα την υδρόλυση των σχηματισμών η οποία συνοδεύτηκε από ανταλλαγή κατιόντων. Λόγω της ηφαιστειακής τέφρας, το περιβάλλον απόθεσης είναι αρχικά ιδιαίτερα όξινο, οπότε δεν εννοείται η δημιουργία ζεόλιθων, καθώς για την κρυστάλλωσή τους απαιτείται αλκαλικό περιβάλλον. Σε αυτή τη φάση, κρυσταλλώνονται τα αργιλικά ορυκτά και προκύπτουν τα συσσωματώματα σελαδονίτη-φεγγίτη, στην επιφάνεια και περιμετρικά των υαλωδών θραυσμάτων. Λόγω της διαλυτοποίησης του γυαλιού, καθώς κι

εξωτερικών παραγόντων, όπως για παράδειγμα η παρουσία ανθρακικών πετρωμάτων σε γειτνίαση με τους τόφφους, προκαλείται σταδιακή αύξηση του pH. Όταν το περιβάλλον γίνει πλέον αλκαλικό, ξεκινά η κρυστάλλωση των ζεόλιθων, κι επομένως η ζεολιθοποίηση των σχηματισμών. Η παρουσία σελαδονίτη στη δομή των τόφφων δρα πολλές φορές καταλυτικά, καθώς λειτουργεί ως πυρήνας σχηματισμού για τον κλινοπτιλόλιθο. Σε εκτεταμένα φαινόμενα ζεολιθοποίησης δημιουργούνται χαρακτηριστικές δομές ψευδομόρφωσης, κατά τις οποίες τα υαλώδη θραύσματα της αφανιτικής μάζας των τόφφων έχουν μετατραπεί πλήρως σε κλινοπτιλόλιθο.

Παρατηρώντας τη μορφή των ζεόλιθων στο πολωτικό μικροσκόπιο, είναι εμφανής η ύπαρξη διαφόρων φάσεων αλλοίωσης, οι οποίες αποτυπώνουν τις μεταβολές στις φυσικοχημικές συνθήκες από την απόθεση μέχρι και το στάδιο της ζεολιθοποίησης. Έτσι, η παρουσία αργιλικών ορυκτών, μαρτυρά τη φάση της αργιλικής εξαλλοίωσης όσο το περιβάλλον ήταν ακόμα όξινο, κατά την οποία δημιουργήθηκαν τα συσσωματώματα σελαδονίτη-φεγγίτη. Το πράσινο χρώμα που φέρουν οι ζεολιθοποιημένοι σχηματισμοί, οφείλεται στη διάσπαρτη παρουσία του λεπτομερούς σελαδονίτη σε ολόκληρη τη μάζα των τόφφων και τοφφικών λατυποπαγών.

Μετά τη ζεολιθοποίηση, μεγάλο μέρος των σχηματισμών υπέστη φαινόμενα συγκόλλησης, τα οποία στο πολωτικό μικροσκόπιο θυμίζουν «ρευστική υφή» λόγω της εκτεταμένης σύμπτυξης των υαλωδών θραυσμάτων. Σε κάποιες από τις θέσεις μελέτης, τα όρια των υαλωδών θραυσμάτων παραμένουν ευδιάκριτα, οπότε σε αυτές τις περιπτώσεις τα τοφφικά λατυποπαγή μπορούν να χαρακτηριστούν μη συγκολλημένα ή μερικώς συγκολλημένα.

Από τις αναλύσεις των κύριων στοιχείων διαπιστώνεται ότι οι μεταβολές των SiO_2 και Al_2O_3 είναι σε γενικές γραμμές αντιστρόφως ανάλογες, χωρίς όμως να υπάρχουν μεγάλες αποκλίσεις. Στην περιοχή Σκαφίδα, το K_2O και το Na_2O παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές στη βορειοδυτική θέση, με το CaO να κυμαίνεται χαμηλά, ενώ αντίθετα στη νοτιοανατολική θέση, οι περιεκτικότητες σε K_2O και Na_2O πέφτουν αισθητά κι αυξάνεται το CaO .

Οι αναλύσεις για τα ιχνοστοιχεία έδειξαν υψηλές τιμές στις θέσεις Παλαιοκκλήσι, Παλιά Λατομεία και Μαύρη Πέτρα, με χαμηλές περιεκτικότητες στις θέσεις Σύνορα Ι κι Αλαχόπετρα. Στην Αλαχόπετρα δίνεται η εντύπωση «έκπλυσης» των σχηματισμών, με μικρές περιεκτικότητες στα κύρια στοιχεία, αλλά και στα ιχνοστοιχεία.

Ορυκτολογική – Πετρολογική – Γεωχημική μελέτη πετρωμάτων των λατομείων Πέτρας της περιοχής Πετρωτών, Ορεστιάδας, Έβρου.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη των ηφαιστειοϊζηματογενών σχηματισμών της ευρύτερης περιοχής των Πετρωτών του Νομού Έβρου, οι οποίοι αποτέθηκαν πάνω στα μεταμορφωμένα πετρώματα του υποβάθρου και σχετίζονται με την ηφαιστειακή δραστηριότητα της Παλαιογενούς καλδέρας του Sheinovets. Μελετήθηκαν δείγματα από επτά (7) διαφορετικές θέσεις, καλύπτοντας μια επιφάνεια περίπου 5 χλμ. σε μήκος και 2 χλμ. σε πλάτος. Μακροσκοπικά, τα δείγματα εμφανίζουν υπόλευκο έως πράσινο χρώμα κι είναι μερικώς ή πλήρως ζεολιθοποιημένα. Τα ρυολιθικά σώματα που εντοπίστηκαν στις θέσεις Παλαιοκκλήσι και Μαύρη Πέτρα φέρουν ρόδινο χρώμα και παραμένουν αναλλοίωτα. Σε όλη την έκταση των ζεολιθοφόρων αποθέσεων είναι εμφανής η παρουσία ξενόλιθων μεταμορφωμένων πετρωμάτων του υποβάθρου (μαρμαρυγικοί σχιστόλιθοι, αμφιβολίτες, κ.ά.), γι' αυτό μπορούν χαρακτηριστούν ως τοφφικά λατυποπαγή. Η ορυκτολογική σύσταση παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία, καθώς οι ξενόλιθοι εμπλουτίζουν τη θεμελιώδη μάζα των τοφφικών λατυποπαγών με μεταμορφικά ορυκτά. Τα ορυκτά που επικρατούν είναι ο κλινοπτιλόλιθος, ο χαλαζίας, ο χριστοβαλίτης, οι άστριοι κι οι μαρμαρυγίες, ενώ τοπικά και σε μικρές περιεκτικότητες εντοπίστηκε και μορντενίτης. Οι ηφαιστειοϊζηματογενείς αποθέσεις των Πετρωτών χαρακτηρίζονται ως επικλαστικές, καθώς προέκυψαν από τη μεταφορά της ηφαιστειακής τέφρας, μέσω της δράσης του νερού, σε ανοιχτό υδρολογικό σύστημα, κατά το Ηώκαινο. Αρχικά, το αποθετικό περιβάλλον ήταν όξινο λόγω της πυριτικής τέφρας, γι' αυτό τα ορυκτά που κρυσταλλώθηκαν πρώτα ήταν κυρίως αργιλικά (συσσωματώματα σελαδονίτη-φεγγίτη). Με τη σταδιακή αύξηση του pH, η αρχική θεμελιώδης μάζα που αποτελούνταν κυρίως από υαλώδη θραύσματα, υπέστη αφυάλωση και ζεολιθοποίηση, δημιουργώντας χαρακτηριστικές εικόνες ψευδομόρφωσης. Μετά τη ζεολιθοποίηση τα τοφφικά λατυποπαγή υπέστησαν συγκόλληση, θυμίζοντας στο πολωτικό μικροσκόπιο την εικόνα «ρευστικής υφής». Στα δείγματα των περιοχών Σκαφίδα και Μαύρη Πέτρα τα όρια των υαλωδών θραυσμάτων παραμένουν σαφή, οπότε στις συγκεκριμένες θέσεις τα τοφφικά λατυποπαγή θεωρούνται μερικώς συγκολλημένα ή μη-συγκολλημένα.



Mineralogical – Petrological – Geochemical rock study of the Petra quarries in Petrotia region, Orestiada, Evros

The aim of the present study is to investigate the volcanoclastic formations of the broader area of Petrotia village, in Evros Prefecture, northeastern Greece. The volcanoclastic formations are products of the Paleogene volcanism of the Sheinovets caldera. Samples from seven (7) different locations were studied, covering a surface of about 5 km in length and 2 km in width. Macroscopically, the samples display a greyish white to green color, and they are partially or fully zeolitized. The rhyolitic bodies found at Palaeokklisi and Mavri Petra sites display a reddish color and remain unaltered. Xenoliths deriving from the metamorphic basement (mica schists, amphibolites, etc.), can be found scattered within the zeolitized formations, and therefore, they can be considered as tuff breccia. The minerals that prevail in the zeolitized deposits are clinoptilolite, quartz, cristobalite, feldspars and micas, while locally and in small amounts, mordenite was also detected. The volcanoclastic rocks of Petrotia region are considered epiclastic since they have occurred from the transportation of volcanic ash via water activity, after the eruptive event in Sheinovets caldera, during the Eocene. The diagenetic process initiated under an open hydrological system. The high porosity of the tuffaceous deposits permitted the percolation of both meteoric water and groundwater. Initially, the highly acidic depositional environment prevented the formation of zeolites, and therefore, argillic minerals were crystallized (celadonite-phegite aggregations). As the environment became alkaline, the crystallization of zeolites was viable, and the matrix that initially consisted of glass shards underwent devitrification and zeolitization, forming characteristic pseudomorphic structures. After zeolitization, tuff breccia was subject to welding, showing a “trachytic texture”. The boundaries of the glass shards in the samples collected from Skafida and Mavri Petra sites remain distinct and thus, the formations in these areas are considered partly welded or unwelded.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Aiello, R., Ming, D. W., & Mumpton, F. A. (1995). Zeolitic tuffs as building materials in Italy: A review. *Natural Zeolites*, 93, 589-602.
- Alberti, A. (1975). The crystal structure of two clinoptilolites. *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*, 22(1), 25-37.
- Aleksiev, B. & Djourova, E. G. (1975). On the origin of zeolite rocks. *Compt. Rend Acad Bulgar Sci*, 28, 517-520.
- Alietti, A. (1967). Heulanditi e clinoptiloliti. *Mineral. et Petrogr. Acta*, 13, 119-138.
- Alietti, A. (1972). Polymorphism and crystal-chemistry of heulandites and clinoptilolites. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 57(9-10), 1448-1462.
- Alietti, A., Gottardi, G., & Poppi, L. (1974). The heat behaviour of the cation exchanged zeolites with heulandite structure. *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*, 21(3-4), 291-298.
- Ames Jr, L. L. (1960). The cation sieve properties of clinoptilolite. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 45(5-6), 689-700.
- Andronopoulos, B. (1978). *Geological map of Greece 1:50,000, sheet Ormenion*. IGME publications, Athens, Greece.
- Armbruster, T., Bonazzi, P., Akasaka, M., Bermanec, V., Chopin, C., Gieré, R., ... & Pasero, M. (2006). Recommended nomenclature of epidote-group minerals. *European Journal of Mineralogy*, 18(5), 551-567.
- Baerlocher, C., Olson, D. H., & Meier, W. M. (2001). *Atlas of Zeolite Framework Types*. Elsevier.
- Baerlocher, C., McCusker, L. B., & Olson, D. H. (2007). *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier.
- Bailey, S. W. (1984). Review of cation ordering in micas. *Clays and Clay Minerals*, 32(2), 81-92.

- Barbieri, M., Castorina, F., Masi, U., Garbarino, C., Nicoletti, M., Kassoli-Fournaraki, A., Filippidis, A., & Mignardi, S. (2001). Geochemical and isotopic evidence for the origin of rhyolites from Petrota (Northern Thrace, Greece) and geodynamic significance. *Chemie DerErde-geochemistry*, 61(1), 13-29.
- Bargar, K. E., & Keith, T. E. (1995). Calcium zeolites in rhyolitic drill cores from Yellowstone National Park, Wyoming. *Natural zeolites*, 93, 69-86.
- Barrer, R. M. (1938). The sorption of polar and non-polar gases by zeolites. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 167(930), 392-420.
- Barrer, R. M. (1982). *Hydrothermal chemistry of zeolites*. London and New York. Academic press, 360p.
- Barth-Wirching, U., & Höller, H. (1989). Experimental studies on zeolite formation conditions. *European Journal of Mineralogy*, 489-506.
- Bish, D. L., & Boak, J. M. (2001). Clinoptilolite-heulandite nomenclature. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 45(1), 207-216.
- Boettinger, J. L., & Graham, R. C. (1993). Zeolite occurrence and stability in soils: an updated review. *Ze*, 93, 49-50.
- Boettinger, J. L., & Graham, R. C. (1995). Zeolite occurrence in soil environments: an updated review. *Natural zeolites*, 93, 23-37.
- Boles, J. R. (1972). Composition, optical properties, cell dimensions, and thermal stability of some heulandite group zeolites. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 57(9-10), 1463-1493.
- Boles, J. R. (1977). Zeolites in deep-sea sediments. In *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. F. A. Mumpton, ed., Reviews in Mineralogy 4, Mineral. Soc. Amer., Washington, D.C., 137-163.
- Boles, J. R. (1993). Zeolites in low-grade metamorphic rocks, in Mumpton, F.A., ed., *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites: revised reprint of Reviews in Mineralogy*, v. 4, p. 85–114.

- Bonev, N., Spikings, R., Moritz, R., Marchev, P., & Collings, D. (2013). $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age constraints on the timing of Tertiary crustal extension and its temporal relation to ore-forming and magmatic processes in the Eastern Rhodope Massif, Bulgaria. *Lithos*, 180, 264-278.
- Boyanov, I., & Goranov, A. (2001). Late Alpine (Palaeogene) superimposed depressions in parts of South-east Bulgaria. *Geologica Balcanica*, 31(3/4), 3-36.
- Bragg, W. H. (1912a). X-rays and crystals. *Nature*, 90(2243), 219.
- Bragg, W. H. (1912b). *Studies in radioactivity*. Macmillan and Company, Ltd.
- Bragg, W. L. (1912). The Specular Reflection of X-rays. *Nature*, 90(2250), 410.
- Breck, D. W. (1974). *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use*. London. Wiley & Sons.
- Browne, P. R. L., & Ellis, A. J. (1970). The Ohaki-Broadlands hydrothermal area, New Zealand; mineralogy and related geochemistry. *American Journal of Science*, 269(2), 97-131.
- Browne, P. R. L. (1978). Hydrothermal alteration in active geothermal fields. *Annual review of earth and planetary sciences*, 6(1), 229-248.
- Cameron, M., & Papike, J. J. (1981). Structural and chemical variations in pyroxenes. *American Mineralogist*, 66(1-2), 1-50.
- Carmichael, I. S. E. (1960). The pyroxenes and olivines from some Tertiary acid glasses. *Journal of Petrology*, 1(1), 309-336.
- Carr, P. F., Perkins, M., & Moradian, A. (1996). Large pseudomorphous trapezohedra of analcime and pumpellyite after leucite, Aghda area, central Iran. *Mineralogy and Petrology*, 58(1-2), 23-32.
- Casey, W. H., & Bunker, B. (1990). Leaching of mineral and glass surface geochemistry. *Mineralogical Society of America*, 23, 397-426.
- Cejka, J., Corma, A., & Zones, S. (Eds.). (2010). *Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications*. John Wiley & Sons.
- Chipera, S. J., & Apps, J. A. (2001). Geochemical stability of natural zeolites. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 45(1), 117-161.

Christofides, G., Pecskey, Z., Soldatos, T., Eleftheriadis, G., & Koroneos, A. (2004). The Tertiary Evros volcanic rocks (Greece): Petrology, K/Ar geochronology and volcanism evolution. *Geologica Carpathica*, 55, 397-409.

Clavier, N., Podor, R., & Dacheux, N. (2011). Crystal chemistry of the monazite structure. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(6), 941-976.

Claire-Deville, H. D. S. (1862). Reproduction de la levynite. *Comptes Rendus*, 54(1862), 324-327.

Colella, C. (1996). Ion exchange equilibria in zeolite minerals. *Mineralium Deposita*, 31(6), 554-562.

Colella, C., & Gualtieri, A. F. (2007). Cronstedt's zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 105(3), 213-221.

Colella, C., & Wise, W. S. (2014). The IZA Handbook of Natural Zeolites: A tool of knowledge on the most important family of porous minerals. *Microporous and mesoporous materials*, 189, 4-10.

Coombs, D. S., Ellis, A. J., Fyfe, W. S., & Taylor, A. M. (1959). The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal syntheses. *Geochimica et cosmochimica acta*, 17(1-2), 53-107.

Coombs, D. S., Alberti, A., Armbruster, T., Artioli, G., Colella, C., Galli, E., ... & Nickel, E. H. (1997). Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the Subcommittee on Zeolites of the IMA, Commission on New Minerals and Mineral Names. *Can. Mineral*, 35, 1571-1606.

Cronstedt, A. F. (1756). *Kongl. Svenska Vetenskaps Acad. Handlingar*, 17, 120.

Cronstedt, A. F. (1758). *Försök til Mineralogie, eller Mineral-Rikets Upställning*. Wildiska, Stockholm, 99.

Cross, W., & Eakins, L. G. (1886). ART. XI.--Communications from the US Geological Survey, Division of the Rocky Mountains. VIII. On Plilolite, a new Mineral. *American Journal of Science (1880-1910)*, 32(188), 117.

Cundari, A., & Graziani, G. (1964). Prodotti di alterazione della leucite nelle vulcaniti vicane. *Periodico Mineral.(Rome)*, 33, 35-43.



Damour, A. A. (1855). *Recherches sur les propriétés hygroscopiques des minéraux de la famille des zéolithes*. imprimerie de Mallet-Bachelier.

Davis, M. E., & Lobo, R. F. (1992). Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chemistry of Materials*, 4(4), 756-768.

Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (1963). *Rock-forming Minerals: Vol. 4: Framework Silicates*. Longman.

Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (1978). Single chain silicates. Rock forming minerals. Vol. 2A. *The Geological Society, Essex, England*.

Deffeyes, K. S. (1959). Zeolites in sedimentary rocks. *Journal of Sedimentary Research*, 29(4), 602-609.

De'Gennaro, M., Adabbo, M., Langella, A., Ming, D. W., & Mumpton, F. A. (1995). Hypothesis on the genesis of zeolites in some European volcanoclastic deposits. *Natural zeolites*, 93, 51-67.

Dinter, D. A. (1998). Late Cenozoic extension of the Alpine collisional orogen, north-eastern Greece: Origin of the north Aegean basin. *Geological society of America bulletin*, 110(9), 1208-1230.

Donahoe, R. J., & Liou, J. G. (1985). An experimental study on the process of zeolite formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(11), 2349-2360.

Eckert, M. (2012). *Max von Laue and the discovery of X-ray diffraction in 1912*. Ann. Phys. (Berlin), 524(5), A83-A85.

Eichhorn, H. (1858). Ueber die Einwirkung verdünnter Salzlösungen auf Silicate. *Annalen der Physik*, 181(9), 126-133.

Ellis, A. J., & Wilson, S. H. (1960). The geochemistry of alkali metal ions in the Wairakei hydrothermal system. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 3(4), 593-617.

Ernst, W. G. (1968). *Minerals, rocks and inorganic materials. Amphiboles*. Vol. 1. Berlin: Springer.

Eugster, H. P., & Hardie, L. A. (1978). Saline lakes. In *Lakes* (pp. 237-293). Springer, New York, NY.

Ferraris, G., & Ivaldi, G. (2002). Structural features of micas. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 46(1), 117-153.

Filippidis, A., Kassoli-Fournaraki, A., & Tsirambides, A. (1995). The zeolites of Petrotrota and Metaxades (Thrace) and the kaolins of Leucogia (Macedonia), Greece. In *Sofia Zeolite Meeting*, 95, 49-62.

Filippidis, A., Godelitsas, A., Charistos, D., Misaelides, P., & Kassoli-Fournaraki, A. (1996). The chemical behavior of natural zeolites in aqueous environments: Interactions between low-silica zeolites and 1 M NaCl solutions of different initial pH-values. *Applied Clay Science*, 11(2-4), 199-209.

Filippidis, A., & Kassoli-Fournaraki, A. (2000). Fifth International Conference on Environmental Pollution, Thessaloniki, Greece, 28/08-1/09/2000, *Proceedings*, 149-155.

Filippidis, A., & Kantiranis, N. (2007). Experimental neutralization of lake and stream waters from N. Greece using domestic HEU-type rich natural zeolitic material. *Desalination*, 213(1-3), 47-55.

Filippidis, A., Kantiranis, N., Stamatakis, M., Drakoulis, A., & Tzamos, E. (2007). The cation exchange capacity of the Greek zeolitic rocks. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 40(2), 723-735.

Filippidis, A., Apostolidis, N., Paragios, I., & Philippidis, S. (2008). Purification of dye-work and urban wastewaters, production of odorless and cohesive zeo-sewage sludge, using Hellenic Natural Zeolite. In *Proc. of the 1st Int. Conf. Hazardous Waste Manag.*, Chania, 1-3 October, 8 pp.

Filippidis, A., Papastergios, G., Apostolidis, N., Paragios, I., Philippidis, S., & Sikolidis, C. (2009). Odorless and cohesive zeo-sewage sludge produced by Hellenic Natural Zeolite treatment. In *Proc. of 3rd AMIREG Intern. Conf. Resource Utilization and Hazardous Waste Management*, 96-100.

Filippidis, A. (2010). Environmental, industrial and agricultural applications of Hellenic Natural Zeolite. *Hellenic Journal of Geosciences*, 45(20109), 91.

Filippidis, A., Papastergios, G., Apostolidis, N., Philippidis, S., Paragios, I., & Sikalidis, C. (2010). Purification of urban wastewaters by Hellenic Natural Zeolite. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 43(5), 2597-2605.

Filippidis, A., Tsirambides, A., Kantiranis, N., Tzamos, E., Vogiatzis, D., Papastergios, G., Papadopoulos, A. and Philippidis, S. (2011). Purification of wastewater from Sindos industrial area of Thessaloniki (N. Greece) using Hellenic Natural Zeolite. *Environ, Earth Sci., Springer, Berlin, Advances in the Research of Aquatic Environment*, 2, 435-442.

Filippidis, A., Kantiranis, N., Tzamos, E., Vogiatzis, D., & Papastergios, G. (2012). Odourless-cohesive zeosewage sludge production and urban wastewater purification by natural zeolite. In *Proc. of the XI Int. Conf. Prot. Restor. Envir.*, Thessaloniki, 3-6 July, 582-588.

Filippidis, A., Godelitsas, A., Kantiranis, N., Gamaletsos, P., Tzamos, E., & Philippidis, S. (2013). Neutralization of sludge and purification of wastewater from Sindos industrial area of Thessaloniki (Greece) using natural zeolite. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 47(2), 920-926.

Filippidis, A., Kantiranis, N., Tziritis, E., Philippidis, S., Vogiatzis, D., & Tzamos, E. (2014). The use of Hellenic Natural Zeolite (HENZA) in the purification of Thessaloniki industrial area wastewaters. In *Proc. of the 10th Intern. Hydrogeol. Congr.*, Thessaloniki, 8-10 Oct., 187-193.

Filippidis, A., Kantiranis, N., Papastergios, G., & Philippidis, S. (2015). Safe management of municipal wastewater and sludge by fixation of pollutants in very high quality HEU-type zeolitic tuff. *J. Basic. Appl. Res. Intern*, 7, 1-8.

Filippidis, A. (2016). Applications of the Hellenic Natural Zeolite (HENZA) and specifications of zeolitic tuffs. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 50(4), 1809-1819.

Filippidis, A., Kantiranis, N., & Tsirambides, A. (2016a). The mineralogical composition of Thrace zeolitic rocks and their potential use as feed additives and nutrition supplements. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 50(4), 1820-1828.

Filippidis, A., Tziritis, E., Kantiranis, N., Tzamos, E., Gamaletsos, P., Papastergios, G., & Philippidis, S. (2016b). Application of Hellenic Natural Zeolite in Thessaloniki industrial area wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*, 57(42), 19702-19712.

Frost, B. R., Chamberlain, K. R., & Schumacher, J. C. (2001). Sphene (titanite): phase relations and role as a geochronometer. *Chemical geology*, 172(1-2), 131-148.

Galli, E. (1975). Le zeoliti. *Rendiconti Soc. It. Min. Petr*, 31, 549-564.

Ghiara, M. R., Biasco, A., Franco, E., Petti, C., & Stanzione, D. (1991). A geochemical and mineralogical study on the reaction of natural phonolitic-tephritic glass with deionized water in a closed system. *Atti 1o Convegno Nazionale di Scienza e Tecnologia delle Zeoliti. L'Aquila*, 26-27.

Giampaolo, C., Godano, R. F., Sabatino, B. D., & Barrese, E. (1997). The alteration of leucite-bearing rocks: a possible mechanism. *European Journal of Mineralogy*, 1277-1292.

Goble, R. J., Treves, S. B., & Ghazi, A. M. (1993). Comparison of the Rainy Ridge analcime phonolite sill and the Crowsnest Volcanics, Alberta, Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 30(8), 1644-1649.

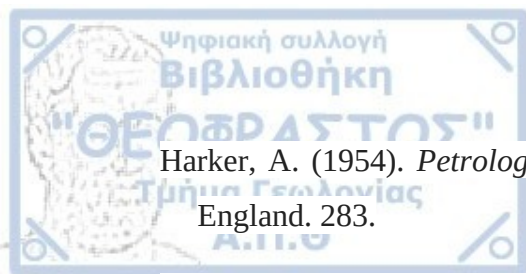
Godelitsas, A., Misaelides, P., Philippidis, A., Charistos, D., & Anousis, I. (1996). Uranium sorption from aqueous solutions on sodium-form of HEU-type zeolite crystals. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 208(2), 393-402.

Goguel, R. (1983). The rare alkalies in hydrothermal alteration at Wairakei and Broadlands, geothermal fields, NZ. *Geochimica et cosmochimica acta*, 47(3), 429-437.

Graham, R. C., Tice, K. R., & Guertal, W. R. (1994). The pedologic nature of weathered rock. *Whole regolith pedology*, 21-40.

Gupta, A. K., & Fyfe, W. S. (1975). Leucite survival; the alteration to analcime. *The Canadian Mineralogist*, 13(4), 361-363.

Hall, A. (1998). Zeolitization of volcanoclastic sediments; the role of temperature and pH. *Journal of Sedimentary Research*, 68(5), 739-745.



Harker, A. (1954). *Petrology for students*. Cambridge University Press, Cambridge, England. 283.

Harkovska, A., Yanev, Y., & Marchev, P. (1989). General features of the Paleogene orogenic magmatism in Bulgaria. *Geologica Balcanica*, 19(1), 37-72.

Harkovska, A., Marchev, P., Machev, P., & Peckay, Z. (1998). Paleogene magmatism in the Central Rhodope area, Bulgaria. *A review and new data.—acta Vulcanol*, 10(2), 199-216.

Hawthorne, F. C. (1981). Some systematics of the garnet structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 37(2), 157-164.

Hawthorne, F. C. (1983). The crystal chemistry of the amphiboles; Appendices. *The Canadian Mineralogist*, 21(2), 353-480.

Hawthorne, F. C., Ventura, G. D., Robert, J. L., Welch, M. D., Raudsepp, M., & Jenkins, D. M. (1997). A Rietveld and infrared study of synthetic amphiboles along the potassium-richterite–tremolite join. *American Mineralogist*, 82(7-8), 708-716.

Hawthorne, F. C., & Oberti, R. (2006). On the classification of amphiboles. *The Canadian Mineralogist*, 44(1), 1-21.

Hawthorne, F. C., & Oberti, R. (2007a). Amphiboles: crystal chemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 67(1), 1-54.

Hawthorne, F. C., & Oberti, R. (2007b). Classification of the amphiboles. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 67(1), 55-88.

Hay, R. L. (1963a). *Stratigraphy and zeolitic diagenesis of the John Day Formation of Oregon*. Berkeley: University of California Press.

Hay, R. L. (1963b). Zeolitic weathering in Olduvai Gorge, Tanganyika. *Geological Society of America Bulletin*, 74(10), 1281-1286.

Hay, R. L. (1966). *Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks* (Vol. 85). Geological Society of America.

Hay, R. L. (1978). Geologic occurrence of zeolites. *In Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*. L.B. Sand, F.A. Mumpton, (eds) Pergamon Press, Elmsford, New York, 135-143.

Hay, R. L., & Sheppard, R. A. (2001). Occurrence of zeolites in sedimentary rocks: An overview. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 45(1), 217-234.

Hayden, L. A., Watson, E. B., & Wark, D. A. (2008). A thermobarometer for sphene (titanite). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155(4), 529-540.

How, P. (1864). XI. On mordenite, a new mineral from the trap of Nova Scotia.

Iijima, A. (1972). Argillaceous and zeolitic alteration zones surrounding Kuroko (Black ore) deposits in Odate district of Akita Prefecture. *Mining Geology*, 22(111), 1-20.

Iijima, A. (1974). Clay and zeolitic alteration zones surrounding Kuroko deposits in the Hokuroku district, northern Akita, as submarine hydrothermal-diagenetic alteration products. *Mining Geol. Special Issue* 6, 6, 267-289.

Iijima, A. (1978). Geological occurrences of zeolites in marine environments. In *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*. L.B. Sand, F.A. Mumpton, (eds) Pergamon Press, Elmsford, New York, 175-198.

Iijima, A. (1980). Geology of natural zeolites and zeolitic rocks. *Pure and Applied Chemistry*, 52(9), 2115-2130.

Iijima, A. (1995). Zeolites in petroleum and natural gas reservoirs in Japan: a review. In *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*. L.B. Sand, F.A. Mumpton, (eds) Pergamon Press, Elmsford, New York, 99-114.

Inglezakis, V. J., & Zorpas, A. A. (Eds.). (2012). *Handbook of natural zeolites*. Bentham Science Publishers.

Ito, T., Morimoto, N., & Sadanaga, R. (1954). On the structure of epidote. *Acta Crystallographica*, 7(1), 53-59.

Ivanova, R., Stoykova, K., & Yanev, Y. (2000). Acid pyroclastic rocks from the Sheinovets caldera, Eastern Rhodopes: Lithostratigraphy, characteristics and age. *Geochem. Mineral. Petrol*, 37, 47-56.

Ivanova, R., Pecskey, Z., & Yanev, Y. (2001). K-Ar ages of the volcanic rocks from the Paleogene Sheinovets caldera, Eastern Rhodopes (Bulgaria). *Comptes Rendus de l'Academie Bulgare des Sciences*, 54(3), 3-59.

Ivanova, R. (2005). Volcanology and petrology of acid volcanic rocks from the Paleogene Sheinovets caldera, Eastern Rhodopes. *Geochemistry, Mineralogy and Petrology*, 42, 23-45.

Jones, C. E., Tarney, J., Baker, J. H., & Gerouki, F. (1992). Tertiary granitoids of Rhodope, northern Greece: magmatism related to extensional collapse of the Hellenic Orogen?. *Tectonophysics*, 210(3-4), 295-314.

Kalaitzis, A., Stoulos, S., Melfos, V., Kantiranis, N., & Filippidis, A. (2019). Application of zeolitic rocks in the environment: assessment of radiation due to natural radioactivity. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 319(3), 975-985.

Kantiranis, N., Stamatakis, M., Filippidis, A., & Squires, C. (2004). The uptake ability of the clinoptilolitic tuffs of Samos Island, Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 36(1), 89-96.

Kantiranis, N., Chrissafis, C., Filippidis, A., & Paraskevopoulos, K. M. (2006). Thermal distinction of HEU-type mineral phases contained in Greek zeolite-rich volcanoclastic tuffs. *European Journal of Mineralogy*, 18(4), 509-516.

Karaborni, S., Smit, B., Heidug, W., Urai, J., & van Oort, E. (1996). The swelling of clays: molecular simulations of the hydration of montmorillonite. *Science*, 271(5252), 1102-1104.

Karlsson, H. R., & Clayton, R. N. (1991). Analcime phenocrysts in igneous rocks: Primary or secondary?. *American Mineralogist*, 76(1-2), 189-199.

Karlsson, H. R., & Clayton, R. N. (1993). Analcime phenocrysts in igneous rocks: primary or secondary?—Reply. *American Mineralogist*, 78(1-2), 230-232.

Kastner, M., & Stonecipher, S. A. (1978). Zeolites in pelagic sediments of the Atlantic, Pacific, and Indian Oceans. In *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*. L.B. Sand, F.A. Mumpton, (eds) Pergamon Press, Elmsford, New York, 199-220.

Kassoli-Fournaraki, A., Stamatakis, M., Hall, A., Filippidis, A., Michailidis, K., Tsirambides, A., & Koutles, T. (2000). The Ca-rich clinoptilolite deposit of Pentalofos, Thrace, Greece. *Natural Zeolites for the Third Millennium, Napoli, De Frede Editore*, 193-202.

Kirov, G. N., Filippidis, A., Tsirambidis, A., Tzvetanov, R. G., & Kassoli-Fournaraki, A. (1990). Zeolite-bearing rocks in Petrota area (Eastern Rhodope massif, Greece). *Geologica Rhodopica*, 2, 500-511.

Kohn, M. J. (2017). Titanite petrochronology. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 83(1), 419-441.

Koutles, T., Kassoli-Fournaraki, A., Filippidis, A., & Tsirambides, A. (1995). Geology and geochemistry of the Eocene zeolite bearing volcanoclastic sediments of Metaxades, Thrace, Greece. *Estudios Geologicos*, 51(1-2), 19-27.

Krístmannsdóttir, H., & Tómasson, J. (1978). Zeolite zones in geothermal areas in Iceland. In *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*. L.B. Sand, F.A. Mumpton, (eds) Pergamon Press, Elmsford, New York, 277-284.

Krístmannsdóttir, H. (1979). Alteration of Basaltic Rocks by Hydrothermal-Activity at 100-300 C. In *Developments in sedimentology* (Vol. 27, pp. 359-367). Elsevier.

Langella, A., Cappelletti, P., & Gennaro, R. D. (2001). Zeolites in closed hydrologic systems. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 45(1), 235-260.

Leake, B. E. (1978). Nomenclature of amphiboles. *American Mineralogist*, 63(11-12), 1023-1052.

Leake, B. E., Woolley, A. R., Arps, C. E. S., Birch, W. D., Gilbert, M. C., Grice, J. D., ... & Linthout, K. Whittaker EJW & Guo Youzhi (1997): Nomenclature of amphiboles: report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *Can. Mineral*, 35, 219-246.

Leake, B. E., Woolley, A. R., Birch, W. D., Burke, E. A., Ferraris, G., Grice, J. D., ... & Stephenson, N. C. (2003). Nomenclature of amphiboles: additions and revisions to the International Mineralogical Association's 1997 recommendations. *The Canadian Mineralogist*, 41(6), 1355-1362.

Leake, B. E., Woolley, A. R., Birch, W. D., Burke, E. A., Ferraris, G., Grice, J. D., ... & Stephenson, N. C. (2004). Nomenclature of amphiboles: additions and revisions to the International Mineralogical Association's amphibole nomenclature. *Mineralogical Magazine*, 68(1), 209-215.

Lee, E. F., & Rees, L. V. (1987). Effect of calcination on location and valency of lanthanum ions in zeolite Y. *Zeolites*, 7(2), 143-147.

Leggo, P. J., Cochemé, J. J., Demant, A., & Lee, W. T. (2001). The role of argillic alteration in the zeolitization of volcanic glass. *Mineralogical Magazine*, 65(5), 653-663.

Lenzi, G., & Passaglia, E. (1974). Fenomeni di zeolitizzazione nelle formazioni vulcaniche della regione sabatina. *Boll Soc Geol Ital*, 93, 623-645.

Li, X., Prins, R., & van Bokhoven, J. A. (2009). Synthesis and characterization of mesoporous mordenite. *Journal of catalysis*, 262(2), 257-265.

Liati, A., Gebauer, D., & Fanning, C. M. (2011). Geochronology of the Alpine UHP Rhodope Zone: a review of isotopic ages and constraints on the geodynamic evolution. *Ultrahigh-pressure metamorphism*, 295-324.

Liou, J. G., Seki, Y., Guillemette, R. N., & Sakai, H. (1985). Compositions and parageneses of secondary minerals in the Onikobe geothermal system, Japan. *Chemical geology*, 49(1-3), 1-20.

Lips, A. L., White, S. H., & Wijbrans, J. R. (2000). Middle-late Alpine thermotectonic evolution of the southern Rhodope Massif, Greece. *Geodinamica Acta*, 13(5), 281-292.

Luhr, J. F., & Giannetti, B. (1987). The brown leucitic tuff of Roccamonfina Volcano (Roman region, Italy). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 95(4), 420-436.

Luhr, J. F., & Kyser, T. K. (1989). Primary igneous analcime: The Colima minettes. *American Mineralogist*, 74(1-2), 216-223.

Marantos, I., Christidis, G. E., & Ulmanu, M. (2012). Zeolite formation and deposits. *Handbook of natural zeolites*, 28-51.

Mariner, R. H., & Surdam, R. C. (1970). Alkalinity and formation of zeolites in saline alkaline lakes. *Science*, 170(3961), 977-980.

Mason, B., & Sand, L. B. (1960). Clinoptilolite from Patagonia The relationship between clinoptilolite and heulandite. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 45(3-4), 341-350.

Meier, W. M. (1961). The crystal structure of mordenite (ptilolite). *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 115(1-6), 439-450.

McBain, J. M. (1932). Sorption by Chabasite. *Other Zeolites and Permeable Crystals, The Sorption of Gases and Vapours by Solids*, Rutledge & Sons, Ltd., London, 167-176.

Michailidou, E., Vavelidis, M., Papadopoulou, L., & Kantiranis, N. (2020). Mineralogical and Geochemical Study of the Zeolitized Volcaniclastic Rocks of Petrota region, Evros Prefecture, Northeastern Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 56(1), 17-38.

Mills, S. J., Hatert, F., Nickel, E. H., & Ferraris, G. (2009). The standardisation of mineral group hierarchies: application to recent nomenclature proposals. *European Journal of Mineralogy*, 21(5), 1073-1080.

Ming, D. W., & Mumpton, F. A. (1989). Zeolites in soils. *Minerals in soil environments*, 873-911.

Ming, D. W., & Boettinger, J. L. (2001). Zeolites in soil environments. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 45(1), 323-345.

Misaelides, P., Godelitsas, A., Haristos, D., Noli, F., Filippidis, A., & Sikolidis, C. (1993). Determination of heavy metal uptake by the sodium form of heulandite using radiochemical techniques. *Geologica Carpathica-Series Clays*, 44(2), 115-119.

Misaelides, P., & Godelitsas, A. (1995). Removal of heavy metals from aqueous solutions using pretreated natural zeolitic materials: the case of mercury (II). *Toxicological & Environmental Chemistry*, 51(1-4), 21-29.

Misaelides, P., Godelitsas, A., Filippidis, A., Charistos, D., & Anousis, I. (1995). Thorium and uranium uptake by natural zeolitic materials. *Science of the total environment*, 173, 237-246.

Morimoto, N. (1988). Nomenclature of pyroxenes. *Mineralogy and Petrology*, 39(1), 55-76.

Morimoto, N. (1989). Nomenclature of pyroxenes. *Mineralogical Journal*, 14(5), 198-221.

Mumpton, F. A. (1960). Clinoptilolite redefined. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 45(3-4), 351-369.

Murray, J., & Renard, A. F. (1891). Report on deep-sea deposits, based on the specimens collected during the voyage of HMS" Challenger" in the years 1872-76. *Chailenger Rep*, 3, 1-525.

Ni, Y., Hughes, J. M., & Mariano, A. N. (1995). Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. *American Mineralogist*, 80(1-2), 21-26.

Novak, G. A., & Gibbs, G. V. (1971). The crystal chemistry of the silicate garnets. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 56(5-6), 791-825.

Oliveira, L. C., Petkowicz, D. I., Smaniotto, A., & Pergher, S. B. (2004). Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water. *Water research*, 38(17), 3699-3704.

Ogihara, S. (1996). Diagenetic transformation of clinoptilolite to analcime in silicic tuffs of Hokkaido, Japan. *Mineralium Deposita*, 31(6), 548-553.

Pasero, M., Kampf, A. R., Ferraris, C., Pekov, I. V., Rakovan, J., & White, T. J. (2010). Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *European Journal of Mineralogy*, 22(2), 163-179.

Passaglia, E., & Vezzalini, G. (1985). Crystal chemistry of diagenetic zeolites in volcanoclastic deposits of Italy. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 90(2-3), 190-198.

Pearce, T. H. (1970). The analcite-bearing volcanic rocks of the Crowsnest Formation, Alberta. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 7(1), 46-66.

Pearce, T. H. (1993). Analcime phenocrysts in igneous rocks: Primary or secondary?—Discussion. *American Mineralogist*, 78(1-2), 225-229.

Perraki, T., & Orfanoudaki, A. (2004). Mineralogical study of zeolites from Pentalofos area, Thrace, Greece. *Applied Clay Science*, 25(1-2), 9-16.

Petrova, N., & Kirov, G. N. (1995). Zeolitization of glasses: a calorimetric study. *Thermochimica acta*, 269, 443-452.

- Peytcheva, I., Kostitsin, Y., Salnikova, E., von Quadt, A., Kamenov, B., & Klain, L. (1999). Alpine evolution of the magmatism in the West-Rhodopes: Rb–Sr and U–Pb isotope data. In *Journal of Conference Abstracts*, 4, 470.
- Pirsson, L. V. (1890). ART. XXX.--On Mordenite. *American Journal of Science (1880-1910)*, 40(237), 232.
- Prelević, D., Foley, S. F., Cvetković, V., & Romer, R. L. (2004). The analcime problem and its impact on the geochemistry of ultrapotassic rocks from Serbia.
- Putnis, C. V., Geisler, T., Schmid-Beurmann, P., Stephan, T., & Giampaolo, C. (2007). An experimental study of the replacement of leucite by analcime. *American Mineralogist*, 92(1), 19-26.
- Rabo, J. A., & Schoonover, M. W. (2001). Early discoveries in zeolite chemistry and catalysis at Union Carbide, and follow-up in industrial catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 222(1-2), 261-275.
- Rapp, R. P., & Watson, E. B. (1986). Monazite solubility and dissolution kinetics: implications for the thorium and light rare earth chemistry of felsic magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 94(3), 304-316.
- Rapprich, V. (2003). Analcimizovane leucity a Ti-flogopit Doupovských hor. *Zpravy o geologických výzkumech*, 2002, 180-181.
- Ray, N., Putnis, A., & Gillet, P. (1986). Polytypic relationship between clinozoisite and zoisite. *Bulletin de minéralogie*, 109(6), 667-685.
- Redkin, A. F., & Hemley, J. J. (2000). Experimental Cs and Sr sorption on analcime in rock-buffered systems at 250–300 C and Psat and the thermodynamic evaluation of mineral solubilities and phase relations. *European Journal of Mineralogy*, 12(5), 999-1014.
- Renaut, R. W. (1993). Zeolitic diagenesis of late Quaternary fluviolacustrine sediments and associated calcrete formation in the Lake Bogoria Basin, Kenya Rift Valley. *Sedimentology*, 40(2), 271-301.
- Ricou, L. E., Burg, J. P., Godfriaux, I., & Ivanov, Z. (1998). Rhodope and Vardar: the metamorphic and the olistostromic paired belts related to the Cretaceous subduction under Europe. *Geodinamica Acta*, 11(6), 285-309.

Rieder, M., Cavazzini, G., D'yakonov, Y. S., Frank-Kamenetskii, V. A., Gottardi, G., Guggenheim, S., ... & Robert, J. L. (1998). Nomenclature of the micas. *Clays and clay minerals*, 46(5), 586-595.

Rieder, M., Cavazzini, G., D'yakonov, Y. S., Frank-Kamenetskii, V. A., Gottardi, G., Guggenheim, S., ... & Sassi, F. P. (1999). Nomenclature of the micas. *Mineralogical Magazine*, 63(2), 267-296.

Roux, J., & Hamilton, D. L. (1976). Primary igneous analcite—an experimental study. *Journal of Petrology*, 17(2), 244-257.

Saha, P. (1959). Geochemical and X-ray investigation of natural and synthetic analcites. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 44(3-4), 300-313.

Seki, Y., Oki, Y., Matsuda, T., Mikami, K., & Okumura, K. (1969). Metamorphism in the Tanzawa mountains, Central Japan II. *The Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists*, 61(2), 50-75.

Seki, Y., & Oki, Y. (1969). Wairakite-analcime solid solutions from low-grade metamorphic rocks of the Tanzawa Mountains, Central Japan. *Mineralogical Journal*, 6(1-2), 36-45.

Seki, Y., Oki, Y., Onuki, H., & Odaka, S. (1971). Metamorphism and vein minerals of north Tanzawa mountains, central Japan. *The Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists*, 66(1), 1-21.

Schaller, W. T. (1923). Ptilolite and related zeolites. In proc. *Society (ET Wherry, ed)*. *Am. Mineral*, 8, 93-94.

Schaller, W. T. (1932). The mordenite-ptilolite group; clinoptilolite, a new species. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 17(4), 128-134.

Schmidt, M. W., & Poli, S. (2004). Magmatic epidote. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 56(1), 399-430.

Stamatakis, M. G., Hall, A., & Hein, J. R. (1996). The zeolite deposits of Greece. *Mineralium Deposita*, 31(6), 473-481.

Stamatakis, M. G., Hall, A., Lutat, U., & Walsh, J. N. (1998). Mineralogy, origin and commercial value of the zeolite-rich tuffs in the Petrota-Pentalofos area, Evros county, Greece. *Estudios Geologicos*, 54, 3-16.

Steiner, A. (1953). Hydrothermal rock alteration at Wairakei, New Zealand. *Economic geology*, 48(1), 1-13.

Stonecipher, S. A. (1978). Chemistry of deep-sea phillipsite, clinoptilolite, and host sediments. In *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*. L.B. Sand, F.A. Mumpton, (eds) Pergamon Press, Elmsford, New York, 221-234.

Studd, F. E. (1958). The Wairakei hydrothermal field under exploitation. *New Zealand journal of geology and geophysics*, 1(4), 703-723.

Surdam, R. C., & Eugster, H. P. (1976). Mineral reactions in the sedimentary deposits of the Lake Magadi region, Kenya. *Geological Society of America Bulletin*, 87(12), 1739-1752.

Surdam, R. C. (1977). Zeolites in closed hydrologic systems. *Mineral. Soc. Amer. Short Course Notes*, 4, 65-91.

Szostak, R. (1989). *Molecular sieves*. New York: Van Nostrand Reinhold.

Tappert, M. C., Rivard, B., Giles, D., Tappert, R., & Mauger, A. (2013). The mineral chemistry, near-infrared, and mid-infrared reflectance spectroscopy of phengite from the Olympic Dam IOCG deposit, South Australia. *Ore Geology Reviews*, 53, 26-38.

Tischendorf, G., Forster, H. J., Gottesmann, B., & Rieder, M. (2007). True and brittle micas: composition and solid-solution series. *Mineralogical Magazine*, 71(3), 285-320.

Tómasson, J., & Kristmannsdóttir, H. (1972). High temperature alteration minerals and thermal brines, Reykjanes, Iceland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 36(2), 123-134.

Tserveni-Gousi, A. S., Yannakopoulos, A. L., Katsaounis, N. K., Filippidis, A., & Kassoli-Fournaraki, A. (1997). Some interior egg characteristics as influenced by addition of Greek clinoptilolitic rock material in the hen diet. *Archiv fur Geflu-gelkunde*, 61, 291-296.

- Tsirambides, A., Kassoli-Fournaraki, A., Filippidis, A., & Soldatos, K. (1989). Preliminary results on clinoptilolite-containing volcanoclastic sediments from Metaxades, NE Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 23(2), 451-460.
- Tsirambides, A., Filippidis, A., & Kassoli-Fournaraki, A. (1993). Zeolitic alteration of Eocene volcanoclastic sediments at Metaxades, Thrace, Greece. *Applied Clay Science*, 7(6), 509-526.
- Tsolis-Katagas, P., & Katagas, C. (1990). Zeolitic diagenesis of Oligocene pyroclastic rocks of the Metaxades area, Thrace, Greece. *Mineralogical Magazine*, 54(374), 95-103.
- Tzamos, E., Kantiranis, N., Papastergios, G., Vogiatzis, D., Filippidis, A., & Sikalidis, C. (2011). Ammonium exchange capacity of the Xerovouni zeolitic tuffs, Avdella area, Evros Prefecture, Greece. *Clay Minerals*, 46(2), 179-187.
- Ulmanu, M. (2012). Mineralogy of natural zeolites. *Handbook of natural zeolites*, 52-69.
- Utada, M. (1988). Occurrence and genesis of hydrothermal zeolites and related minerals from the Kuroko-type mineralization areas in Japan. *Occurrence, Properties and utilization of natural zeolites*.
- Utada, M. (2001). Zeolites in hydrothermally altered rocks. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 45(1), 305-322.
- Vavelidis, M., Zaimis, S., & Melfos, V. (2012). The "Stone Museum" in Petrota of Evros (NE Greece): An exhibition of rock specimens related to the local geology and the ancient quarrying activity. *International Multidisciplinary Scientific Geo-Conference: SGEM*, 1, 341.
- Wilkinson, J. F. G. (1965). Some feldspars, nephelines and analcimes from the Square Top Intrusion, Nundle, NSW. *Journal of Petrology*, 6(3), 420-444.
- Wilkinson, J. F. G. (1968). Analcimes from some potassic igneous rocks and aspects of analcime-rich igneous assemblages. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 18(3), 252-269.
- Wilkinson, J. F. G. (1977). Analcime phenocrysts in a vitrophyric analcimate—primary or secondary?. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 64(1), 1-9.

Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q., & Chen, J. (2009). *Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure*. John Wiley & Sons.

Yannakopoulos, A., Tserveni-Gousi, A., Kassoli-Fournaraki, A., Tsirambides, A., Michailidis, K., Filippidis, A., & Lutat, U. (2000). Effects of dietary clinoptilolite-rich tuff on the performance of growing-finishing pigs. *Natural Zeolites for the Third Millennium, Napoli, De Frede*, 471-481.

Yanev, Y., & Ivanova, R. (2010). Mineral chemistry of the collision-related acid Paleogene volcanic rocks of the Eastern Rhodopes, Bulgaria. *Geochemistry, Mineralogy and Petrology*, 48, 39-65.

Young, D. A. (2018). *Mind over magma: the story of igneous petrology*. Princeton University Press.

Zagorchev, I. S. (1998). Pre-Priabonian Palaeogene formations in southwestern Bulgaria and northern Greece: stratigraphy and tectonic implications. *Geological Magazine*, 135(1), 101-119.

Zhao, D., Cleare, K., Oliver, C., Ingram, C., Cook, D., Szostak, R., & Kevan, L. (1998). Characteristics of the synthetic heulandite-clinoptilolite family of zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 21(4-6), 371-379.

Zhu, X. K., & O'Nions, R. K. (1999). Monazite chemical composition: some implications for monazite geochronology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 137(4), 351-363.

Zotov, N., Dimitrov, V., & Yanev, Y. (1989). X-ray radial distribution function analysis of acid volcanic glasses from the Eastern Rhodopes, Bulgaria. *Physics and Chemistry of Minerals*, 16(8), 774-782.

Ελληνική Βιβλιογραφία

Βαβελίδης, Μ., Μέλφος, Β., Κιουρτζόγλου, Ε., & Τσατσοπούλου, Π. (2003). Λατομική δραστηριότητα στην περιοχή Μεσημβρίας-Ζώνης Έβρου κατά την αρχαιότητα. Το Αρχαιολογικό Έργο στη Μακεδονία και Θράκη (ΑΕΜΘ), 15, 33-45.

Βαβελίδης Μ., Χοτζίδης Α., και Μέλφος Β. (2007). Τα Λατομεία και τα Μνημεία του Βόρειου Έβρου: Παράγοντες οικονομικής ανάπτυξης από την αρχαιότητα έως τη σύγχρονη εποχή, *Ημερίδα: Δυνατότητες Ανάπτυξης στο Βόρειο Έβρο, Πετρωτά, Πρακτ.*, 38-53.

Μέλφος, Β., Στρατούλη, Γ., Βαβελίδης, Μ., & Ευστρατίου, Ν. (2001). Προέλευση και η διακίνηση των πρώτων υλών για την κατασκευή των λειασμένων λίθινων εργαλείων από το νεολιθικό οικισμό Μάκρης Έβρου. Αρχαιομετρικές μελέτες για την Ελληνική Προϊστορία και Αρχαιότητα. Επιστ. Επιμέλ.: Μπασιάκος Ι., Αλούπη Ε., Φακορέλλης Γ. ΕΑΕ & ΚΜΑΜ, Αθήνα, 763-778.

Μέλφος, Β., & Βαβελίδης, Μ. (2000). Η κατεργασία του λίθου και η λατομική δραστηριότητα κατά την αρχαιότητα: ίχνη λατόμευσης στη Μαρώνεια του Νομού Ροδόπης, *Θεσσαλονικέων Πόλις*, 2, 63-76.

Τσιραμπίδης, Α., & Φιλипπίδης, Α. (2013). Ορυκτοί Πόροι Ελλάδος: Αποθέματα και Αξία. *Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης*, 46.

Φιλипπίδης, Α., Κασώλη-Φουρναράκη, Α., Χαριστός, Δ., & Τσιραμπίδης, Α. (1997). Οι Ελληνικοί ζεόλιθοι ως μέσο απομάκρυνσης από το νερό ιχνοστοιχείων και ρύθμισης του pH. 4ο Υδρογεωλογικό Συνέδριο. *Πρακτ. 4ου Υδρογεωλ. Συν., Θεσσαλονίκη*, 539-546.

Φιλипπίδης, Α. Α., & Καντηράνης, Ν. (2005). Βιομηχανικές, αγροτικές, κτηνοτροφικές και περιβαλλοντικές χρήσεις των φυσικών ζεόλιθων της Θράκης. *Δελτίον της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας*, 37, 90-101.

Φιλипπίδης, Α. (2007). Ζεόλιθοι Δήμου Τριγώνου του Νομού Έβρου στη βιομηχανική, αγροτική, κτηνοτροφική και περιβαλλοντική τεχνολογία. *Ημερίδα: Δυνατότητες Ανάπτυξης στο Βόρειο Έβρο, Πετρωτά, Πρακτ.*, 89-107.

Φιλипπίδης, Α. (2009). Διαχείριση αστικών λυμάτων και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων με Ελληνικό φυσικό ζεόλιθο. *Άρθρο ανασκόπησης. Συν. Ολοκληρωμένη διαχείριση υδατικών πόρων*, Βόλος, 2, 829-836.

Φιλипπίδης, Α. (2010). Περιβαλλοντικές, γεωργικές, κτηνοτροφικές και βιομηχανικές εφαρμογές του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου. *Ηιών*, 7, 14-16.

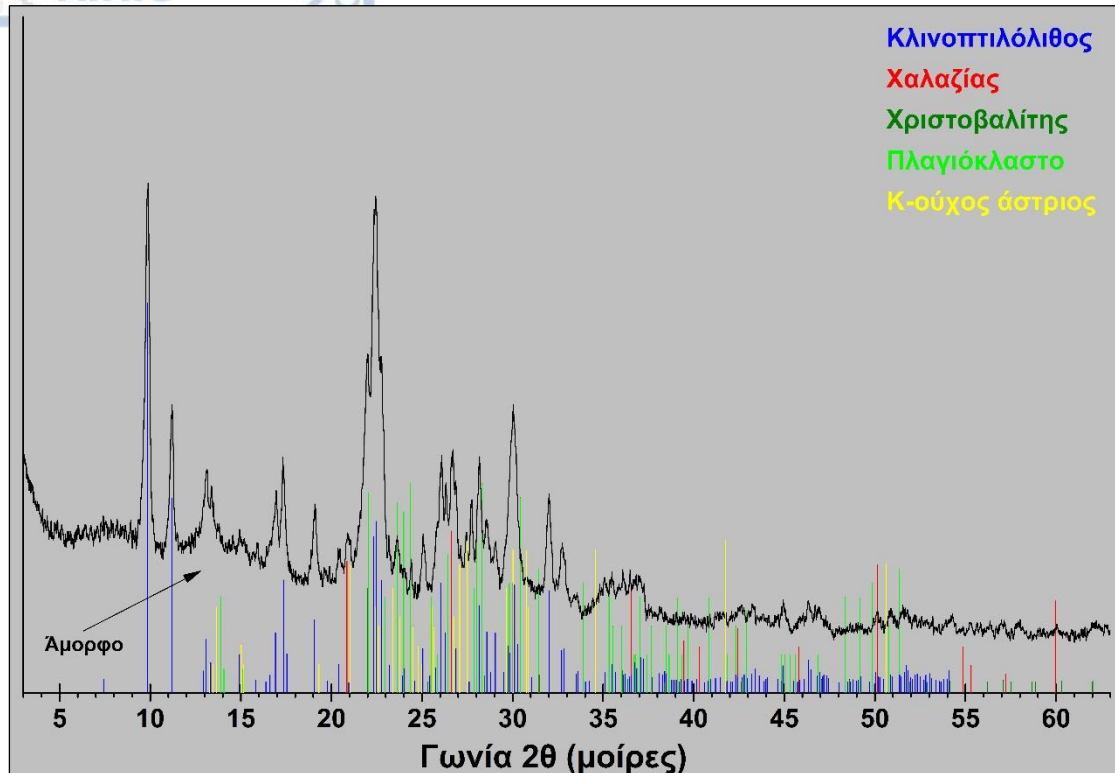
Φιλιππίδης, Α. Α., & Τσιραμπίδης, Α. (2012). Ποιοτικά χαρακτηριστικά των ελληνικών ζεόλιθων, περιβαλλοντικές, βιομηχανικές, αγροτικές και υδατικές χρήσεις του Ελληνικού φυσικού ζεόλιθου: ανασκόπηση. *Επιστημονική Επετηρίδα του Τμήματος Γεωλογίας (ΑΠΘ)*, 101, 125.

Φιλιππίδης, Α. Α. (2015α). Ποιοτικά χαρακτηριστικά και πολυάριθμες εφαρμογές των πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικών τόφων τύπου-HEU. *Επιστημονική Επετηρίδα του Τμήματος Γεωλογίας (ΑΠΘ)*, 103, 73-76.

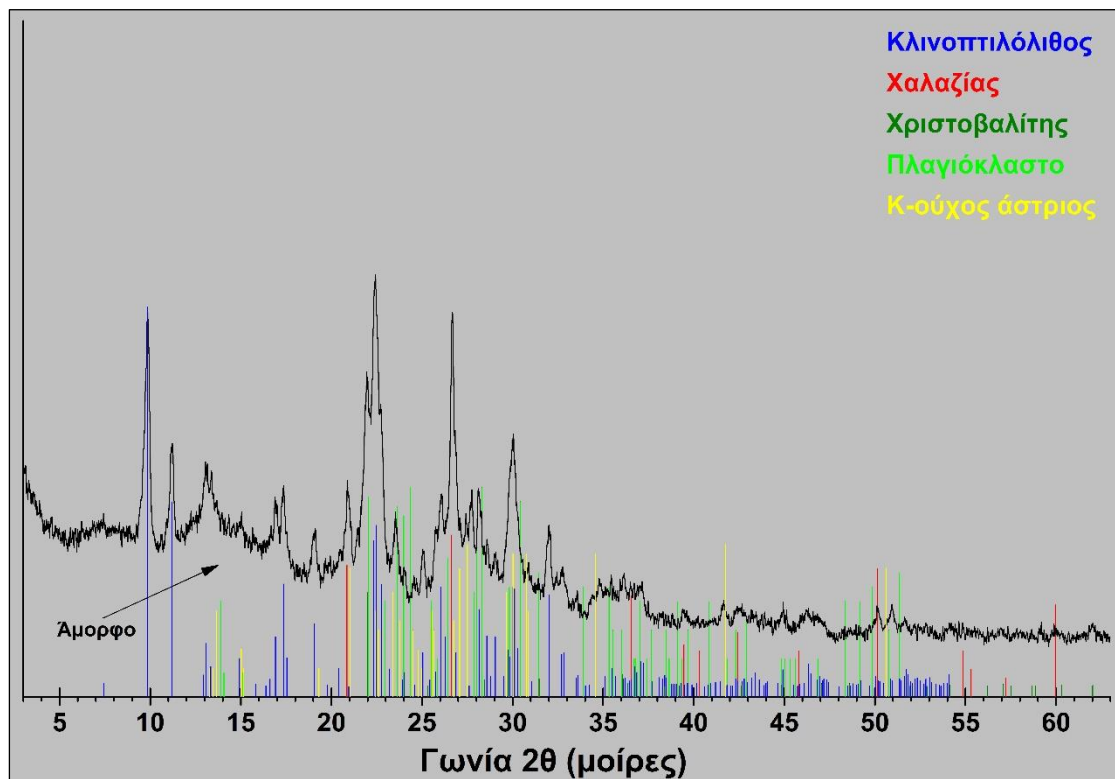
Φιλιππίδης, Α. Α. (2015β). Η χρήση ζεολιθικών τόφων Μεταξάδων-Αβδέλλας ως δομικοί λίθοι στη βιομηχανία κατασκευών. *Επιστημονική Επετηρίδα του Τμήματος Γεωλογίας (ΑΠΘ)*, 103, 77-80.

Φιλιππίδης, Α. Α. (2016). Δέσμευση και καθήλωση νιτρικών (NO_3^-) με τη χρήση του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου (ΕΛΦΥΖΕ). *Επιστημονική Επετηρίδα του Τμήματος Γεωλογίας (ΑΠΘ)*, 105, 81-87.

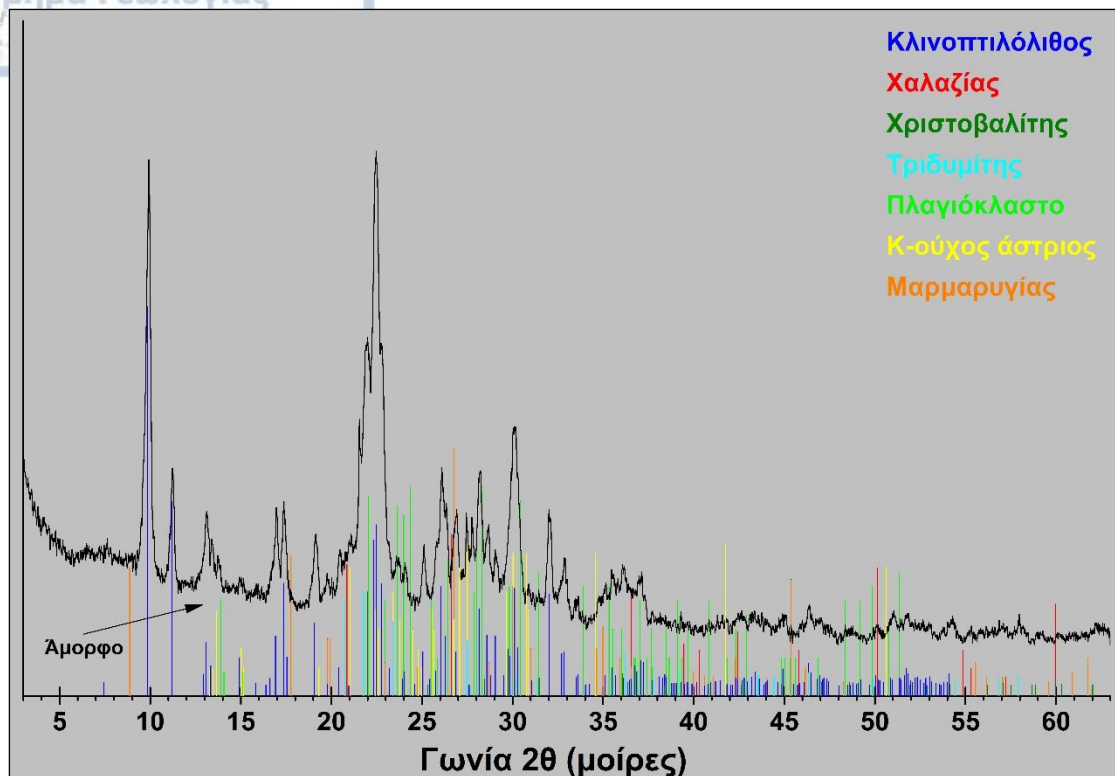
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



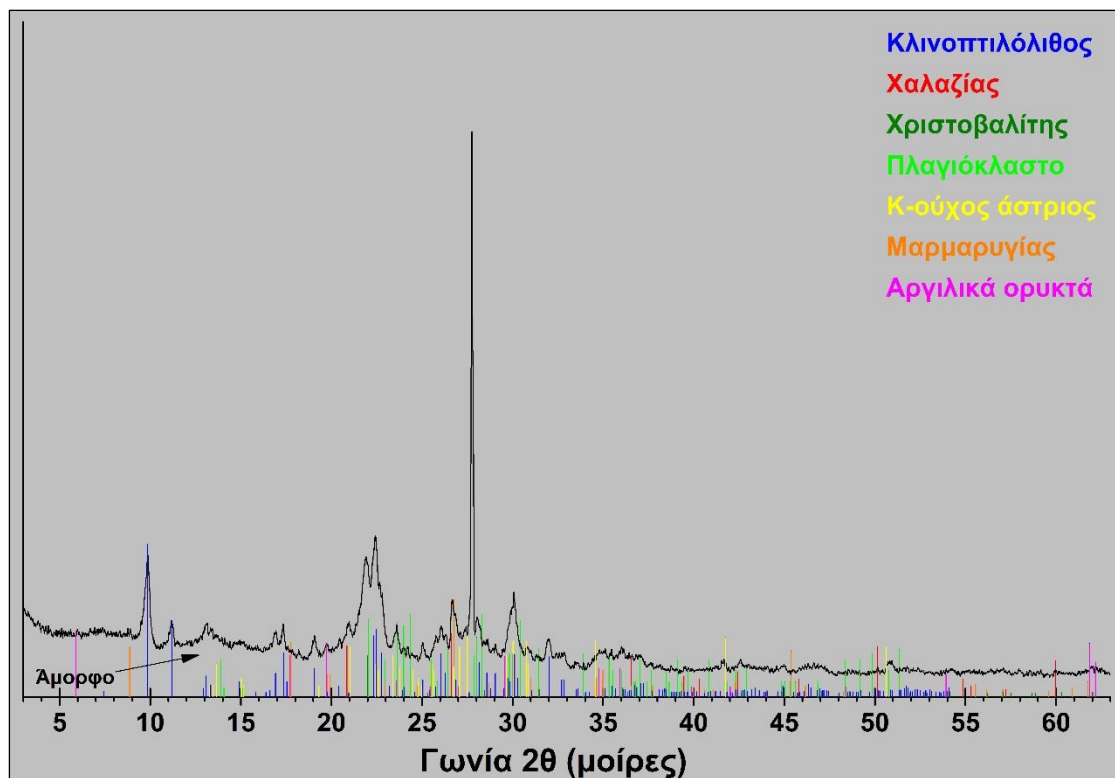
Διάγραμμα 1. Περιθλασιόγραμμα δείγματος EVR02 από τη θέση Παλαιοκκλήσι



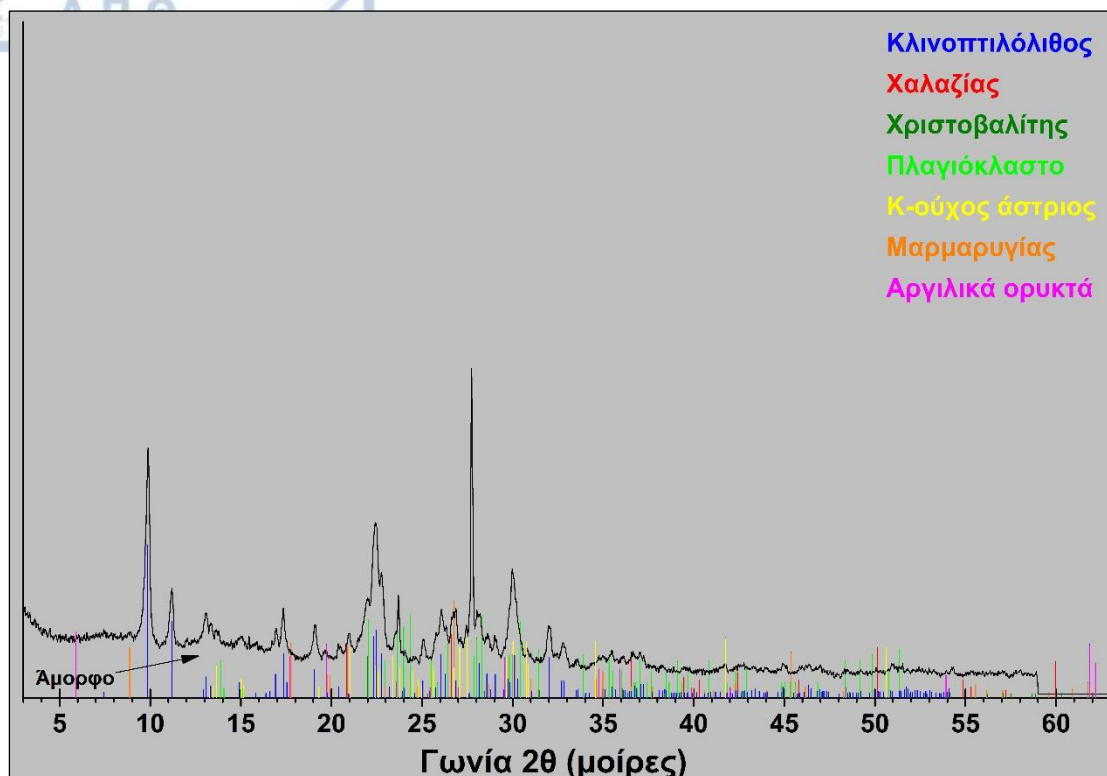
Διάγραμμα 2. Περιθλασιόγραμμα δείγματος EVR10 από τη θέση Παλαιοκκλήσι.



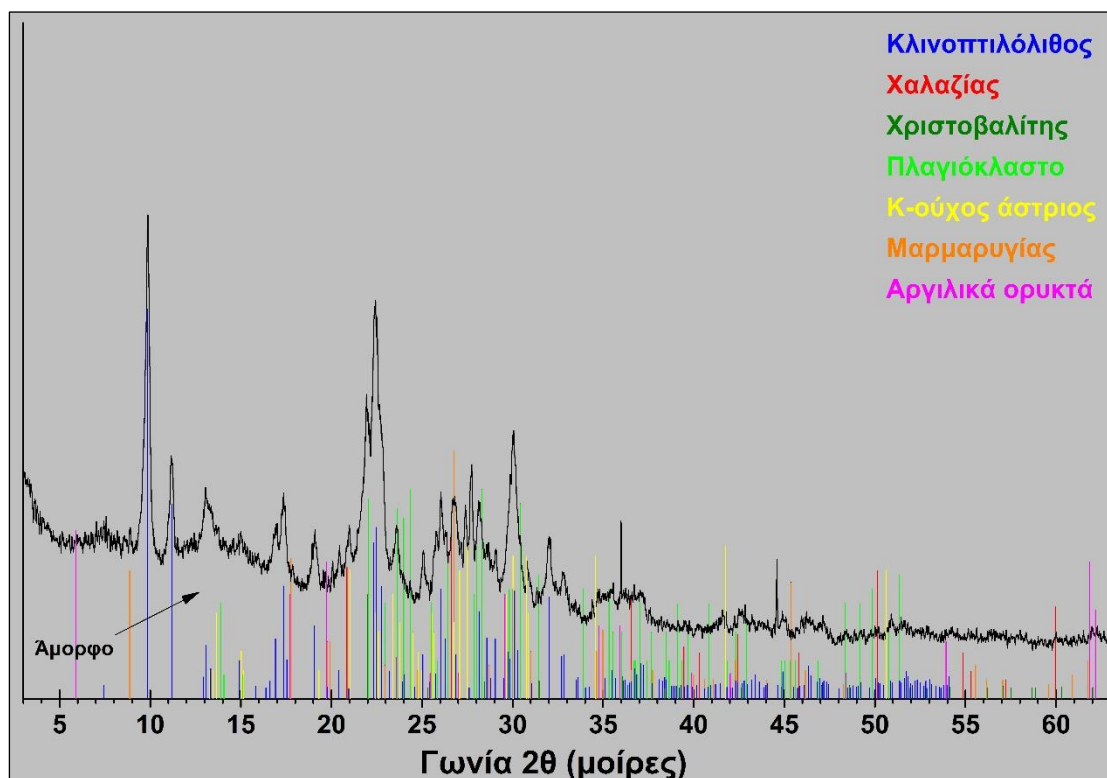
Διάγραμμα 3. Περιθλασιόγραμμα δείγματος EVR19 από τη θέση Παλιά Λατομεία.



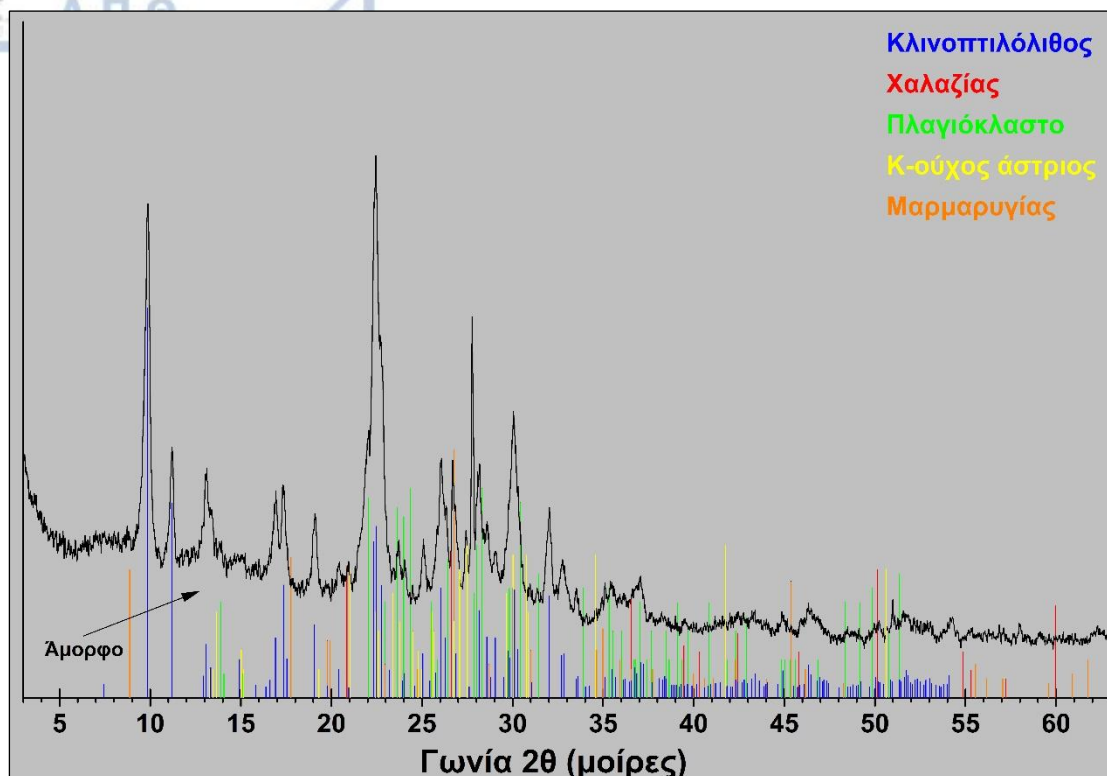
Διάγραμμα 4. Περιθλασιόγραμμα δείγματος EVR22 από τη θέση Παλιά Λατομεία.



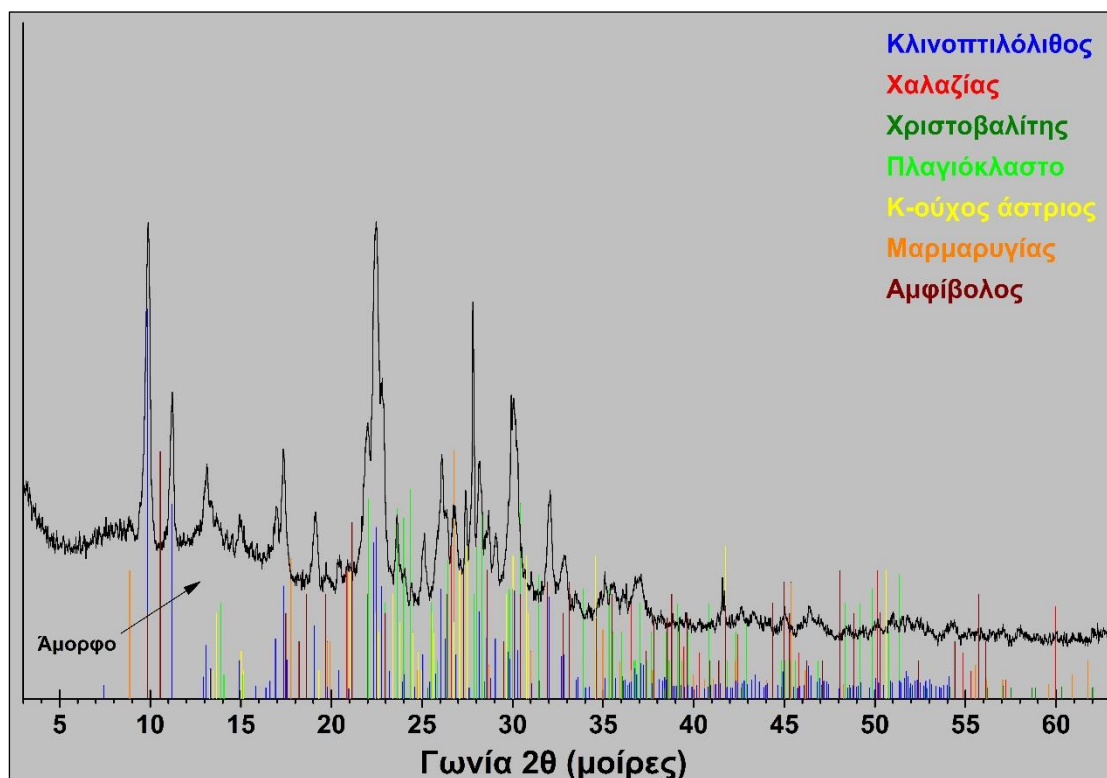
Διάγραμμα 5. Περιθλασιόγραμμα δείγματος EVR32 από τη θέση Σκαφίδα.



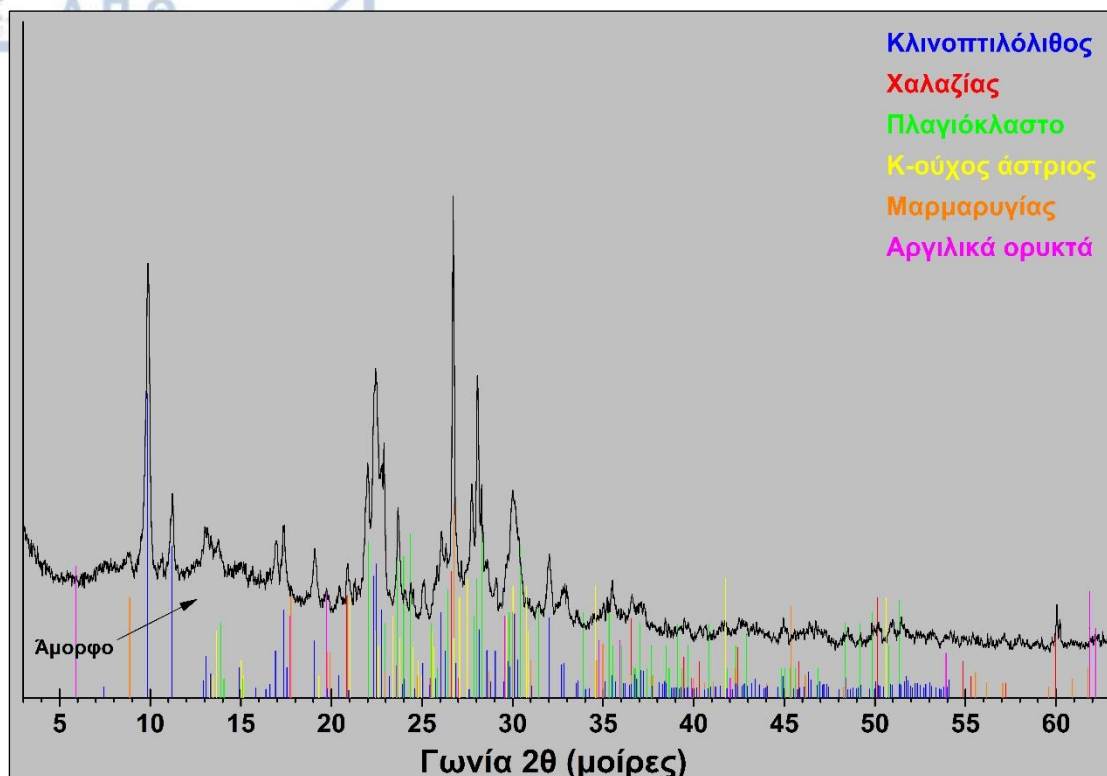
Διάγραμμα 6. Περιθλασιόγραμμα δείγματος EVR37 από τη θέση Σκαφίδα.



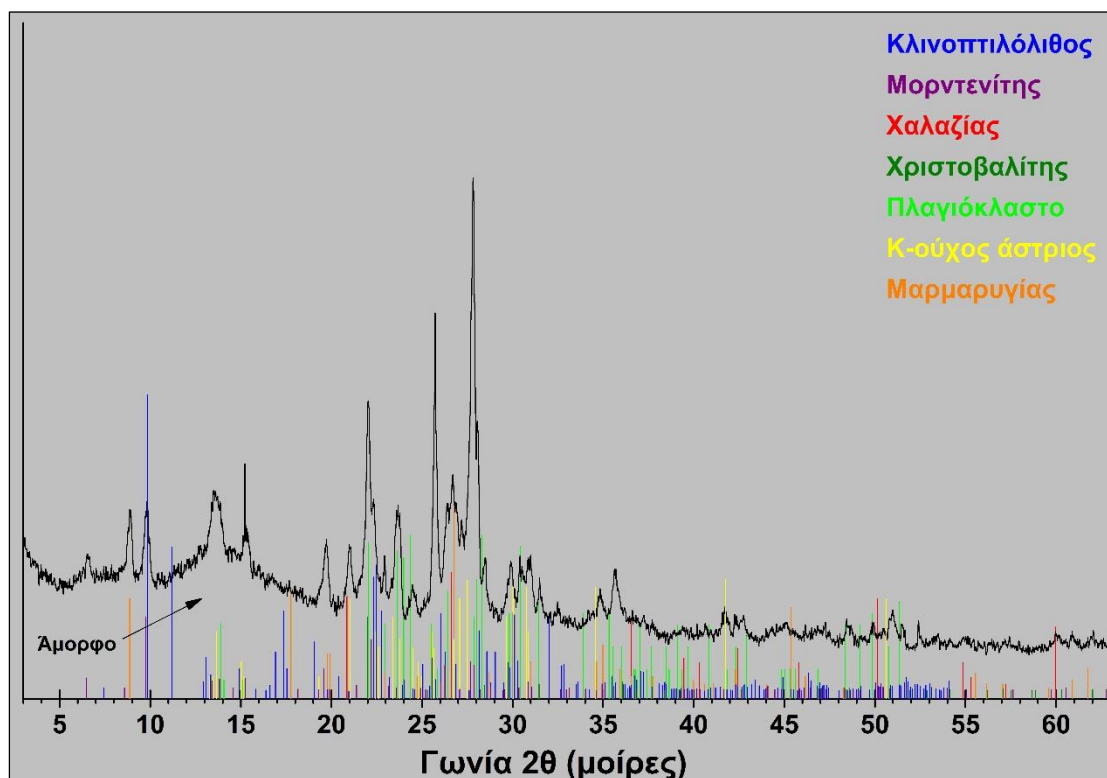
Διάγραμμα 7. Περιθλασιόγραμμα δείγματος EVR48 από τη θέση Σκαφίδα.



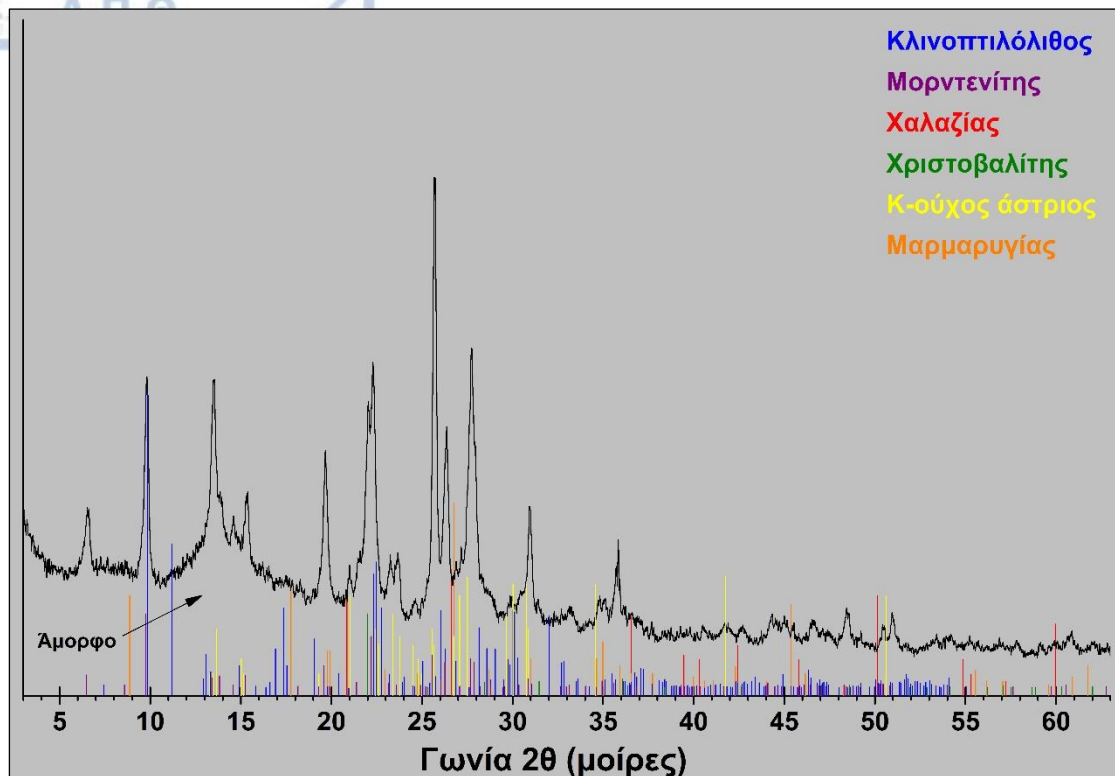
Διάγραμμα 8. Περιθλασιόγραμμα δείγματος EVR63 από τη θέση Μαύρη Πέτρα.



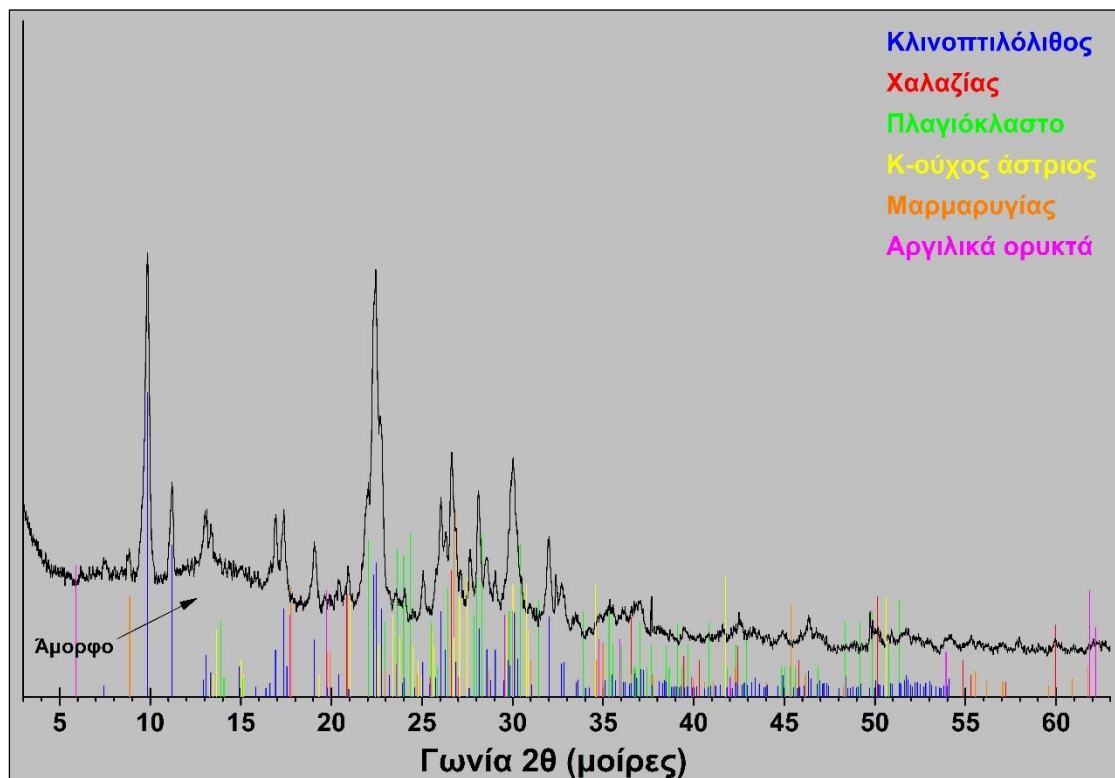
Διάγραμμα 9. Περιθλασιόγραμμα δείγματος EVR64 από τη θέση Μαύρη Πέτρα.



Διάγραμμα 10. Περιθλασιόγραμμα δείγματος EVR71 από τη θέση Σύνορα Ι.



Διάγραμμα 11. Περιθλασιόγραμμα δείγματος EVR74 από τη θέση Αλαχόπετρα.



Διάγραμμα 12. Περιθλασιόγραμμα δείγματος EVR76 από τη θέση Σύνορα II.