ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ



ΜΥΤΙΓΛΑΚΗ Ι. ΧΡΙΣΤΙΝΑ MSc Γεωλόγος

ΓΕΝΕΣΗ ΤΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΠΑΛΥΓΚΟΡΣΚΙΤΗ – ΣΜΕΚΤΙΤΗ ΣΤΗΝ ΕΥΡΥΤΕΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΓΡΕΒΕΝΩΝ ΚΟΖΑΝΗΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Η υλοποίηση της διδακτορικής διατριβής συγχρηματοδοτήθηκε από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση», 2014-2020, στο πλαίσιο της Πράξης «Ενίσχυση του ανθρώπινου δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας- Υποδράση 2: Πρόγραμμα χορήγησης υποτροφιών ΙΚΥ σε υποψηφίους διδάκτορες των ΑΕΙ της Ελλάδας



Επιχειρησιακό Πρόγραμμα Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2023

ARISTOTLE UNIVERSITY OF THESSALONIKI FACULTY OF SCIENCES SCHOOL OF GEOLOGY

MYTIGLAKI I. CHRISTINA MSc Geologist

GENESIS OF THE PALYGORSKITE-SMECTITE DEPOSITS IN THE WIDER AREA OF GREVENA-KOZANI

DISSERTATION THESIS

The implementation of the doctoral thesis was co-financed by Greece and the European Union (European Social Fund) through the Operational Program "Human Resource Development, Education and Lifelong Learning", 2014-2020, within the framework of the Action "Strengthening human resources through the implementation of doctoral research - Sub-action 2: IKY grant program for doctoral candidates of Greek universities.



Επιχειρησιακό Πρόγραμμα Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδος και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



THESSALONIKI 2023

Μυτιγλάκη Ι. Χριστίνα Msc Γεωλόγος

ΓΕΝΕΣΗ ΤΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΠΑΛΥΓΚΟΡΣΚΙΤΗ – ΣΜΕΚΤΙΤΗ ΣΤΗΝ ΕΥΡΥΤΕΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΓΡΕΒΕΝΩΝ ΚΟΖΑΝΗΣ

Εκπονήθηκε στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ. Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ. τον Οκτώβριο του 2023

Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 25/10/2023 Αριθμός Παραρτήματος Επιστημονικής Επετηρίδας Τμήματος Γεωλογίας Ν°:238

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Καντηράνης Νικόλαος, Καθηγητής Α.Π.Θ., Επιβλέπων Φιλιππίδης Ανέστης. Ομ. Καθηγητής Α.Π.Θ., Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής Παπαδοπούλου Λαμπρινή, Καθηγήτρια Α.Π.Θ., Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Εξεταστική Επιτροπή

Καθηγητής Καντηράνης Νικόλαος Ομ. Καθηγητής Φιλιππίδης Ανέστης Καθηγήτρια Παπαδοπούλου Λαμπρινή Καθηγητής Μέλφος Βασίλειος Καθηγητής Παπούλης Δημήτριος Επικ. Καθηγήτρια Κατή Μαριάννα Ερευνήτρια Α' Ντότσικα Ελισσάβετ © Μυτιγλάκη Ι. Χριστίνα, MSc Γεωλόγος, 2023
 Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.
 ΓΕΝΕΣΗ ΤΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΠΑΛΥΓΚΟΡΣΚΙΤΗ – ΣΜΕΚΤΙΤΗ ΣΤΗΝ
 ΕΥΡΥΤΕΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΓΡΕΒΕΝΩΝ ΚΟΖΑΝΗΣ – Διδακτορική Διατριβή
 © Mytiglaki I. Christina, MSc Geologist, 2023
 All rights reserved.
 GENESIS OF THE PALYGORSKITE-SMECTITE DEPOSITS IN THE WIDER
 AREA OF GREVENA-KOZANI – Ph.D. Thesis

Citation:

Μυτιγλάκη Χ., 2023. – Γένεση των κοιτασμάτων Παλυγκορσκίτη – Σμεκτίτη στην ευρύτερη περιοχή Γρεβενών Κοζάνης. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Αριθμός Παραρτήματος Επιστημονικής Επετηρίδας Τμ. Γεωλογίας Νο 238, 426 σελ.

Mytiglaki C., 2023. – Genesis Of The Palygorskite-Smectite Deposits In The Wider Area Of Grevena-Kozani. Ph.D. Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, Annex Number of Scientific Annals of the School of Geology No 238, 426 pp.

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

Στην οικογένεια μου

Πίνακας Περιεχομένων

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΣΑΓΩΓΗ	
1.1. Γενικά για τις αργίλους	1
1.2. Αυθιγένεση-Αυθιγενή ορυκτά	2
 Διαγένεση 	3
1.4. Τα σιδηρομαγνησιούχα ορυκτά	3
1.4.1. Γένεση σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών	4
1.4.2. Γεωχημικοί τρόποι σχηματισμού των μαγνησιούχων αργί ορυκτών	λικών 5
1.5. Παλυγκορσκίτης ή Ατταπουλγίτης	7
1.6. Σμεκτίτες	12
1.7. Ιδιότητες και χρήσεις των αργιλικών ορυκτών	15
1.7.1. Παλυγκορσκίτης	15
1.7.2. Σμεκτίτης	17
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΓΕΩΛΟΓΙΑ	19
2.1. Γεωλογία της περιοχής	19
2.2. Τεκτονική στην ευρύτερη περιοχή του Βούρινου	27
2.3. Λεκάνη ενδιαφέροντος	28
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ	31
3.1. Δειγματοληψία	31
3.1.1. Πετρώματα Υποβάθρου	33
3.1.2. Πευκάκι	33
3.1.3. Πυλωροί	35
3.1.4. Χαραμή	
3.2. Προετοιμασία δειγμάτων-ξήρανση	36
3.3. Κοκκομετρική ανάλυση	37
3.4. Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD)	
3.5. Χημικές αναλύσεις	46
3.6. Ібото ла оξυγόνου (δ^{18} О) каι άνθρακα (δ^{13} С)	48
3.7. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM-Field Emission)	49
3.8. Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)	52
3.9. Φασματοσκοπία υπέρυθρου φάσματος (ATR-FTIR)	54
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	57
4.1. Κοκκομετρική ανάλυση	57

4.1.1.	Πευκάκι	57
4.1.2.	Πυλωροί	66
4.1.3.	Χαραμή	70
4.2. Opt	οκτολογική ανάλυση	81
4.2.1.	Πετρώματα υποβάθρου	81
4.2.2.	Ιζήματα – ολικό δείγμα	89
4.2.3.	Ορυκτολογική ανάλυση αργιλικού κλάσματος (<2μm)	98
4.3. Απο	οτελέσματα χημικών αναλύσεων	110
4.3.1.	Δείγματα υποβάθρου	110
4.3.2.	Χημική ανάλυση ολικών δειγμάτων αργίλων	114
4.3.3.	Χημική ανάλυση αργιλικού κλάσματος (<2μm)	193
4.3.4. ατ	Στατιστική ανάλυση ορυκτολογικών και χημικών τοτελεσμάτων	255
4.4. Αποτ	ελέσματα ισοτόπων δ ¹³ C και δ ¹⁸ O	275
4.5 Αποτε ορυ	ελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης: Μορφο κτοχημεία (FE-SEM)	λογία και 279
4.5.1.	Σμεκτίτης	
4.5.2.	Παλυγκορσκίτης	293
4.6. Hλa	εκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (ΤΕΜ)	299
4.7. Φαα	σματοσκοπία υπέρυθρου φάσματος (ATR-FTIR)	301
5. ΚΕΦΑΛΑ	ΙΟ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	307
5.1. Συν	θήκες γένεσης Σμεκτίτη-Παλυγκορσκίτη	307
5.2. Συν Βεν	θήκες σχηματισμού Σμεκτίτη – Παλυγκορσκίτη στη λε ντζίων	κάνη των 308
6. ΣΥΜΠΕΡΑ	ΑΣΜΑΤΑ	
7. ΕΛΛΗΝΙΚ	Н ПЕРІЛНҰН	315
8. ΑΓΓΛΙΚΗ	ПЕРІЛНҰН	317
9. ΒΙΒΛΙΟΓΙ	ΆΦΙΑ	319
10. ПАРАРТІ	НМА	349
Πευκάκι		351
Πυλωροί		
Χαραμή		401

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στα χρονικά της ανθρώπινης ιστορίας και δραστηριότητας, εντοπίζεται ένα απλό υλικό το οποίο όμως έχει διαμορφώσει πολιτισμούς, έχει μαρτυρήσει την άνοδο και την πτώση αυτοκρατοριών ενώ συνεχίζει στη σύγχρονη κοινωνία να κατέχει βαθιά σημασία κινούμενο προς ένα υποσχόμενο μέλλον. Αυτό το υλικό έχει διάφορες ονομασίες ανάλογα με τη τοποθεσία, τη χρήση και τους ανθρώπους που το χρησιμοποιούν. Απλοϊκά είναι γνωστό ως πηλός, ενώ στη βιομηχανία και τον ακαδημαϊκό κόσμο χρησιμοποιούνται οι όροι «άργιλοι» και «αργιλικά ορυκτά». Παρουσιάζει ποικίλες μορφές και εντοπίζεται σε διάφορα και διαφορετικά περιβάλλοντα. Το σίγουρο είναι, ανεξάρτητα με το ποιο όνομα ή μορφή χρησιμοποιείται, ότι έχει διαδραματίσει ένα αδιάλυτο ρόλο στην εξέλιζη της ανθρωπότητας.

Από τα πρώιμα ίχνη της ανθρώπινης ύπαρξης, ο πηλός ήταν ήδη ένας αναντικατάστατος πόρος. Οι προϊστορικές κοινότητες, αναγνώριζαν την πολυμορφία και τη χρησιμότητα αυτού του πλούσιου υλικού της γης. Από τις πρώτες χρήσεις ήταν η κατασκευή εργαλείων, σκευών, διάφορων κεραμικών αλλά και ως δομικό υλικό για τα πρώιμα καταφύγια των ανθρώπων. Παράλληλα, χρησιμοποιούνταν από τους προϊστορικούς ανθρώπους, για να εκφράσουν τη δημιουργικότητα τους αλλά και τη λατρεία τους προς τις πρώιμες θεότητες τους, φανερώνοντας μας σήμερα με αυτό το τρόπο, την ευφυΐα και τον πολιτισμό που είχαν ξεκινήσει να αναπτύσσουν.

Με το πέρασμα των χρόνων, καθώς οι πολιτισμοί άνθιζαν και οι κοινωνίες εξελίσσονταν, οι χρήσεις των αργίλων εξελίσσονταν παράλληλα με αυτούς, αναλαμβάνοντας όλο και πιο σημαντικούς ρόλους. Οι αρχαίοι Σουμέριοι και Αιγύπτιοι δημιούργησαν εκπληκτικά κεραμικά που χρησίμευαν τόσο για χρηστικούς όσο και για αισθητικούς σκοπούς, ενσωματώνοντας την ουσία του πολιτισμού τους στις δημιουργίες τους. Ο επιβλητικός στρατός από τερακότα ή «πήλινος στρατός» στη Κίνα, αποτελεί μαρτυρία εξαιρετικής τεχνοτροπίας.

Εκτός όμως από τη χρήση των αργίλων στις διάφορες εκφάνσεις της τέχνης, έχουν ανακαλυφθεί στοιχεία που υποδηλώνουν τη χρήση τους στη παραδοσιακή ιατρική μέχρι στις τεχνικές καθαρισμού νερού, από κατασκευαστικά υλικά μέχρι τα δοχεία αποθήκευσης για τη διατήρηση τροφίμων. Γίνεται αντιληπτό πως η σημασία των αργίλων στη ζωή των προγόνων μας δεν μπορεί να υποτιμηθεί.

Καθώς βρισκόμαστε στο παρόν, οι άργιλοι συνεχίζουν να αποτελούν θεμέλιο της σύγχρονης κοινωνίας. Οι βιομηχανίες έχουν αζιοποιήσει τη δυναμική τους, αναδεικνύοντας τους ως έναν από τους βασικούς παράγοντες προόδου και καινοτομίας. Χρησιμοποιούνται σε πλήθος εφαρμογών όπως ο κατασκευαστικός τομέας, τα κεραμικά υλικά, η χαρτοποιία, στη βιομηχανία πετρελαίου και αερίου, στην ιατρική τη φαρμακολογία και τη κοσμητολογία, αλλά και στο περιβάλλον. Επιπλέον, η παραγωγή κεραμικών για ηλεκτρονικά εξαρτήματα, προηγμένες σύνθετες ύλες και νανοτεχνολογία αποτυπώνει την προσαρμοστικότητα του πηλού στις σύγχρονες απαιτήσεις.

Καθώς βρισκόμαστε στο χείλος μιας αβέβαιης μελλοντικής εποχής, ο ρόλος των αργιλικών ορυκτών υπερτερεί ακόμα περισσότερο. Με την αναζήτηση φιλικών προς το περιβάλλον ορυκτών πρώτων υλών, η φιλικότητα των αργίλων προς το περιβάλλον έχει κερδίσει προσοχή. Η βιώσιμη φύση και η δυνατότητα ανακύκλωσής του, τον καθιστούν μια ελκυστική εναλλακτική λύση σε παραδοσιακά υλικά, προσφέροντας ελπίδα για ένα πιο υπεύθυνο και πιο πράσινο μέλλον.

Ως απόρροια όλων αυτών των λειτουργιών και ιδιοτήτων των αργίλων η συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή καλείται να απαντήσει σε μία σειρά ερευνητικών ερωτημάτων, τα οποία αφορούν τον τρόπο σχηματισμού αργιλικών ορυκτών στον Ελληνικό χώρο και συγκεκριμένα στον σμεκτίτη και παλυγκορσκίτη της Δυτικής Μακεδονίας. Η κατανόηση του μηχανισμού γένεσής τους και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους οδηγεί στην όσο το δυνατόν πληρέστερη αξιοποίηση τους.

Τα ερωτήματα που καλείται να απαντήσει η παρούσα διδακτορική διατριβή είναι: (α) Ποιες είναι οι συνθήκες ιζηματογένεσης, συμπεριλαμβανομένου της διαγένεσης, που έδωσαν γένεση στα συγκεκριμένα κοιτάσματα, (β) Κάτω από ποιο παλαιοπεριβάλλον (παλαιογεωγραφία/παλαιοκλιματολογία) έγινε η απόθεση των αρχικών κλαστικών υλικών, (γ) Με ποια σειρά γίνεται ο σχηματισμός των αργιλικών ορυκτών, σμεκτίτηςπαλυγκορσκίτης και εάν υπάρχει αλληλεξάρτηση μεταξύ τους ή ο σχηματισμός τους ακολουθεί διαφορετικές ή διαδοχικές συνθήκες με βάση ίδιους ή διαφορετικούς πρωτόλιθους.

Προς απάντηση αυτών των ερωτημάτων, η παρούσα διδακτορική διατριβή διαρθρώνεται σε δέκα κεφάλαια. Το πρώτο κεφάλαιο αποτελείται από εισαγωγικές πληροφορίες για τη δομή, τις ιδιότητες και τις χρήσεις των αργιλικών ορυκτών και ιδιαίτερα για τους σμεκτίτες και τον παλυγκορσκίτη. Στο δεύτερο κεφάλαιο αναλύονται τα γεωλογικά και τεκτονικά στοιχεία της περιοχής μελέτης και ειδικά της ιζηματογενούς λεκάνης στην οποία εντοπίζονται τα προς μελέτη αργιλικά ορυκτά. Στο τρίτο κεφάλαιο αναλύονται τα υλικά και οι μέθοδοι έρευνας που χρησιμοποιήθηκαν για τη συλλογή των δειγμάτων, την επεξεργασία των δεδομένων και την ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της δειγματοληψίας και των ερευνητικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν, ενώ ακολουθεί το πέμπτο κεφάλαιο με τη συζήτηση. Στο έκτο κεφάλαιο πραγματοποιείται η ανακεφαλαίωση των αποτελεσμάτων και παρουσιάζονται συνοπτικά τα συμπεράσματα. Ακολουθούν τα κεφάλαια 7 και 8 με την Ελληνική και Αγγλική περίληψη, αντίστοιχα. Στο ένατο κεφάλαιο δίνεται η βιβλιογραφία. Τέλος, ακολουθεί το παράρτημα, το οποίο αποτελείται από τα περιθλασιογράμματα των μετρήσεων με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ.

Η λεπτομερής αξιολόγηση των συνθηκών γένεσης του παλυγκορσκίτη της λεκάνης των Βεντζίων και της σχέσης παλυγκορσκίτη-σμεκτίτη, αλλά και της σειράς με την οποία σχηματίζονται τα δύο αυτά ορυκτά, δεν έχει πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα και αποτελούν τα κύρια αντικείμενα προβληματισμού και έρευνας, ενώ παράλληλα θα βοηθήσει στην αναζήτηση και ερμηνεία παρόμοιων κοιτασμάτων και σε άλλες περιοχές του Ελληνικού και όχι μόνο χώρου με παρόμοια γεωλογικά, πετρολογικά και ιζηματολογικά χαρακτηριστικά.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους αυτούς που με τον τρόπο τους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής.

Θα ξεκινήσω ευχαριστώντας θερμά τον κ. Καντηράνη Νικόλαο, καθηγητή του τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ., για την ανάθεση του θέματος, την άριστη συνεργασία μας καθώς και για την εμπιστοσύνη, τη στήριζη και τη καθοδήγηση του από τα προπτυχιακά μου χρόνια.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Φιλιππίδη Ανέστη, ομότιμο καθηγητή του τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ., για τις συμβουλές και τις επισημάνσεις του στη διατριβή.

Ευχαριστώ τη κα. Παπαδοπούλου Λαμπρινή, καθηγήτρια του τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ., για τις λεπτομερείς συζητήσεις και τη καθοριστική βοήθεια της στην ερμηνεία των γεωχημικών και ορυκτοχημικών αναλύσεων.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής. Τον κ. Μέλφο Βασίλειο καθηγητή του τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ., τη κα. Κατή Μαριάννα, επικ. Καθηγήτρια στο τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος στην Αθήνα, τη κα. Ντότσικα Ελισσάβετ, Ερευνήτρια Ά και τον κ Παπούλη Δημήτριο, καθηγητή στο τμήμα Γεωλογίας στη Πάτρα για τις συμβουλές, τις διορθώσεις και τα εποικοδομητικά σχόλια τους επί του κειμένου.

Ευχαριστώ τον κ. Παπαδημητρίου Δημήτριο για την βοήθεια του κατά τη διάρκεια των υπαίθριων δειγματοληψιών. Οι γνώσεις και οι συμβουλές του, όσον αφορά τα κοιτάσματα σμεκτίτη-παλυγκορσκίτη αλλά και την ευρύτερη περιοχή των Βεντζίων , βοήθησαν σημαντικά στη ολοκλήρωση της συγκεκριμένης διδ. διατριβής.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω την Εταιρεία ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ.Α.Ε., για την πρόσβαση που μου παρείχε στους λατομικούς της χώρους και σε δείγματα γεωτρήσεων καθώς και για την άριστη συνεργασία μας. Επίσης ευχαριστώ τη κα. Τύπα Ελευθερία για την πραγματοποίηση των κοκκομετρικών αναλύσεων. Θέλω επίσης να ευχαριστήσω τη κα. Παυλίδου Ελένη και τον κ. Βουρλιά Γεώργιο, καθηγητές στο τμήμα Φυσικής Α.Π.Θ., για τη πρόσβαση που μου παρείχαν στα εργαστήρια Σαρωτικού Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου και Προηγμένων Υλικών και Διατάζεων αντίστοιχα. Όπως επίσης την υπ. Διδακτόρισσα Παπούλια Χρυσάνθη για τη πραγματοποίηση αναλύσεων στο σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και την μεταδιδακτορική ερευνήτρια Μαλλετζίδου Λαμπρινή για τις αναλύσεις φασματοσκοπίας υπέρυθρου και τη βοήθεια της με την ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Ακόμη, να ευχαριστήσω όλα τα μέλη Δ.Ε.Π., Ε.ΔΙ.Π. και Ε.Τ.Ε.Π. του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ., για τις πολύτιμες συμβουλές και τη βοήθεια τους καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής μου.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κ. Δρ. Βογιατζή Δημήτριο και Δρ. Δρακούλη Αλέζανδρο για τις συμβουλές και την υποστήριζη τους.

Ευχαριστώ τις φίλες και υπ. Διδακτόρισσες Κωβαίου Τάνια, Περιστερίδου Ευτυχία και Γεωργάκη Μαρία-Νεφέλη για τη βοήθεια, τη συμπαράσταση, τις συμβουλές και τη κατανόηση τους σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διδ. διατριβής.

Ευχαριστώ το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών για την οικονομική υποστήριζη, αλλά και την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής.

Τέλος το μεγαλύτερο ευχαριστώ και η αφιέρωση της διδ. Διατριβής ανήκει σε όλη την οικογένεια μου. Συγκεκριμένα στο γονείς μου Γιάννη και Πόπη, τα αδέρφια Νίκο και Λευτέρη και ιδιαίτερα στον σύζυγο μου Καλλίνικο για τη πολύπλευρη στήριζη τους, την υπομονή, την ενθάρρυνση και την εμπιστοσύνη που δείχνουν στο πρόσωπο μου όλα αυτά τα χρόνια.

> Μυτιγλάκη Χριστίνα Οκτώβριος 2023

> > Х

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΑΡΓΙΛΟΥΣ

Ο όρος άργιλος αποδίδεται για να περιγράψει τρεις διαφορετικές έννοιες. Ως πρώτη έννοια, περιγράφει μια ομάδα ένυδρων αργιλοπυριτικών ορυκτών με τη γενικότερη ονομασία «αργιλικά ορυκτά». Η δεύτερη έννοια είναι αυτή που χαρακτηρίζει μια συγκεκριμένη ομάδα ιζηματογενών πετρωμάτων, όπως τα αργιλικά πετρώματα και η τρίτη έννοια χρησιμοποιείται για να περιγράψει το μέγεθος σωματιδίων κάτω από 2μm (Murray, 1994).

Γενικά, η άργιλος είναι ένα φυσικό υπέρ-λεπτό γαιώδες υλικό. Αποτελείται κυρίως από ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά. Κύρια βασικά δομικά στοιχεία των ορυκτών αυτών είναι το πυρίτιο, το αργίλιο, το μαγνήσιο και το νερό ενώ πολύ συχνά εντοπίζονται και άλλα στοιχεία όπως το ασβέστιο, ο σίδηρος, το νάτριο, το κάλιο καθώς και άλλα ιχνοστοιχεία.

Όσον αφορά τις μορφές που εντοπίζονται τα αργιλικά ορυκτά, αυτά μπορεί να είναι φυλλόμορφα, ινόμορφα, σανιδόμορφα ή με τη μορφή δοκίδων (κενού σωλήνα). Οι διαφορετικές κρυσταλλικές δομές καθορίζονται από τον τρόπο διάταξης του τετράεδρου του πυριτίου στο χώρο, το οποίο είναι η βασική δομική μονάδα των αργιλικών ορυκτών.

Οι κυριότερες ομάδες των φυλλοπυριτικών ορυκτών, βάση της δομής τους είναι οι εξής (Moore & Reynolds, 1997):

<u>Δομή 1:1</u>

Η ομάδα του καολινίτη-σερπεντίνη: αποτελείται από τις δι-οκταεδρικές δομές
 του καολινίτη, δικίτη, αλοϋσίτη και νακρίτη και από τις τρι-οκταεδρικές δομές
 του χρυσοτίλη, αντιγορίτη, χαμοσίτη και κρονστεντίτη.

<u>Δομή 2:1</u>

- Η ομάδα του τάλκη-πυροφυλλίτη: αποτελείται από τον τρι-οκταεδρικό τάλκη και από τον δι-οκταεδρικό πυροφυλλίτη.
- Η ομάδα των σμεκτιτών: αποτελείται από τους τρι-οκταεδρικούς σμεκτίτες όπως ο σαπωνίτης, ο σοκονίτης και ο εκτορίτης και από τους δι-οκταεδρικούς σμεκτίτες όπως ο μοντμοριλλονίτης, ο βεϊδελλίτης και ο νοντρονίτης.
- Ο ιλλίτης: αποτελείται από τους δι- και τρι-οκταεδρικούς ιλλίτες

- Ο βερμικουλίτης: αποτελείται από δι και τρι-οκταεδρικούς βερμικουλίτες.
- Η ομάδα των μαρμαρυγιών: αποτελείται από τους δι- και τρι-οκταεδρικούς μαρμαρυγίες όπως ο ιλλίτης, ο γλαυκονίτης, ο βιοτίτης, ο φλογοπίτης και ο λεπιδόλιθος και από το μοσχοβίτη, τον παραγωνίτη και τον μαργαρίτη, αντίστοιχα.
- Ο χλωρίτης: αποτελείται από τους δι- και τρι-οκταεδρικούς χλωρίτες
- Η ομάδα του σεπιόλιθου παλυγκορσκίτη.
- Η ομάδα των αργιλικών ορυκτών με αναμεμιγμένα φύλλα (mixed layer clay minerals).

Οι συνθήκες σχηματισμού και τα περιβάλλοντα προέλευσης των αργίλων ποικίλουν. Μεταξύ άλλων τα αργιλικά ορυκτά μπορεί να σχηματίζονται σε περιβάλλοντα αποσάθρωσης, από υδροθερμική εξαλλοίωση, μέσω του μηχανισμού της αυθιγένεσης από απευθείας κρυστάλλωση από το υδατικό μέσο, ή διαγενετικά από τη μετατροπή προγενέστερων αργιλικών ορυκτών Σημαντικό ρόλο στη διαφοροποίηση του τύπου αργιλικού ορυκτού που θα σχηματιστεί διαδραματίζουν οι φυσικοχημικές συνθήκες και το μητρικό υλικό προέλευσης τους.

1.2. ΑΥΘΙΓΕΝΕΣΗ-ΑΥΘΙΓΕΝΗ ΟΡΥΚΤΑ

Ως αυθιγένεση, ορίζεται η διαδικασία σχηματισμού ορυκτών από τα συστατικά προϋπαρχόντων πετρωμάτων ή ορυκτών, τα οποία δεν έχουν υποστεί τη διαδικασία της μεταφοράς κατά το σχηματισμό τους. Τα αυθιγενή ορυκτά είναι σύγχρονα των πετρωμάτων μέσα στα οποία σχηματίζονται ή νεότερα από αυτά (Neuendorf et al., 2005).

Σύμφωνα με τον παραπάνω ορισμό, ο όρος αυθιγένεση χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Kalkowsky (1880) και περιγράφει ή/και περιλαμβάνει ένα μεγάλο αριθμό διαγενετικών διαδικασιών.

Η αυθιγένεση αργίλων ή αργιλικών ορυκτών αφορά δύο βασικές διεργασίες (Millot, 1970, Jones, 1986, Galán and Pozo, 2011, Tosca, 2015): 1) τον σχηματισμό των αργιλικών ορυκτών με απευθείας κατακρήμνιση από το υδατικό διάλυμα. Η διεργασία αυτή έχει ως χαρακτηριστικό τη δημιουργία νέας κρυσταλλικής δομής και 2) το σχηματισμό τους, από τη τροποποίηση αρχικών μητρικών πετρωμάτων.

Η αυθιγένεση ορυκτών απευθείας από ένα διάλυμα, καθορίζεται από τη κινητική ικανότητα των στοιχείων και έχει μελετηθεί από πολλούς συγγραφείς (Nielsen, 1964, Lasaga, 1998). Ο σχηματισμός τους προϋποθέτει συγκεκριμένες διεργασίες όπως η δημιουργία αρχικών πυρήνων (πυρήνωση) που έχει ως αποτέλεσμα τη σταδιακή ανάπτυξη του κρυστάλλου. Για την επίτευξη της πυρήνωσης είναι απαραίτητη η αλληλεπίδραση μεταξύ ιόντων ή μορίων για να σχηματιστεί ένας πυρήνας. Μια τέτοια συνθήκη επιτυγχάνεται όταν το διάλυμα είναι υπερκορεσμένο ως προς μια στερεή φάση ή ένα ορυκτό (Stumm, 1992).

Εφόσον έχει πραγματοποιηθεί η πυρήνωση, η ανάπτυξη του κρυστάλλου μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους. Ο πρώτος τρόπος είναι με προσθήκη ιόντων ή/και μορίων στη επιφάνεια του κρυστάλλου. Αυτή η διεργασία αποτελεί το κλασσικό τρόπο ανάπτυξης ενός κρυστάλλου (Lasaga, 1998). Ο δεύτερος τρόπος σχηματισμού είναι μέσω της συσσωμάτωσης, όπου στη συνέχεια ακολουθεί η σύνδεση των κρυστάλλων (Zhang, et al., 2010, Tosca, 2015).

Επόμενος τρόπος αυθιγένεσης αργιλικών ορυκτών είναι (Millot, 1970) ο μετασχηματισμός από αρχικά κλαστικά ορυκτά τα οποία έχουν αποτεθεί σε αλκαλικές λίμνες ή σε θαλάσσιες λεκάνες (Deocampo et al., 2009). Σύμφωνα με το μοντέλο του Millot (1970), τα κλαστικά ορυκτά, κυρίως ο καολινίτης, ο χλωρίτης, ιλλίτης, και πλούσια σε αργίλιο σμεκτίτες αποτίθενται στα περιθώρια της λεκάνης ενώ σταδιακά προς το κέντρο της ξεκινάει η απόθεση των ινώμορφων ή δοκοειδών ορυκτών όπως ο παλυγκορσκίτης και ο σεπιόλιθος

1.3. Δ IAΓΕΝΕΣΗ

Με τον όρο διαγένεση, χαρακτηρίζεται η διαδικασία κατά την οποία σχηματίζονται αργιλικά ορυκτά μετά την απόθεση των αρχικών συστατικών τους. Επιπλέον η χημική σύσταση των διαγενετικών ορυκτών δεν αντικατοπτρίζει τη χημική σύσταση των νερών της αποθετικής λεκάνης, όπως συμβαίνει με τα αυθιγενή ορυκτά. Αντίθετα, χαρακτηρίζουν τη χημεία των νερών που κυκλοφορούν στους πόρους των ιζηματογενών σχηματισμών μετά την απόθεση τους. Σαφή διαχωρισμό μεταξύ των δυο διαδικασιών έχουν διατυπώσει στη μελέτη τους οι Eslinger και Pevear (1988).

1.4. ΤΑ ΣΙΔΗΡΟΜΑΓΝΗΣΙΟΥΧΑ ΟΡΥΚΤΑ

Από τα μαγνησιούχα φυλλοπυριτικά ορυκτά, δεν θα μπορούσαν να λείπουν οι μαγνησιούχοι άργιλοι. Σε αυτή τη κατηγορία ανήκουν τα ορυκτά της ομάδας του σερπεντίνη, οι πλούσιοι σε μαγνήσιο βερμικουλίτες, το κλινόχλωρο και ο φλογοπίτης (Guggenheim, 2015). Κατά κύριο λόγο, τα αργιλικά ορυκτά αυτής της ομάδας έχουν

δομή 2:1 όπως οι σμεκτίτες, οι τύπου ινώδης ή τύπου αλυσίδας άργιλοι όπως ο παλυγκορσκίτης και ο σεπιόλιθος, ο τάλκης και ο κερολίτης ενώ η περιεκτικότητα τους σε οξείδιο του μαγνησίου κυμαίνεται από 21 έως 32% κ.β.

Πίνακας 1. Κύρια μαγνησιούχα αργιλικά ορυκτά και η θεωρητική χημική τους σύσταση (Τροποποιημένο από Pozo and Calvo, 2018).			
Αργιλικά ορυκτά	Χημικός τύπος		
Παλυγκορσκίτης	$(Mg, Al, Fe^{3+})_5(Si, Al)_8O_{20}(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$		
Σεπιόλιθος	Mg ₈ Si ₁₂ O ₃₀ (OH ₂)4(OH ₂)4·8H ₂ O		
Δοπολισος	$(Na_4Mg_6Si_{12}O_{30}(OH_2)_4(OH_2)_4\cdot 8H_2O)$		
	Σαπωνίτης: Mg3(Si3.67Al0.33)O10 (OH)2		
	$M^{+}_{0.33}$		
Τριοκταεδρικοί σμεκτίτες	Εκτορίτης: (Mg _{2.67} Li _{0.33})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ M ⁺ _{0.33}		
	Στιβενσίτης: (Mg _{2.67} □ _{0.33})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂		
	$M^{+}_{0.33}$		
Τάλκης (+Κερολίτης)	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·		
Περιεχόμενο οξείδιο μαγνησίου: σαπωνίτης (24-26% κ.β.), παλυγκορσκίτης (10-14% κ.β.), σεπιόλιθος (21-24% κ.β.), στιβενσίτης (24-28% κ.β.), κερολίτης (29-32% κ.β.). Το σύμβολου του τετραγώνου υποδεικνύει κενά στο οκταεδρικό φύλλο του στιβενσίτη.			

1.4.1. ΓΕΝΕΣΗ ΣΙΔΗΡΟΜΑΓΝΗΣΙΟΥΧΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ

Τα σιδηρομαγνησιούχα ορυκτά σχηματίζονται σε ποικίλα γεωλογικά περιβάλλοντα και επηρεάζονται από διάφορους φυσικοχημικούς παράγοντες. Για παράδειγμα οι συνθήκες pH και η αλατότητα αποτελούν βασικές παραμέτρους για τον σχηματισμό τους (Jones and Galán, 1988). Συγκεκριμένα έχει παρατηρηθεί ότι η ψηλή αλατότητα ευνοεί το σχηματισμό του στιβενσίτη, ενώ ο σεπιόλιθος και ο κερολίτης σχηματίζονται σε περιβάλλοντα με χαμηλότερες τιμές αλατότητας, με καθοριστικό παράγοντα την υψηλή αναλογία Si/Mg όπου ευνοεί το σχηματισμό του σεπιόλιθου (Stoessell, 1988). Ένας επιπλέον καθοριστικός παράγοντας στο σχηματισμό των μαγνησιούχων ορυκτών είναι η επίδραση του CO₂ στο pH (Deocampo and Ashley, 1999, Deocampo, 2005) κάτω από εβαποριτικές συνθήκες.

Οι πιο συνήθεις τρόποι σχηματισμού μαγνησιούχων αργιλικών ορυκτών είναι σε εβαποριτικά περιβάλλοντα και ειδικά σε θέσεις όπου τα μητρικά πετρώματα είναι πλούσια σε σιδηρομαγνησιούχα ορυκτά. Στα εδάφη που σχηματίζονται από τέτοια

περιβάλλοντα διάβρωσης, τα αργιλικά ορυκτά που επικρατούν είναι οι αργιλούχοισιδηρούχοι σμεκτίτες, ο παλυγκορσκίτης και ο σεπιόλιθος.

Τα μαγνησιούχα αργιλικά ορυκτά σχηματίζονται κυρίως σε ιζηματογενή περιβάλλοντα, ωστόσο έχει παρατηρηθεί ο σχηματισμός τους από υδροθερμικές διαδικασίες σε ηπειρωτικά περιβάλλοντα και σε ιζήματα βαθιάς θάλασσας (Meunier, 2005, Calvo et al, 2015). Ορυκτά όπως ο τάλκης, ο σαπωνίτης, ο κερολίτης και οι μικτές φάσεις όπως γλωρίτης - σμεκτίτης, σμεκτίτης - τάλκης, κορρενσίτης - γλωρίτης συναντώνται πιο συχνά σε τέτοιου τύπου περιβάλλοντα. Για το σχηματισμό τους απαιτείται μίξη μεταξύ του θαλασσινού (πλούσιο σε μαγνήσιο νερό) και των υδροθερμικών ρευστών. Επίσης είναι απαραίτητη η παρουσία μη συνεκτικών ιζημάτων στην επιφάνεια του βυθού, ώστε να επιτευχθούν οι υδροθερμικές διεργασίες. Οι μαγνησιούχοι σμεκτίτες όπως και ο παλυγκορσκίτης, είναι συνήθη ορυκτά σε νέοσχηματιζόμενα εδάφη στη περιοχή της Μεσογείου (Chamley, 1989). Οι σμεκτιτικοί άργιλοι, οι οποίοι παρουσιάζουν διογκωτική συμπεριφορά, εντοπίζονται συχνά σε εδάφη όπου επικρατούν ξηρές κλιματικές συνθήκες. Αντίστοιχα ο παλυγκορσκίτης εντοπίζεται σε ασβεστούχα εδάφη όπου η μέση ετήσια βροχόπτωση φτάνει τα 400mm, ενώ η χημική σύσταση του νερού μέσα στο εδαφικό προφίλ όπου εντοπίζεται το ορυκτό είναι αλατούχο ή/και αλκαλικό (Singer, 1984, Galán and Pozo, 2011).

1.4.2. ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΤΡΟΠΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥΧΩΝ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ.

Οι Ροzο και Calvo (2018) συνοψίσανε τους διάφορους γεωχημικούς τρόπους που απαιτούνται για το σχηματισμό των μαγνησιούχων αργιλικών ορυκτών. Σύμφωνα με τους ίδιους, ο σχηματισμός τους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα λιθολογικά χαρακτηριστικά των γειτονικών μητρικών πετρωμάτων και την αλληλεπίδραση τους με το υδατικό μέσο, το οποίο λειτουργεί ως ο τρόπος απόθεσης ή ως το περιβάλλον απόθεσης ή σχηματισμού των ορυκτών (Pozo and Galán, 2015, Pozo and Calvo, 2015). Επίσης η αλμυρότητα και η αλκαλικότητα των νερών αλλά και η συμμετοχή των κλαστικών ορυκτών, επηρεάζουν εξίσου το σχηματισμό τους. Η χημική σύσταση του νερού διαφέρει ανάλογα με το αποθετικό σύστημα που κυριαρχεί στην περιοχή, ιδιαίτερα όταν επικρατούν εβαποριτικές συνθήκες. Σε τέτοιες περιπτώσεις παρατηρούνται σημαντικοί περιορισμοί τόσο για την πρωτογενή απόθεση όσο και για τα πρώιμα διαγενετικά ορυκτά (Deocampo and Jones, 2014). Για το σχηματισμό μαγνησιούχων ορυκτών είναι προφανές ότι απαιτείται η ανάλογη πηγή που θα προσφέρει το απαιτούμενο μαγνήσιο. Τέτοιες πηγές μπορούν να συσχετιστούν με ορυκτά όπως ο ολιβίνης, οι πυρόξενοι, οι αμφίβολοι, ο χλωρίτης και ο σερπεντίνης. Επίσης σημαντικά, συμβάλλουν ορυκτά όπως ο μαγνησίτης. Αντίστοιχες πηγές για τη προσφορά πυριτίου αποτελούν τα πυριγενή και τα μεταμορφωμένα πετρώματα. Επίσης, πηγές πυριτίου αποτελούν τα ιζηματογενή πλούσια σε πυρίτιο πετρώματα όπως οι διατομίτες.

Οι Pozo and Calvo (2018) αναφέρουν πως η μετατροπή πλούσιων σε αργίλιο αργιλικών ορυκτών σε παλυγκορσκίτη ή/και σαπωνίτη μπορεί να λάβει χώρα σε ένα σύστημα όπου τα γειτονικά μητρικά πετρώματα θα παρέχουν το απαραίτητο ποσοστό σε κατιόντα μαγνησίου αλλά και θα υπάρχει η παρουσία Si(OH)4 και πλούσιων σε αργίλιο κολλοειδών. Ένα τέτοιο περιβάλλον θα μπορούσε να συσχετιστεί με αλλουβιακά περιβάλλοντα, με εφήμερες μικρές λίμνες ή έλη και βάλτους, ή με παροδικές πλημμυρικές περιοχές (mudflads) (Galán and Pozo, 2011). Επιπλέον, κρίσιμη είναι η συμβολή του νερού (νερό βροχής, επιφανειακό ή υπόγειο νερό). Το απαραίτητο ποσοστό πυριτίου για το σχηματισμό των ορυκτών μπορεί να προέλθει από οποιοδήποτε μαγματικό πέτρωμα, αλλά κυρίως από εκείνα με όξινο γαρακτήρα, από πλούσια σε πυρίτιο μεταμορφωμένα αλλά και ιζηματογενή πετρώματα. Αντίστοιχα πηγή μαγνησίου μπορεί να αποτελέσει κάθε βασικό-υπερβασικό και μεταμορφωμένο πέτρωμα όπως είναι οι γάββροι, οι βασάλτες και οι σερπεντινίτες, αλλά και κάθε πλούσιο σε μαγνήσιο ιζηματογενές πέτρωμα όπως ο δολομίτης και ο μαγνησίτης. Το pH και κατ' επέκταση η κινητικότητα των κατιόντων, είναι ένας σημαντικός παράγοντας που θα καθορίσει το σχηματισμό των αργιλικών ορυκτών. Το πυρίτιο και το μαγνήσιο αφού απελευθερωθούν από το μητρικό πέτρωμα θα ταξιδέψουν και θα συγκεντρωθούν προς το εσωτερικό της ιζηματογενούς λεκάνης. Σε περιπτώσεις υψηλής αλκαλικότητας το αργίλιο, ως πιο δυσκίνητο κατιόν λόγω της χαμηλής του διαλυτότητας, θα παραμείνει κοντά στο μητρικό πέτρωμα, αλλιώς θα μεταφερθεί και αυτό με τη μορφή κολλοειδών ή ως πλούσια σε αργίλιο αργιλικά τεμαχίδια.

Γενικά η αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων συνήθως έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό αργιλούχων αργιλικών ορυκτών και την απελευθέρωση κατιόντων μαγνησίου και πυριτίου. Μια τέτοια διαδικασία ευνοεί το σχηματισμό του παλυγκορσκίτη κυρίως μέσω της διαδικασίας της μετατροπής άλλων ορυκτών σε λιμναία περιβάλλοντα.

6

Σε αντίθετη περίπτωση, δηλαδή στο σχηματισμό μαγνησιούχων αργιλικών ορυκτών χωρίς περίσσιο αργίλιο, παρατηρείται ο σχηματισμός του σεπιόλιθου, του κερολίτη και των μαγνησιούχων σμεκτιτών. Σε αυτή τη περίπτωση, τα πλούσια σε μαγνήσιο αργιλικά ορυκτά σχηματίζονται με απευθείας κατακρήμνιση από τη στήλη νερού ή/και από ρευστά σε πόρους, σε ρηγές λεκάνες και υγροβιότοπους όπου η προσφορά πυριτίου από το υπόγειο νερό είναι σημαντική. Ο τύπος του μαγνησιούχου αργιλικού ορυκτού που θα σχηματιστεί εξαρτάται από τις συνθήκες pH, την αλατότητα και την αναλογία Si/Mg μέσα στην ιζηματογενή λεκάνη. Από πειράματα αποδείχθηκε ότι ο σχηματισμός σεπιόλιθου ευνοείται σε συνθήκες χαμηλής αλατότητας με τιμές pH από 8.7-9.0 και ανάλογα τις τιμές αναλογίας συγκέντρωσης Mg/Si, ενώ σε χαμηλότερες τιμές pH όταν η αναλογία Si/Mg είναι υψηλή (Tosca and Masterson, 2014). Σε χαμηλές αναλογίες Si/Mg το pH καθορίζει το σχηματισμό στιβενσίτη ή σεπιόλιθου. Ο σεπιόλιθος σχηματίζεται σε τιμές pH κάτω από 9 ενώ ο στιβενσίτης σε ίσες ή πάνω από 9. Ο ακριβής μηχανισμός γένεσης δεν έχει διατυπωθεί ωστόσο είναι ξεκάθαρο πως η κινητικότητα των στοιχείων καθορίζει ποια ορυκτολογική φάση θα σχηματιστεί (Jones, 1986). Η παρουσία της υγρής φάσης CO₂ υπό εβαποριτικές συνθήκες είναι καθοριστική καθώς επηρεάζει τις τιμές pH (Deocampo and Ashley, 1999, Deocampo, 2005).

Ένας τελευταίος τρόπος σχηματισμού μαγνησιούχων αργιλικών ορυκτών που αναφέρουν οι Pozo and Calvo (2018) είναι ο σχηματισμός σεπιόλιθου από άλλα μαγνησιούχα ορυκτά. Μέσω της διαδικασίας της διαγένεσης, σε συνδυασμό με αλλαγές στην χημική σύσταση του νερού στην ιζηματογενή λεκάνη απόθεσης, εξαιτίας της εισροής μετεωρικού νερού και η παρουσία υπόγειου νερού μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό σεπιόλιθου μέσω της διαδικασίας της μετατροπής προγενέστερων αργιλικών ορυκτών. Αλλαγές στην αλατότητα και το pH καθώς και η συνεισφορά σε πυρίτιο στα αρχικά στάδια της διαγένεσης, οδηγεί στη μετατροπή μαγνησιούχου σμεκτίτη σε σεπιόλιθο (Eberl et al., 1982, Khoury et al., 1982, Pozo et al., 1985, Pozo and Casas, 1999)

1.5. ΠΑΛΥΓΚΟΡΣΚΙΤΗΣ ή ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ

Το όνομα ατταπουλγίτης δόθηκε από τον de Lapparent (1935) σε ένα ινώδες αργιλικό ορυκτό κοντά στη λίμνη Attapulgus στη Georgia των ΗΠΑ. Όμως δεν έγινε αποδεκτό από την διεθνή ορυκτολογική ένωση (International Mineralogical Association=IMA). Για το ίδιο ορυκτό είχε αναφερθεί ο Ssaftschenkow (1862) δίνοντας την ονομασία «παλυγκορσκίτης», προερχόμενο από την επαρχία Palygorsk στα Ουράλια όρη της Ρωσίας. Ο Robertson (1986) πρότεινε την ονομασία ορμίτες για την ομάδα των ορυκτών του παλυγκορσκίτη-σεπιόλιθου αλλά ούτε αυτή η ονομασία έγινε αποδεκτή από διεθνή ορυκτολογική ένωση. Ωστόσο η ονομασία ατταπουλγίτης και ορμίτης εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται από τη βιομηχανία.

Πρώτος ο Bradley (1940) περιέγραψε τη δομή του παλυγκορσκίτη. Πρόκειται για ένα φυλλοπυριτικό ορυκτό με δομή 2:1. Αυτό σημαίνει ότι ένα οκταεδρικό φύλλο βρίσκεται ανάμεσα σε δύο άλλα τετραεδρικά φύλλα. Αναλύσεις με τη μέθοδο ακτίνων -Χ μονοκρυστάλλου σε δείγματα παλυγκορσκίτη και σεπιόλιθου (Christ et al., 1969, Drits and Sokolova, 1971, Chisholm, 1992, Artioli et al., 1994, Chiari et al., 2003, Giustetto and Chiari, 2004, Post and Heaney, 2008) επιβεβαιώνουν την αρχική περιγραφή του Bradley. Ωστόσο η δομή και η χημική σύσταση του σεπιόλιθου και του παλυγκορσκίτη έχουν μελετηθεί και από άλλους ερευνητές όπως Caillère (1936, 1951), Nagy and Bradley (1955), Brauner and Pressinger (1956), Martin Vivaldi and Cano Ruíz (1953, 1956).

Το οκταεδρικό φύλλο εκτείνεται μόνο σε μία διάσταση σε αντίθεση με τα τετραεδρικά φύλλα όπου εκτείνονται και στις δυο διαστάσεις. Επίσης τα τετραεδρικά φύλλα τοποθετούνται στο χώρο ως δύο λωρίδες με περιοδική αναστροφή (Murray and Zhou, 2006). Αποτέλεσμα αυτής της περιοδικής ανάπτυξης των τετραέδρων είναι η διακοπή των οκταεδρικών φύλλων. Η ιδιαιτερότητα αυτή έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη πρισματικής κρυσταλλικής μορφής παράλληλα στο άξονα c (Εικ.1). Η επιμέρους σύνδεση των πρισματικών μορφών πραγματοποιείται με δεσμούς Si-O-Si (Martin-Vivaldi and Cano Ruiz, 1956, Drits and Aleksandrova, 1966).

Ο παλυγκορσκίτης χαρακτηρίζεται ως μια ενδιάμεση φάση ανάμεσα στα τριοκταεδρικά και διοκταεδρικά ορυκτά εξαιτίας των τεσσάρων ή πέντε ελεύθερων οκταεδρικών θέσεων που δεσμεύονται από τα κατιόντα (Martin Vivaldi and Fenoll, 1970).

Συγκρίνοντας τον παλυγκορσκίτη με άλλα φυλλοπυριτικά ορυκτά, για παράδειγμα με τον σεπιόλιθο όπου μοιάζουν οι κρυσταλλικές δομές τους, αυτός είναι πολύ διαφορετικός καθώς δεν έχει ένα πραγματικό οκταεδρικό φύλλο. Οι οκταεδρικές δομές που σχηματίζει είναι οξύληκτες και προσομοιάζουν περισσότερο τη δομή αλυσίδας, επιπλέον περιέχει τρία διαφορετικού τύπου μόρια νερού. Η πρώτη ομάδα, που μπορεί να χαρακτηριστεί ως δομικό νερό, αντιστοιχεί στα υδροξύλια OH⁻ των οκταέδρων και βρίσκονται στις κεντρικές θέσεις των οκταεδρικών φύλλων. Σε ένα θεωρητικό μοντέλο όπου η αναλογία Mg/Al ισούται με 1 και οι τέσσερεις τετραεδρικές θέσεις είναι κατειλημμένες, τότε σχηματίζονται οι δεσμοί 2M2-OH καθώς το οκταεδρικό φύλλο είναι κενό. Αυτό το μοντέλο χαρακτηρίζεται ως διοκταεδρικό. Στις τριοκταεδρικές δομές, όπου οι M1 θέσεις είναι δεσμευμένες, σχηματίζονται M1-2M2-OH δομές. Το κατιόν το οποίο καταλαμβάνει τις πιο εξωτερικές θέσεις M3 συμπληρώνει τη σφαίρα συντονισμού με δυο μόρια ζεολιθικού νερού. Το ζεολιθικό νερό είναι ο δεύτερος τύπου νερού που εντοπίζεται στη κρυσταλλική δομή του παλυγκορσκίτη.

Παρόμοια θεώρηση έδωσαν και οι Güven et al., (1992). Πρότειναν ότι σε ένα θεωρητικό διοκταεδρικό παλυγκορσκίτη με θεωρητικό τύπο Si₈O₂₀(Al₂Mg₂)(OH)₄ (OH₂)₄·4H₂O, τα κατιόντα Al πληρώνουν τις M2 θέσεις, το Mg τις M3 και οι M1 θέσεις παραμένουν κενές. Κατά αυτόν τον τρόπο σχηματίζονται οι δεσμοί Mg-OH και Al-Al-OH. Ωστόσο είναι αναμενόμενο μεταξύ των διάφορων τύπων παλυγκορσκίτη θα εντοπίζονται διαφορές στη χημική σύσταση.



Εικόνα 1. Επάνω η σχηματική απεικόνιση της δομής του παλυγκορσκίτη (Bradley 1940), και κάτω η οκταεδρική διάταξη σύμφωνα με τον Güven et al.(1992).

Οι Guggenheim και Eggleton το 1988, πρότειναν ένα διαφορετικό σύστημα ταξινόμησης για το συγκεκριμένο είδος φυλλοπυριτικών ορυκτών μεταξύ των ακραίων μελών του παλυγκορσκίτη και του σεπιόλιθου. Τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα αυτής της νέας σειράς φυλλοπυριτικών ορυκτών είναι: 1) τα συνεχόμενα τετραεδρικά επίπεδα των βασικών οξυγόνων, 2) η ανεστραμμένη τετραεδρική διάταξη η οποία σχηματίζει δομές δοκίδων σαν τη δομή αλυσίδας των πυρόξενων και 3) οι ασυνέχειες στα οκταεδρικά φύλλα εξαιτίας της ανεστραμμένης διάταξης των τετραέδρων με

Η ομάδα του παλυγκορσκίτη-σεπιόλιθου είχε συμπεριλάβει διαφορετικά ορυκτά με παρόμοιες δομές καθώς δεν υπήρχαν άλλα πιθανά κρυσταλλικά μοντέλα για να ταξινομηθούν. Μέχρι το 1991 πολλά ορυκτά, έντονα συσχετιζόμενα με τη δομή του παλυγκορσκίτη ή του σεπιόλιθου, είχαν περιγράφει και είχε εξακριβωθεί το κρυσταλλικό τους μοντέλο. Παράδειγμα αποτελούν τα ορυκτά (Πιν.2) : Intersilite (Khomyakov, 1995, Yamova et al., 1996), Kalisfersite (Ferraris et al., 1998), Raite (Khomyakov, 1995, Pluth et al., 1997) και Tuperssuatsiaite (Karup-Møller and Peterson, 1984, Cámara et al., 2002). Τα ορυκτά Tuperssuatsiaite και Raite πληρούν όλα τα κριτήρια της ομάδας για αυτό και έχουν χαρακτηριστεί ως μέλη. Όσον αφορά το ορυκτό Kalifersite αν και δεν είναι ξεκάθαρη η δομή του, αναλύσεις από τους Ferraris et al. (1998) ενισχύουν την άποψη ότι αποτελεί εξίσου μέλος της ομάδας του παλυγκορσκίτη-σεπιόλιθου. Το ορυκτό Intersilite έχει χαρακτηριστεί ως συσχετιζόμενο με την ομάδα ορυκτό, αφού η δομή των αλυσίδων του δεν μοιάζουν αυτή των πυρόξενων. Η συνολική ταξινόμηση που έγινε αποδεκτή από τη επιστημονική κοινότητα (Clay Mineral Society, Martin et al., 1991) παρουσιάζεται από τους Guggenheim et al. (2006) στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Μέλη της ομάδας ορυκτών παλυγκορσκίτη-σεπιόλιθου και ο Interisilite					
Ορυκτό	Χημικός τύπος				
Falcondoite	$(Ni_{8_y_z}R^{3+} y \Box z)(Si_{12_x}R^{3+} x) O_{30}(OH)4(OH_2)_4 \cdot R^{2+}_{(x-1)}$ $_{y+2z)2}(H_2O)_8$	Τροποποιημέν ο από Springer (1976)			
Intersilite	(Na _{0.80} K _{0.45} □ _{0.75})Na ₅ Mn(Ti _{0.75} Nb _{0.25})[Si ₁₀ O ₂₄ (OH)]-(O ,OH) (OH) ₂ ⋅4H ₂ O	Yamnova et al., (1996)			
Kalifersite	$(K,Na)_5Fe^{3+}(Si_{20}O_{50})(OH)_6.12(H_2O)$	Ferraris et al. (1998)			
Loughlinite	Na4Mg6(Si12O30)(OH)4(OH2)4	Fahey et al. (1960)			
Παλυγκορσκίτη ς	$(Mg_{5_y_z}R^{3+} _y \Box z)(Si_{8-x}R^{3+} _x) O_{20}(OH)_2(OH_2)_4$ $\cdot R^{2+}(x_y \omega 2x)/2(H_2O)_4$	Drits &Aleksandrov a (1966)			
Raite	Na ₃ Mn ₃ Ti _{0.25} (Si ₈ O ₂₀)(OH) ₂ \cdot 10(H ₂ O)	Pluth et al. (1997)			
Σεπιόλιθος	$\begin{array}{c} (Mg_{8_y_z}R^{3+}{}_{y\square z})(Si_{12_x}R^{3+}{}_{x})\\ O_{30}(OH)_4(OH_2)_4_R^{2+}({}_{x_y+2z)/2}(H_2O)_8 \end{array}$	Bailey (1980)			
Tuperssuatsiaite	$Na_{1.87}Fe_{2.14}Mn_{0.48}Ti_{0.14} (Si_8O_{20})(OH)_2 \cdot n$ (H ₂ O)	Cámara et al. (2002)			
Yofortierite	$(Mn_{5_y_z}R^{3+}_{y\Box z})(Si_{8_x}R^{3+}_{x}) \\ O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot R^{2+}_{(x_y+2x)/2}(H_2O)_4$	Τροποποιημέν ο από Perrault et al. (1975)			
Το σύμβολο 🗆 υποδηλώνει κενό.					

Τα δύο ορυκτά, σεπιόλιθος και παλυγκορσκίτης αν και παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες δεν εντοπίζονται συχνά μαζί. Αντίστοιχα, θέσεις οικονομικού ενδιαφέροντος που περιλαμβάνουν το συνδυασμό των δυο ορυκτών είναι παγκοσμίως σπάνιες (Galán and Ferrero, 1982, Galán and Castillo, 1984, Yalcin and Bozkaya,

1995, Leguey et al., 1995, Chahi et al., 1997, Akbulut and Kadir, 2003, Zaaboub et al., 2005, Garcia-Romero et al., 2007, Tlili et al., 2010)

1.6. $\Sigma MEKTITE\Sigma$

Η ονομασία σμεκτίτης προέρχεται από την αρχαία ελληνική λέξη σμηκτικός που σημαίνει αυτός που έχει καθαρτικές ιδιότητες. Με τον όρο σμεκτίτη, αναφέρεται μια ομάδα αργιλικών ορυκτών η οποία περιλαμβάνει, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω τους: α) μοντμοριλλονίτη, β) νοντρονίτη, γ) βεϊδελίτη, δ) εκτορίτη και τον ε) σαπωνίτη.

Οι σμεκτίτες ανήκουν στα φυλλοπυριτικά ορυκτά με αναλογία δομής 2:1 και χαρακτηρίζονται ως ένυδρα αργιλοπυριτικά. Τέτοιου τύπου ορυκτά ονομάζονται αλλιώς ως δομές T-O-T (Elzea & Murray, 1994). Η βασική δομή τους αποτελείται από δύο τετραεδρικά φύλλα πυριτίου με ένα ενδιάμεσο οκταεδρικό φύλλο ενώ ο χώρος ανάμεσα σε δύο φύλα 2:1 συμπληρώνεται από μόρια νερού και ανταλλάξιμα κατιόντα (Εικ. 2). Ως συνέπεια της παρουσίας του νερού και τον ανταλλάξιμων κατιόντων, είναι οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των σμεκτιτών (Murray, 2007). Τα οκταεδρικά φύλλα αποτελούνται συνήθως από Al³⁺ (ή Mg⁺², Fe²⁺), ενώ στις κορυφές τους τοποθετούνται οξυγόνο ή υδροξύλια.



Εικόνα 2. Η δομή του σμεκτίτη (www.pubs.usgs.gov)

Ο τρόπος και ο βαθμός πλήρωσης των οκταεδρικών θέσεων καθορίζει το σχηματισμό της αντίστοιχης κρυσταλλικής δομής και αντίστοιχα του αντίστοιχου τύπου σμεκτίτη που θα σχηματιστεί. Κατά αυτό τον τρόπο, όταν οι οκταεδρικές θέσεις πληρώνονται από δισθενή κατιόντα όπως το ασβέστιο, το μαγνήσιο και ο σίδηρος χαρακτηρίζονται ως τρι-οκταεδρικοί ενώ όταν πληρώνονται από τρισθενή ιόντα όπως το αργίλιο και ο τρισθενής σίδηρος ως δι-οκταεδρικοί (Moore & Reynolds, 1997).



Εικόνα 3. Οι κρυσταλλικές δομές των οκταεδρικών φύλλων του σμεκτίτη (Moore & Reynolds, 1997).

Μεταξύ των οκταεδρικών φύλλων αναπτύσσονται ασθενής δυνάμεις Vander Walls (Garcia-Romero & Suarez, 2018). Συχνό φαινόμενο στους σμεκτίτες είναι οι αντικαταστάσεις των κατιόντων στα φύλλα των οκταέδρων αλλά και στα τετραεδρικά φύλλα, γεγονός που τους προσδίδει και της μοναδικές ιδιότητες τους. Τα ορυκτά αυτά έχουν παρόμοια κρυσταλλική δομή. Ανταλλαγές κατιόντων στα τετραεδρικά φύλλα αφορούν την αντικατάσταση του πυριτίου από αργίλιο σε βαθμό έως και πάνω από 15% (Grim, 1968). Αντίστοιχες αντικαταστάσεις στα οκταεδρικά φύλλα γίνονται από το σίδηρο και το μαγνήσιο. Ανάλογα με το είδος του κατιόντος, προκύπτουν και οι διαφορετικοί τύποι σμεκτίτη. Για παράδειγμα αν οι οκταεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται από το μαγνήσιο τότε σχηματίζεται ο σαπωνίτης, αν καταλαμβάνονται από αργίλιο σχηματίζεται ο βεϊδελίτης ενώ αν καταλαμβάνονται από σίδηρο σχηματίζεται ο νοντρονίτης (Murray, 2007). Άλλες περιπτώσεις είναι ο σμεκτίτης να είναι πλούσιος σε λίθιο, τότε σχηματίζεται ο εκτορίτης (Elzea & Murray, 1994).

Γενικά ο θεωρητικός χημικός τύπος των δι-οκταεδρικών σμεκτιτών είναι ο εξής: $(Al_xFe_yMg_z)_{2.00}(Si_{4.00-(u+v)}Fe_vAl_u)O_{10}(OH)2M^{+u+v+z}$, όπου το M⁺ αντιπροσωπεύει τα ανταλλάξιμα κατιόντα (Elzea & Murray, 1994) και τα κυριότερα μέλη είναι:

- 1. Ο μοντμοριλλονίτης με χημικό τύπο: $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot n(H_2O)$.
- 2. Ο βεϊδελίτης με χημικό τύπο: (Ca_{0.5},Na)_{0.3}Al₂(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂·nH₂O.
- 3. Ο νοντρονίτης με χημικό τύπο: $Na_{0.3}Fe_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$.

Αντίστοιχα ο θεωρητικός χημικός τύπος των τριοκταεδρικών σμεκτιτών είναι: $[(Mg_{3.00-z}Li_z)(Si_{4.00-u+}Al_uO_{10}(OH)_2)M^{+u+z}]$ όπου το M^+ αντιπροσωπεύει τα ανταλλάξιμα κατιόντα και τα κυριότερα μέλη είναι:

- 1. Ο σαπωνίτης με χημικό τύπο: Ca_{0.25}(Mg,Fe)₃(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂·nH₂O.
- 2. Ο εκτορίτης με χημικό τύπο Na_{0.3}(Mg,Li)₃(Si₄O₁₀)(F,OH)₂.

Αντίστοιχη ταξινόμηση προτείνει και ο Millot (1970):

 Διοκταεδρική σειρά «μοντμοριλλονίτη-βεϊδελίτη». Στο άκρο του «μοντμοριλλονίτη» δεν υπάρχει υποκατάσταση του τετραεδρικού πυριτίου από αργίλιο αλλά μερική αντικατάσταση του οκταεδρικού αργιλίου από μαγνήσιο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα έλλειμα φορτίου το οποίο εξισορροπείται από τα ανταλλάξιμα κατιόντα στην ενδοστοιβαδική θέση. Στην ενδοστοιβαδική θέση μπορεί να ανταλλαχθεί οποιοδήποτε κατιόν αλλά συνήθως υπό ουδέτερες συνθήκες προσροφάται νάτριο ή ασβέστιο.

Παράδειγμα μοντμοριλλονίτη: (Al1.67Mg0.33)Si4O10 (OH)2

Στο άκρο του «βεϊδελίτη» υπάρχει αντικατάσταση του τετραεδρικού πυριτίου από αργίλιο.

Παράδειγμα «βεϊδελίτη»: (Al_{1.46}, Fe³⁺0.50, Mg0.04)(Si_{3.64}Al_{0.36})O₁₀ (OH)₂

Μεταξύ των δύο άκρων μπορεί να υπάρξει κάθε ενδιάμεσος τύπος.

 Διοκταεδρική σειρά «νοντρονίτη-βεϊδελίτη». Το κατιόν σιδήρου μπορεί να αντικαταστήσει το αργίλιο τόσο στη τετραεδρική όσο και στην οκταεδρική θέση. Έτσι η σειρά «νοντρονίτη-βεϊδελίτη» αποτελεί το σιδηρούχο ομοιότυπο της σειράς «μοντμοριλλονίτης-βεϊδελίτης».

Παράδειγμα: (Fe³⁺1.61, Alo.39)(Si3.67Alo.33)O10 (OH)2

Τριοκταεδρική σειρά «στιβενσίτη-σαπωνίτη». Ο στιβενσίτης είναι ο μαγνησιούχος ομοιότυπος του μοντμοριλλονίτη, όπως ο τάλκης για τον πυροφυλλίτη. Παράδειγμα: Mg₃(Si₄O₁₀)(OH)₂

Όμως μπορεί να γίνουν αντικαταστάσεις στις οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις. Για παράδειγμα η μερική αντικατάσταση του μαγνησίου από λίθιο έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό του εκτορίτη, ενώ η αντικατάσταση του πυριτίου από αργίλιο δίνει σαπωνίτη. Σύμφωνα με τον Millot (1954) ο Ghassoulite αποτελεί μια ενδιάμεση φάση ανάμεσα στον στιβενσίτη και τον εκτορίτη λόγω της περιορισμένης παρουσίας λιθίου.

Παράδειγμα στιβενσίτη: $Mg_{2.92}(Si_4O_{10})(OH)_2$

Παράδειγμα σαπωνίτη: Mg₃(Si_{3.67}Al_{0.33}O₁₀)(OH)₂

Παράδειγμα εκτορίτη: Mg_{2.67}Li_{0.33}(Si₄O₁₀)(OH)₂

1.7. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ

Οι ιδιότητες και κατ' επέκταση οι χρήσεις των αργίλων εξαρτώνται από τις χημικές, φυσικές και ρεολογικές ιδιότητες που παρουσιάζουν. Χάρη σε ιδιότητες όπως η ειδική επιφάνεια, το σχήμα και το μέγεθος των κόκκων, η ιοντοανταλλακτική ικανότητα, η κατανομή του ηλεκτρικού αλλά και η θιξοτροπία, η πλαστικότητα, η υδροπερατότητα, η πήξη/θρόμβωση όπως και η απορρόφηση σε νερό ή λάδι και η διασπορά βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή στη βιομηχανία.

1.7.1. ΠΑΛΥΓΚΟΡΣΚΙΤΗΣ

Οι χρήσεις του παλυγκορσκίτη οφείλονται στη χαρακτηριστική επιμήκη δομή του, στο μικρό μέγεθος των κρυστάλλων του και στη μεγάλη ειδική επιφάνεια που παρουσιάζει. Επίσης εμφανίζει περίσσεια αρνητικού φορτίου και σχετικά υψηλή ιοντοανταλλακτική ικανότητα όπως και αυξημένη ικανότητα του να προσροφάει μέταλλα και φορτισμένα ιόντα. Επιπλέον έχει υψηλή απορροφητική ικανότητα κυρίως σε λάδι και σε νερό. Τέλος, παρουσιάζει την ιδιότητα ύστερα από θέρμανση, να αποβάλλει ένυδρα κατιόντα ή μόρια νερού (Heivilin & Murray, 1994).

Έτσι λόγω της κρυσταλλικής δομής του, εμφανίζει υψηλή ειδική επιφάνεια με τιμές που κυμαίνονται από 75 έως 150 m²/g (Van Olphen & Fripiat, 1979). Η υψηλή ειδική επιφάνεια σε συνδυασμό με τη περίσσεια αρνητικού φορτίου έχουν ως αποτέλεσμα την απορρόφηση μορίων ή ιόντων (Heivilin & Murray, 1994). Όσον αφορά την ιοντοανταλλακτική ικανότητα παρουσιάζει εύρος τιμών από 20 έως 50 meq/100gr (Heivilin & Murray, 1994). Αποτέλεσμα αυτών των ιδιοτήτων είναι ο παλυγκορσκίτης να παρουσιάζει υψηλές τιμές απορρόφησης σε νερό και λάδι. Οι Haden & Schwint (1967), αναφέρουν πως έχει την ικανότητα να απορροφήσει έως και 200% το βάρος του σε νερό. Υψηλότερες τιμές απορρόφησης σε λάδι ή νερό παρουσιάζουν ο σεπιόλιθος και ο μοντμοριλλονίτης (Haden & Schwint, 1967). Απόρροια της ικανότητας του να συγκρατεί το νερό είναι η πλαστικότητα που επιδεικνύει. Η πλαστικότητα του ξεκινάει από τιμές περιεχόμενου νερού 100% ενώ τη διατηρεί με περιεχόμενο νερό 200% επί του βάρους του (Haden & Schwint, 1967). Χαρακτηριστική επίσης είναι η κολλοειδής ιδιότητα του. Η χαρακτηριστική μορφολογία των κρυστάλλων του είναι η αιτία της χρήσης του παλυγκορσκίτη ως παράγοντα αύξησης ιξώδους και ως μέσου διασποράς. Πιο συγκεκριμένα αναφορικά με τις ρεολογικές ιδιότητες του ορυκτού, έχει την ικανότητα τα αιωρήματά του να παραμένουν ανεπηρέαστα από την επίδραση ηλεκτρολυτών. Η ικανότητα αυτή είναι χρήσιμη στα ρευστά γεωτρήσεων σε περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας (Heivilin & Murray, 1994). Άλλη σημαντική ιδιότητα του είναι ο αποχρωματισμός εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειας αλλά και της χημικής-μηχανικής σταθερότητας που αποκτά μετά την εξώθηση και θέρμανση σε 300 °C έως 800°C (Haden & Schwint, 1967).

Οι παραπάνω ιδιότητες καθιστούν το παλυγκορσκίτη ως ένα ορυκτό με ευρείες βιομηχανικές εφαρμογές. Οι ήδη υπάρχουσες ιδιότητες μπορούν να βελτιωθούν από άλλες παραγωγικές διαδικασίες όπως η θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες, η κατεργασία με οξέα και η εξώθηση. Οι κυριότερες χρήσεις του είναι:

- Σε ρευστά γεωτρήσεων πετρελαίου
- Ως φίλτρα
- Στη βιομηχανία χρωμάτων
- Ως απορροφητικά υλικά
- Στη γεωργία και τη κτηνοτροφία
- Ως λευκαντική-αποχρωστική γη
- Σε μοριακά φίλτρα
- Σε εφαρμογές κατάλυσης
- Ως πληρωτικό
- Σε απορροφητικά υλικά για βιομηχανικά δάπεδα
- Στην ανακύκλωση χαρτιού
- Στα κεραμικά
- Στη μεταλλουργία
- Στα απορρυπαντικά
- Στη φαρμακευτική

1.7.2. Σ MEKTITH Σ

Αντίστοιχα με τον παλυγκορσκίτη έτσι και ο σμεκτίτης παρουσιάζει χαρακτηριστικές ιδιότητες οι οποίες συμβάλλουν στην εφαρμογή του στις διάφορες χρήσεις. Από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές ιδιότητες του είναι το αρνητικά φορτισμένο πλέγμα, το οποίο εξισορροπείται με την απορρόφηση κατιόντων στις ενδοστοιβαδικές θέσεις. Επίσης σημαντικό ρόλο στις χρήσεις έχουν, η ποικίλη χημική σύσταση, η ειδική επιφάνεια, η δομή, το μικρό μέγεθος του κρυστάλλου, η αλληλεπίδραση με οργανικές ενώσεις και η υψηλή ιοντοανταλλακτική ικανότητα.

Από τις σημαντικότερες ιδιότητες του σμεκτίτη είναι η ιοντοανταλλακτική του ικανότητα και έχει εύρος τιμών 70-130 meq/100g (Odom, 1984). Αφορά την ικανότητα του σμεκτίτη να ιοντοανταλλάσει στις ενδοστοιβαδικές, ενίοτε υπό συγκεκριμένες προϋποθέσεις στις οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις, κατιόντα (Odom 1984). Τα πιο συνήθη ανταλλάξιμα κατιόντα είναι το δισθενές ασβέστιο και μαγνήσιο και τα μονοσθενή κατιόντα νάτριο και κάλιο. Επίσης το μέγεθος και το σχήμα των κρυστάλλων επηρεάζουν την ειδική επιφάνεια του ορυκτού. Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος του κρυστάλλου τόσο αυξάνεται και η ειδική επιφάνεια. Το αντίστοιγο μέγεθος για τους σμεκτίτες είναι μεταξύ 0,2 έως 2μm ενώ η μορφολογία τους έχει παρατηρηθεί είτε με ρομβική ή εξαγωνική μορφή, πλακοειδής και σπάνια ινώδης. Λόγω λοιπόν της φυλλώδους δομής, όταν το νερό εισέρχεται στο πλέγμα του σμεκτίτη, και συγκεκριμένα στον ενδοστοιβαδικό χώρο προκαλεί αποχωρισμό των κρυστάλλων κατά των άξονα c με αποτέλεσμα να αυξάνεται η δομική του μονάδα. Ακολουθώντας την αντίθετη κατεύθυνση, δηλαδή την ξήρανση ο άξονας c επανέρχεται στην αρχική του θέση (Odom, 1984). Αντίστοιχα με τον παλυγκορσκίτη έτσι και ο σμεκτίτης εμφανίζει εξαιρετικές ρεολογικές ιδιότητες. Λόγω των κολλοειδών ιδιοτήτων του έχει την ικανότητα οι κρύσταλλοι του να παραμένουν αιωρούμενοι σε υδατικό περιβάλλον. Καθώς απωθούνται το μεταξύ τους από το ηλεκτρικό δυναμικό, δημιουργούν ένα κολλοειδές σύστημα. Σε μεγάλη συγκέντρωση σμεκτίτη, μπορεί να δημιουργηθεί ρευστό με υψηλό ιξώδες. Τέλος σημαντική ιδιότητα αποτελεί η θρόμβωση. Συγκεκριμένα, η παρουσία ηλεκτρολυτών, λόγω ετερώνυμων ηλεκτρικών φορτίων είναι δυνατόν να προκαλέσει πήξη/θρόμβωση και καταβύθιση.

Εξαιτίας των παραπάνω ιδιοτήτων, αλλά και με τις ιδιότητες που προκύπτουν ύστερα από τη βελτιστοποίηση του, ο σμεκτίτης χρησιμοποιείται σε πλήθος εφαρμογών, όπως:

17

- Ρευστά γεωτρήσεων
- Σφαιροποίηση σιδηρομεταλλευμάτων
- Λευκαντική Γη
- Στη γεωργία και κτηνοτροφία
- Στο περιβάλλον
- Ως απορροφητικό υλικό
- Σε άμμους χυτηρίων
- Στα κεραμικά
- Ση βιομηχανία χρωμάτων
- Στην ιατρική
- Στη παραγωγή απορρυπαντικών
- Στη βιομηχανία χαρτιού
- Ως αφυγαντρικό μέσο

2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΓΕΩΛΟΓΙΑ

2.1. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

Οι μετά αλπικοί σχηματισμοί στον ελλαδικό χώρο εντοπίζονται στο εσωτερικό και πίσω από το σύγχρονο Ελληνικό τόξο. Αποτελούνται από στρώματα τα οποία επικάθονται ασύμφωνα στους αλπικούς σχηματισμούς και αποτέθηκαν κατά τη διάρκεια της Νεογενούς-Τεταρτογενούς εποχής. Οι μετα-Αλπικές αποθέσεις αποτελούνται κυρίως από χερσαία κλαστικά, ποτάμια και λιμναία ιζήματα. Τα κλαστικά τύπου ιζήματα κυριαρχούν στους μετα-ορογενετικούς σχηματισμούς, χωρίς να αλλάζουν σημαντικά τα φυσικά γεωγραφικά τους στοιχεία. Εκτός από τα χερσαία ιζήματα εντοπίζονται κατά τόπους θαλάσσιας προέλευσης μετα-Αλπικά ιζήματα όπως στη Β. Πελοπόννησο και στη Κρήτη. Όπως τα μετα-Αλπικά ιζήματα επικάθονται ασύμφωνα στα Αλπικά στρώματα αντίστοιχα λειτουργούν και οι μολασσικοί σχηματισμοί (Εικ.4,5). Η διαφορά τους έγκειται στο γεγονός ότι οι σχηματισμοί της Μολάσσας αποτίθενται σε λεκάνες που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της ορογένεσης, με διεύθυνση παράλληλη προς τη φορά της. Αντίθετα οι μετα-Αλπικοί σχηματισμοί αποτίθενται σε λεκάνες που σχηματίζονται είτε έξω από το ορογενετικό τόξο ή μέσα σε αυτό αλλά με διαφορετική γεωμετρία (Papanikolaou and Royden, 2007).

Οι μολασσικοί σχηματισμοί στην Ελλάδα εντοπίζονται σε τρεις μεγάλες λεκάνες οι οποίες λειτούργησαν ανεξάρτητα σε διαφορετικές περιοχές και περιόδους ακολουθώντας τη μετατόπιση του Ελληνικού ορογενετικού τόξου (Papanikolaou 1986, 1993). Πρόκειται για τις λεκάνες 1) Ροδόπης-Βόρειου Αιγαίου με ηλικία Ηώκαινο-Ολιγόκαινο, 2) Μέσο Ελληνική αύλακα με ηλικία Ολιγόκαινο-Μέσο Μειόκαινο και 3) Θάλασσα της Κρήτης με ηλικία Μέσο-Άνω Μειόκαινο.

Τα ιζήματα της μέσο Ελληνικής αύλακας εντοπίζονται στα όρια του Ελλαδικού χώρου στις περιοχές Τρίκαλα, Καλαμπάκα, Καρδίτσα, Καστοριά και Γρεβενά ενώ συνεχίζουν μέσα στην Αλβανία. Η βάση της λεκάνης εντοπίζεται στα δυτικά όρια της Πίνδου στις περιοχές της Δυτικής Θεσσαλίας, στους οφιόλιθους της Πίνδου μαζί με τον φλύσχη της Κρανιάς. Στη Κρανιά, έχουν καταγραφεί οφιολιθικά κροκαλοπαγή τα οποία προς τα ανώτερα στρώματα μεταπίπτουν στο φλύσχη. Τα ανατολικά περιθώρια της λεκάνης έχουν παρατηρηθεί σε πολύ λίγες περιοχές καθώς έχουν μετατοπιστεί από τη τεκτονική της περιοχής (Brunn, 1956, Desprairies, 1979).



Εικόνα 4. Γεωλογικός χάρτης της ευρύτερης περιοχής έρευνας. Αποτελείται από τα ενωμένα φύλλα χάρτη Κνίδη (αριστερά) και Λιβαδερό (δεξιά). (Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών & Μελετών, κλίμακα 1:50,000). Υπόμνημα: (ΙΓΜΕ: Φύλλο χάρτη Λιβαδερό, 2015) (H.al1: Ολόκαινο. Σύγχρονες προσχώσεις και ελουβιακός μανδύας, Pt.c: Αν. Πλειστόκαινο. Κροκαλοπαγή, Pt.l,c: Κ. Πλειστόκαινο. Ερυθρές άργιλοι, κροκαλολατυποπαγή, άμμοι, Plis-Pti.li,Sme: Α. Πλειόκαινο-Κ. Πλειστόκαινο. Άμμοι, ψαμμίτες, άργιλοι, Pli.lig: Πλειόκαινο. Μάργες, άργιλοι, άμμοι, λιγνίτες, Mi.c: Κ.

Μειόκαινο. Μολάσσα, K9.fg: Α. Μαιστρίχτιο. Φλύσχης, K8.k: Σενόνιο. Λεπτοπλακώδεις Ασβεστόλιθοι, K3-8.k: Βαρρέμιο/Άλμιο-Σενόνιο. Ασβεστόλιθοι, Js.k.b: Αν. Ιουρασικό Νηριτικοί ασβεστόλιθοι, δo.pla: Μ. Ιουρασικό. Ηφαιστειακή οφιολιθική ενότητα, ο,π,σ: Μ. Ιουρασικό Υπερβασική ενότητα(σ), χαρτζβουργίτες-δουνίτες (0,π,σ), δουνίτες (0), Js.mg: K-M. Ιουρασικό. Τεκτονο-ιζηματογενές υπο-οφιολιθικό mélange, Tm-Ji.k: Ασβεστόλιθοι κρυσταλλικοί, Pz.gn,ab: Γνεύσιοι-γνευσιοσχιστόλιθοι-σχιστόλιθοι), (ΙΓΜΕ: Φύλλο χάρτη Κνίδη, 1974) (al: Ολόκαινο. Σύγχρονες προσχώσεις, H.sc/H.cs: Ολόκαινο. Παλαιά και σύγχρονα πλευρικά κορήματα (H.sc) και κώνοι κορημάτων (H.cs), H.tr: Ολόκαινο. Χερσαίες αποθέσεις, H.t: Ολόκαινο. Ποτάμιες αναβαθμίδες του Αλιάκμονα, H.cs: Ολόκαινο. Παλαιοί κώνοι κορημάτων. Ptiv,sc: Πλειστόκαινο. Συσσώρευση διαφόρων τύπων αδροκλαστικών ιζημάτων, Pt.br: Πλειστόκαινο. Ασβεστολιθικές συσσωρεύσεις, Pls-Pt.c: Α. Πλειόκαινο-Πλειστόκαινο. Κροκαλοπαγή, ψαμμίτες, άμμοι και κοκκινοχώματα, Pls-Pt.l: Α. Πλειόκαινο-Πλειστόκαινο. Ποτάμιες και λιμναίες αποθέσεις, Pl-Pt: Πλειόκαινο-Κ. Πλειστόκαινο. Λιμναίες αποθέσεις, Pl: Πλειόκαινο. Κροκαλοπαγή, άμμοι, μάργες, M1-3.c: Α. Ακουιτάνιο-Βουρδιγάλιο. Σειρά Τσοτυλίου. Οφιολιθικά κροκαλοπαγή, M1-3.st,m: Ακουιτάνιο-Βουρδιγάλιο. Σειρά Τσοτυλίου. Ψαμμίτες, μάργες, ψαμμιτομάργες, Fe-Ni: Ακουιτάνιο-Βουρδιγάλιο. Σειρά Τσοτυλίου. Σιδηρονικελιούχες φάσεις, M1.c: Ακουιτάνιο. Σειρά Πενταλόφου, fg: Α. Μαιστρίχτιο. Φλύσχης, Jm-Ks.k: Μ. Ιουρασικό-Σενώνιο. Ασβεστολιθική σειρά Ζυγοστή., K4.7.k: Άλβιο-Τουρώνιο. Ασβεστιτικοίμαργαϊκοί ψαμμίτες και ασβεστόλιθοι Λαγκαδακίων, J12-K5.k: Κιμμερίδιο-Άλβιο. Ασβεστόλιθοι, J13-K1: Τιθώνιο-Βερριάσιο. Ασβεστόλιθοι, T3-J5.k: Α. Λαδίνιο-Δομέριο. Ασβεστόλιθοι, T3-J5.sh: Α. Λαδίνιο-Δομέριο. Σχιστοψαμμιτοκερατολιθική διάπλαση, Οφιολιθικό σύμπλεγμα Βούρινου. Ιουρασικό:(hn: Κερατόλιθοι «Λαγκαδάκια», la: Λάβα, δα: Δακίτης, q→n: Χαλαζιακός διορίτης, η: Διορίτης, **θ**: Νοριτικός γάββρος, **θ,πρ**: Εναλλαγές νοριτικού γάββρου και πυροξενίτη, **σ,θ,πρ**: Περιδοτίτες με πολλούς πηγματίτες από γάββρο-πυροξενίτη, πρ: Πυροξενίτης, π: Περιδοτίτης, π.ο: Εναλλαγές δουνίτη με χαρτζβουργίτη ο: Δουνίτης, σ: Σερπεντίνης), **Κ..c.k**: Κ. Κρητιδικό. Κροκαλοπαγή και ασβεστόλιθοι)

Πάνω από τη σειρά της Κρανιάς, αλλά και στα ανατολικά όρια της Πίνδου, παρατηρούνται μεγάλες αποθέσεις κλαστικών ιζημάτων αποτελούμενα κυρίως από κροκαλοπαγή, ψαμμίτες και μάργες. Ωστόσο λόγω της παρουσίας δελταϊκών αποθέσεων, υπάρχουν αλλαγές κατά μήκος της λεκάνης (Desprairies, 1979). Στην μέσο Ελληνική αύλακα έχουν διακριθεί διάφοροι σχηματισμοί.

Πάνω από το σχηματισμό της Κρανιάς, όπου προ αναφέρθηκε, βρίσκεται ο σχηματισμός Επταχωρίου που αποτελείται κυρίως από Ολιγοκαινικές μάργες. Στη συνέχεια εντοπίζεται ο σχηματισμός Πενταλόφου. Αποτελείται από μεγάλους όγκους κροκαλοπαγών και ψαμμιτών ηλικίας Άνω Ολιγόκαινο-Ακουιτάνιο. Πρόκειται για τους σχηματισμούς στη περιοχή των Μετεώρων. Έπειτα ακολουθεί ο σχηματισμός Τσοτυλίου. Περιλαμβάνει μεγάλες σε πάχος μάργες και ψαμμίτες, ηλικίας Κατώτερο Μειόκαινο. Τέλος εντοπίζεται η σειρά Όντρια. Αποτελείται από ψαμμίτες και

μαργαϊκούς ασβεστόλιθους ηλικίας Μέσο-Άνω Μειόκαινο. Ο σχηματισμός Όντρια αποτελεί το κλείσιμο της στρωματογραφικής ακολουθίας. Βρίσκεται στα βόρεια της λεκάνης, Νότια της Καστοριάς. Στους σχηματισμούς της βρέθηκαν κελύφη από δίθυρα, κοράλλια και άλλα θαλάσσια απολιθώματα που υποδηλώνουν περιβάλλον ρηχής θάλασσας. Επιπλέον σηματοδοτεί το τελευταίο ανυψωτικό επεισόδιο της λεκάνης κατά τη διάρκεια του μέσου Μειόκαινου και το τέλος της βαθιάς κλαστικής ιζηματογένεσης (Brunn, 1956).

Η περιοχή μελέτης της παρούσης διδακτορικής έρευνας περιορίζεται στην ευρύτερη περιοχή της λεκάνης των Βεντζίων. Η αναφερομένη λεκάνη βρίσκεται στη περιοχή Γρεβενών-Κοζάνης στη Δυτική Μακεδονία. Η ηλικία του ευρύτερου «ιζηματολογικού» καθεστώτος της περιοχής καθορίζεται στο Πλειο-Πλειστόκαινο.

Γεωλογικά η περιοχή της Δυτικής Μακεδονίας αποτελείται από τη Πελαγονική ζώνη και τη ζώνη της Πίνδου. Η Πελαγονική ζώνη στη περιοχή χαρακτηρίζεται από μεταμορφωμένα πετρώματα και γρανίτες Παλαιοζωικής- Μεσοζωικής ηλικίας. Η ζώνη Πίνδου χαρακτηρίζεται από τη παρουσία του φλύσχη και των Μεσοζωικών – Καινοζωικών ασβεστόλιθων ενώ στις ζώνες εντοπίζονται οφιολιθικά πετρώματα, συγκεκριμένα στις δυτικές παρυφές της Πελαγονικής αλλά και στις ανατολικές της Πίνδου. Μεγάλο τμήμα των δύο ζωνών καλύπτεται από τα μολασσικά ιζήματα της Μεσοελληνικής αύλακας, από τις μετά ορογενετικές λιγνιτοφόρες λεκάνες της Πτολεμαΐδας, Κοζάνης και των Σέρβιων όπως και της λεκάνης των Βεντζίων.

Οι κύριοι γεωλογικοί σχηματισμοί, που λειτουργούν ως υπόβαθρο της λεκάνη ενδιαφέροντος από τους νεότερους προς τους παλαιότερους σχηματισμούς, είναι οι εξής (Εικ.5):

- Πλευρικά κορήματα και κώνοι κορημάτων: αποτελούνται από ανθρακικές και σχιστολιθικές κροκάλες και λατύπες συγκολλημένες με ερυθρόχρωμο ανθρακικό υλικό με πάχος 30 μέτρα.
- Ιζήματα Άνω Πλειόκαινου Κάτω Πλειστόκαινου: αποτελούνται από ποτάμιες και λιμναίες αποθέσεις με χαλαρά κροκαλοπαγή, χαλαρούς ψαμμίτες και άμμους, κυανές, υποπράσινες, κιτρινέρυθρες αργίλους. Το πάχος της σειράς φτάνει έως τα 200 μέτρα.
- Πλειοκαινικά ιζήματα στη λεκάνη της Κοζάνης: αποτελούνται από κροκαλοπαγές βάσης το οποίο εξελίσσεται προς τα πάνω σε άμμους και μάργες.

Στα ανώτερα μέλη της σειράς, παρατηρείται να επικρατούν οι μάργες αλλά και να εναλλάσσονται με συνεκτικές άμμους.



Εικόνα 5. Ψηφιακός λιθολογικός χάρτης της λεκάνης των Βεντζίων (από φύλλο χάρτη ΙΓΜΕ Κνίδη 1974 και Λιβαδερό 2015, κλ. 1:50.000) όπου υποδεικνύονται οι θέσεις/ορυχεία Πευκάκι, Πυλωροί και Χαραμή, καθώς και οι θέσεις δειγματοληψίας των εξεταζόμενων δειγμάτων.
Υπόμνημα

X Θέσεις Ορυχείων 🕨 Δείγματα Υποβάθρου Ολόκαινο. Σύγχρονες προσχώσεις. — Α. Πλειστόκαινο. Κώνοι Κορημάτων. Α. Πλειστόκαινο. Πλευρικά Κορήματα και Κώνοι Κορημάτων. 35 Α. Πλειστόκαινο (Βούρμιο). Κροκαλοπαγή. 🚧 Α. Πλειόκαινο-Πλειστόκαινο. Ποτάμιες και Λιμναίες αποθέσεις. Πλειόκαινο-Κ. Πλειστόκαινο. Λιμναίες αποθέσεις. 🗱 Πλειόκαινο. Άμμοι-Ψαμμίτες-Άργιλοι. 💴 Πλειόκαινο. Άμμοι Μάργες Άργιλοι Κροκαλοπαγή. 🎫 Μειόκαινο, Ά. Ακουιτάνιο-Βουρδιγάλιο. Σειρά Τσοτυλίου εναλλαγές Ψαμιτών, Μαργών και Ψαμμιτομαργών. 🊧 Μειόκαινο, Ά. Ακουιτάνιο-Βουρδιγάλιο. Σειρά Τσοτυλίου ενναλαγές Κροκαλοπαγών, Ψαμμιτών και Μαργών. Ακουιτάνιο. Σειρά Πενταλόφου. 💳 Κρητιδικό, Α. Μαιστρίχτιο. Φλύσχης. // Μ.Ιουρασικό.-Α.Κρητιδικό. Ασβεστόλιθοι. 🛩 Άλβιο Τουρώνιο. Ασβεστόλιθοι Λαγκαδακίων και Ασβεστιτικοί-Μαργαϊκοί Ψαμμίτες. ± Κιμμερίδιο Άλβιο. Ασβεστόλιθοι. Τιθώνιο-Βερριάσιο. Ασβεστόλιθοι. 🛲 Μ.Τριαδικό-Κ.Ιουρασικό. Κρυσταλλικοί Ασβεστόλιθοι Λεπτοταινιώδεις με Πυριτόλιθους. Μ.Τριαδικό-Κ. Ιουρασικό (Αν. Λαδίνιο-Δομέριο). Ασβεστόλιθοι. 📖 Ιουρασικό, Α. Λιάσιο-Κ.Μάλμιο. Διορίτης. Ň Ιουρασικό, Α. Λιάσιο-Κ.Μάλμιο. Βασαλτική Ανδεσιτική Λάβα. 💻 Ιουρασικό, Α. Λιάσιο-Κ.Μάλμιο. Δακίτης. Ιουρασικό, Α. Λιάσιο-Κ.Μάλμιο. Χαλαζιακός Διορίτης. 💳 Ιουρασικό, Α. Λιάσιο-Κ.Μάλμιο. Νοριτικός γάββρος. 🛲 Ιουρασικό, Α. Λιάσιο-Κ.Μάλμιο. Περιδοτίτες με πολλούς Πηγματίτες από Γάββρο-Πυροξενίτη. 📕 Ιουρασικό, Α. Λιάσιο-Κ.Μάλμιο. Πυροξενίτες. 💻 Ιουρασικό, Α. Λιάσιο-Κ.Μάλμιο. Περιδοτίτης. 🚥 Ιουρασικό, Α. Λιάσιο-Κ.Μάλμιο. Ενναλαγές Δουνίτη-Χαρτζβουργίτη. Ιουρασικό, Α. Λιάσιο-Κ.Μάλμιο. Δουνίτης. 🜌 Ιουρασικό, Α. Λιάσιο-Κ.Μάλμιο. Σερπεντινίτης. Κ-Μ.Ιουρασικό. Τεκτονο-Ιζηματογενές υπο-Οφιολιθικό melange. — Κ.Κρητιδικό. Τεκτονικό κάλυμμα Βερμίου. 🚧 Παλαιοζωικό. Γνεύσιοι-Γνευσιοσχιστόλιθοι-Σχιστόλιθοι.

Εικόνα 6. Υπόμνημα του λιθολογικού χάρτη της Εικ.5.

4. Μολασσικά ιζήματα της σειράς Τσοτυλίου: ανήκουν στα ιζήματα της Μεσοελληνικής αύλακας. Χαρακτηρίζονται ως μετά αλπικού τύπου τα οποία αποτέθηκαν κατά τη διάρκεια του Ολιγοκαίνου με Μειόκαινο. Υλικά τροφοδοσίας των ιζημάτων αυτών ήταν οι αναδυόμενες οροσειρές της Πίνδου και της Πελαγονικής. Οι εναλλαγές μεταξύ των χερσαίων, χερσοποτάμιων, λιμναίων και θαλάσσιων ιζημάτων μέσα στην αύλακα, οφείλεται στη διαρκή της καταβύθιση. Η ιζηματογένεση πλήρωνε με θαλάσσια ιζήματα το χώρο και στη συνέχεια λειτουργούσε ως λίμνη ή κλειστή λιμνοθάλασσα. Ο εναλλασσόμενος σχηματισμός αυτών των ιζημάτων ακολούθησε την κύρια παροξυσμική φάση των αλπικών πτυχώσεων και αποτελεί την τεκτοφάση της Μολάσσας (Μουντράκης, 1991). Η

σειρά αυτή αποτελείται από εναλλαγές ψαμμιτών, κροκαλοπαγών και λευκότεφρων έως κυανότεφρων μαργών. Στη βάση της σειράς εντοπίζονται τα οφιολιθικά κροκαλοπαγή και εξελίσσονται προς τα ανώτερα μέλη σε εναλλαγές ψαμμιτών, μαργών και ψαμμιτομαργών. Επίσης παρατηρήθηκαν σιδηρονικελιούχες εμφανίσεις σε κατώτερα μέλη της σειράς τα οποία επικάθονται ασύμφωνα στους οφιόλιθους. Το μέγιστο πάχος της σειράς ανέρχεται στα 200 μέτρα.

- 5. Φλύσχης: εντοπίζεται με τη μορφή περιορισμένων εμφανίσεων μεταψαμμιτών, μεταπηλιτών και ασβεστομαργαϊκών ασβεστόλιθων που μεταπίπτουν σε πλακώδεις ασβεστόλιθους με μάργες. Το πάχος του είναι έως 200 μέτρα και η ηλικία Άνω Κρητιδική (Άνω Μαιστρίχτιο).
- 6. Πελαγονικό κάλυμμα: αποτελείται από νηριτικούς ασβεστόλιθους με ηλικία Άνω Ιουρασικό -Κάτω Κρητιδικό και επικάθονται επικλυσιγενώς πάνω στο οφιολιθικό σύμπλεγμα καθώς και στους λεπτό-πλακώδεις ασβεστομαργαϊκούς ασβεστόλιθους.
- 7. Οφειολιθικο σύμπλεγμα Βούρινου: Υπερβασικά, συχνά σχιστοποιημένα, φυλλώδη πετρώματα. Στη βάση εντοπίζονται σερπεντινίτες και στη συνέχεια η μανδυακή σειρά με εναλλαγές από χαρτζβουργίτες και δουνίτες. Επιπλέον έχουν εντοπιστεί δουνίτες πλούσιοι σε χρωμίτη. Εμφανίζονται ακόμα νοριτικός γάββρος και διορίτης με ηλικία Μέσο Ιουρασικό. Το οφιολιθικό σύμπλεγμα αντιπροσωπεύει τον παλιό κατεστραμμένο ωκεάνιο φλοιό του ωκεανού της Τηθύος και έχει πάχος έως 700 μέτρα. Επίσης εμφανίζεται λάβα βασαλτικήςανδεσιτικής σύστασης καθώς και κερατόλιθος στη περιοχή Λαγκαδάκια.
- 8. Ασβεστόλιθοι: εντοπίζονται κρυσταλλικοί λευκοί-λευκότεφροι μέσο έως παχυστρωματώδεις ασβεστόλιθοι οι οποίοι μεταβαίνουν προς τα ανώτερα στρώματα σε λεπτοστρωματώδεις. Η ηλικία τους είναι Μέσο Τριαδικό με Κατώτερο Ιουρασικό. Έχουν εντοπιστεί σε πάχος πάνω από 500 μέτρα.
- 9. Κρυσταλοσχιστώδες υπόβαθρο: το υπόβαθρο αποτελείται από γνεύσιουςγνευσιοσχιστόλιθους-σχιστόλιθους παλαιοζωικής ηλικίας. Μέσα στο κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο είναι συχνή η εμφάνιση χαλαζιακών φλεβών με πάχος που ξεπερνάει τα 1000 μέτρα.
- 10. Τεκτονικό-ιζηματογενές mélange: αποτελείται από σχιστόλιθους και φυλλίτες με μετάπτωση σε ασβεστομαργαϊκούς σχιστόλιθους. Χαρακτηριστικό γνώρισμα

είναι η πρασινοσχιστολιθική φάση μεταμόρφωσης με ηλικία κάτω-μέσο Ιουρασικό και πάχος έως 50 μέτρα.



Εικόνα 7. Αντιπροσωπευτική στρωματογραφική στήλη της περιοχής μελέτης (ΙΓΜΕ, φύλλο χάρτη Λιβαδερό. Κλ. 1:50.000).

Αναφορικά με τους οφιόλιθους, αναπτύσσονται σε δύο κύριες ζώνες, την Υποπελαγονική και την ζώνη Αξιού με διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ (Aubouin et al., 1970, Μαράτος, 1972, Celet, 1980). Στη Δυτική Ελλάδα εντοπίζονται στο οφιολιθικό σύμπλεγμα του Βούρινου (Moores, 1969a, Rassios et al., 1983, Beccaluva, et al., 1984, Κωνσταντοπούλου, 1990, Konstantopoulou and Economou-Eliopoulos, 1990, Rassios and Smeith, 2000, Καψιώτης, 2008), της Πίνδου (Capedri et al., 1980-1982, Kostopoulos, 1988, Rassios, 1991, Jones and Robertson, 1991, Saccani and Photiades, 2004, Prichard et al, 2008, Καψιώτης, 2008), της Όθρυος (Smeith et al, 1975, Economou and Naldrett, 1984, Μιγκίρος, 1990, Rassios and Konstantopoulou, 1992, Dijkstra et al., 2001, Barth et al., 2008, Barth and Gluhak 2009, Κουτσοβίτης, 2009, Koutsovitis et al., 2013, 2018) και της Εύβοιας (Simantov et al., 1987, Gartzos et al., 1990, Robertson, 1990, 1991, de Bono, 1998, Danelian and Robertson, 2001). Επίσης παρατηρούνται και μικρότερες οφειλοθικές εμφανίσεις, στο Κόζιακα, τη Καστοριά, το Βέρμιο, στην Ανατολική Θεσσαλία, στην Έδεσσα και στην Οίτη-Καλλίδρομο. Ερευνητές όπως (Brunn, 1956, Spray and Roddick, 1980, Robertson and Dixon, 1984, Smeith and Spray, 1984, Jones and Robertson, 1991, Pe-Piper and Piper 1991, Robertson 2004, Hatzipanagiotou and Pe-Piper, 1995, Robertson and Mountrakis, 2006, Rassios and Dilek, 2009, Papanikolaou, 2009, Koutsovitis, 2017) κατέληξαν στο συμπέρασμα πως η τεκτονική επώθηση των οφιόλιθων συνέβη κατά τη διάρκεια του Ιουρασικού-Κρητιδικού.

Από την Ανατολική μεριά εντοπίζονται στην ζώνη Αξιού ενώ άλλες μικρότερες συναντώνται στη Σερβομακεδονική ζώνη και στη ζώνη Ροδόπης. Επίσης σε νησιά όπως η Ρόδος, η Κάρπαθος, η Λέσβος, η Τήνος και η Κρήτη.

2.2. TEKTONIKH Σ THN EYPYTEPH ПЕРІОХН ТОУ ВОУРІNОУ

Η περιοχή χαρακτηρίζεται από έντονη ρηξιγενή τεκτονική. Οι διαρρήξεις είναι εφελκυστικού τύπου. Οι δομές αυτές λειτουργούν στη περιοχή, από τις αρχικές αποθέσεις της Μεσοελληνικής αύλακας μέχρι σήμερα (Εικ. 8). Δομές που επηρεάζονται, κυρίως από τη τεκτονική, είναι τα πετρώματα του υποβάθρου. Συγκεκριμένα τα κρυσταλλικά πετρώματα της Πελαγονικής ζώνης, το οφιολιθικό σύμπλεγμα του Βούρινου, τα μολασσικά ιζήματα της σειράς Τσοτυλίου και τα ιζήματα της λεκάνης των Βεντζίων με ηλικία Πλειο-Πλειστόκαινο.

Παρατηρούνται τρία κύρια συστήματα διαρρήξεων: το πρώτο με BA-NΔ προσανατολισμό, το δεύτερο με BΔ-NA ενώ εντοπίζονται και ζώνες ρηγμάτωσης με διεύθυνση Α-Δ. Επιπλέον εντοπίζονται, στα μολασσικά ιζήματα και τα κρυσταλλικά πετρώματα, ανάστροφες δομές οι οποίες δημιουργούνται από ρήγματα βαρύτητας (Εικ.8).



Εικόνα 8. Γεωλογικός χάρτης της Μεσοελληνικής αύλακας (τροποποιημένο από Brunn, 1956, Savoyat & Lalechos, 1969,1972, Savoyat et al., 1971a,b, Savoyat & Monopolis, 1972, Vamvaka et al., 2004, 2006).

2.3. Λ EKANH EN Δ IA Φ EPONTO Σ

Η ηλικία της λεκάνης, στην οποία έχουν εντοπιστεί τα κοιτάσματα που ερευνώνται στην παρούσα διατριβή, έχει προσδιοριστεί τόσο από τη δράση των ρηγμάτων αλλά και από τις απολιθωματοφόρες θέσεις που έχουν εντοπιστεί στην ευρύτερη περιοχή. Πιο συγκεκριμένα η απολιθωματοφόρος θέση θηλαστικών ειδικότερα προβοσκιδωτών, στη τοποθεσία Δαφνερό εντοπίζεται μέσα σε κλαστικές ποτάμιες αποθέσεις. Αποτελείται από άμμους, κροκαλοπαγή, ενστρώσεις ψαμμιτών και φακούς αργίλων. Κατά συνέπεια η ηλικία της λεκάνης προσδιορίζεται στο Πλειο-Πλειστόκαινο και συγκεκριμένα στο Βιλαφράγγιο (=2Ma) (Kostopoulos & Koufos, 2000).

Όσον αφορά τους σχηματισμούς της λεκάνης (Εικ.7), αυτοί επικάθονται με γωνιώδη ασυμφωνία στο υπόβαθρο ενώ το μέσο πάχος των κλαστικών ιζημάτων ανέρχεται σε 200m. Κατώτερο μέλος των ιζημάτων της λεκάνης αποτελεί το κροκαλοπαγές βάσης. Είναι μονόμικτο και αποτελείται από τους οφιόλιθους του Βούρινου. Ωστόσο δεν αποκλείεται και η ύπαρξη και άλλων πετρωμάτων καθώς υπάρχουν διαφορετικές πηγές τροφοδοσίας.

Εναλλαγές κροκαλοπαγών με ερυθροκαστάνινες αργιλικές ενστρώσεις αποτελούν τα ενδιάμεσα μέλη της σειράς. Οι αργιλικές ενστρώσεις φανερώνουν αλλαγές στο περιβάλλον απόθεσης. Επιπλέον στις αργιλικές ενστρώσεις συχνά παρατηρούνται οι παρεμβολές από ψηφιδοπαγή υπερβασικής σύστασης, ενώ οι άργιλοι είναι αμμούχοι.

Τέλος τα ανώτερα μέρη της λεκάνης είναι λεπτομερή, στα οποία έχουν σχηματιστεί τα κοιτάσματα παλυγκορσκίτη και Fe-Mg σμεκτίτη. Αποτελούνται από αργιλικές ενστρώσεις που κατά τόπους εναλλάσσονται με ψηφιδοπαγή ή κροκαλοπαγή με υπερβασικής σύστασης ψηφίδες ή κροκάλες

3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

3.1. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Η δειγματοληψία των ολικών αργιλικών δειγμάτων και του υποβάθρου πραγματοποιήθηκε τόσο στους λατομικούς χώρους της εταιρείας Γεωελλάς Α.Μ.Μ.Α.Ε όσο και από της περιοχές έξω από αυτούς. Η χαρτογραφική αποτύπωση των δειγμάτων έγινε στο Ελληνικό γεωδαιτικό σύστημα αναφοράς ΕΓΣΑ 87 με ελλειψοειδές εκ περιστροφής GRS80. Στην Εικόνα 9 παρουσιάζεται ο ψηφιακός μορφολογικός χάρτης της περιοχής και στην Εικόνα 5 ο λιθολογικός χάρτης της ευρύτερης περιοχής μελέτης, οι οποίοι δημιουργήθηκαν με το λογισμικό arcmap έκδοση 10.5, προϊόν της σειράς προγραμμάτων γεωχωρικής επεξεργασίας ArcGIS της Esri.

Στο χάρτη (Εικ.9) αποτυπώνονται οι σύγχρονες υδρογεωλογικές λεκάνες, τα ρέματα και ο Αλιάκμονας ποταμός, όπου καταλήγουν στη τεχνητή λίμνη Πολυφύτου. Επίσης με διαβαθμισμένα χρώματα από τα υψηλότερα (άσπρο, έως τα χαμηλότερα γαλάζιο) αποτυπώνονται οι ισοϋψείς. Επίσης παρουσιάζονται οι θέσεις των λατομείων όπου πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες. Το λατομείο Πευκάκι βρίσκεται στη ΒΔ υδρογεωλογική λεκάνη. Παρατηρείται ότι δέχεται ρέματα κυρίως από τους υπερβασικούς όγκους του Βούρινου και του Κίσσαβου. Αντίθετα το λατομείο Πυλωροί τοποθετείται στην ΝΔ υδρογεωλογική λεκάνη, και επηρεάζεται εντονότερα από τα μολασσικά ιζήματα που εντοπίζονται κυρίως προς τα νότια. Τα λατομεία Βελανίδα και Χαραμή ανήκουν στη ΒΑ υδρογεωλογική λεκάνη η οποία τροφοδοτείται από ρέματα που προέρχονται τόσο από τους υπερβασικούς όγκους στα βόρεια αλλά και από τους μολασσικούς σχηματισμούς στα νότια.



Εικόνα 9. Ψηφιακός μορφολογικός χάρτης της λεκάνης των Βεντζίων (ΙΓΜΕ, φύλλο χάρτη Κνίδη 1974 και Λιβαδερό 2015, κλ. 1:50.000), στον οποίο αποτυπώνονται οι θέσεις δειγματοληψίας από τα ορυχεία Πευκάκι, Πυλωροί, Χαραμή όπως και οι θέσεις δειγματοληψίας των εξεταζόμενων δειγμάτων.

3.1.1. ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ

Συνολικά συλλέχθηκαν 14 δείγματα περιφερειακά από τη λεκάνη μελέτης. Επιλέχθηκαν διάφοροι τύποι πετρωμάτων που είναι αντιπροσωπευτικά του υποβάθρου που συναντώνται σε κάθε θέση δειγματοληψίας. Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται αυτοί οι τύποι και περιγράφονται αναλυτικά.

Πίνακας 3. Δειγματολη	Ιίνακας 3. Δειγματοληψία πετρωμάτων υποβάθρου της λεκάνης των Βεντζίων.							
ΔΕΙΓΜΑ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ							
	ПЕҮКАКІ							
YP1	Λευκός Ψαμμίτης							
YP2	Τεφρός Ψαμμίτης							
YP3	Εξαλλοιωμένο υπερβασικό / Σερπεντινίτης							
	ХАРАМН							
YP4	Κόκκινος κερατόλιθος							
YP5	Πυροξενίτης							
YP6	Χαλαζίτης							
YP7	Πυροξενίτης							
YP8	Κόκκινος κερατόλιθος							
YP9	Κερατόλιθος							
	ΠΙΞΑΡΙ ΡΕΜΑ							
YP10	Ψαμμίτης πλούσιος σε φεμικά συστατικά							
	ΠΥΛΩΡΟΙ							
YP11	Σερπεντινίτης							
YP12	Γεμα ανατολικά από Πολωροι - Ποροζενττης							
	PIZO							
YP13	Εξαλλοιωμένο υπερβασικό υπόβαθρο							
YP14	Υπερβασικό (Περιδοτίτης)							

3.1.2. ПЕҮКАКІ

Η δειγματοληψία στη θέση/ορυχείο Πευκάκι αποτελείται από 30 δείγματα (Πιν.4). Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε κατακόρυφη διάταξη από τα υψηλότερα στρώματα ως τα χαμηλότερα που έρχονται σε επαφή με το υπόβαθρο των περιθωρίων της λεκάνης. Κριτήριο για τον τρόπο δειγματοληψίας αποτέλεσε η συλλογή αντιπροσωπευτικών δειγμάτων των κύριων στρωμάτων που επικρατούν στη θέση/ορυχείο Πευκάκι. Από αυτά, τα δείγματα με κωδικό P27-P29 αποτελούν τα ανώτερα στρώματα της στρωματογραφικής ακολουθίας της περιοχής και συλλέχθηκαν από την ανατολική πλευρά του ορυχείου, καθώς απουσίαζαν από τη κύρια στήλη της δειγματοληψίας. Το δείγμα με κωδικό P1 αντιστοιχεί στο κατώτερο δείγμα, στη βάση των περιθωρίων της λεκάνης. Στο Πίνακα 4 παρουσιάζεται το χρώμα ή/και η χροιά των δειγμάτων. Η περιγραφή του χρώματος γίνεται με σειρά του επικρατέστερου χρώματος στο δείγμα. Το σύμβολο «±» αναφέρεται στη χροιά που αποδίδει το χρώμα στο σύνολο του δείγματος. Το χρώμα του δείγματος συνήθως αποδίδει και τα περιεχόμενα συστατικά του, με τις πράσινες αποχρώσεις να δείχνουν υλικά πιθανόν πλούσια σε σμεκτίτη ή/και σερπεντίνη, ενώ ο παλυγκορσκίτης αποδίδει συνήθως στα δείγματα τεφρό χρώμα.

Πίνακας 4. Δειγματοληψία από τα λατομεία Πευκάκι, Πυλωροί, Χαραμή						
	ПЕҮКАКІ	Π	ΥΛΩΡΟΙ	X	APAMH	
Δείγμα	Χρώμα	Δείγμα	Χρώμα	Δείγμα	Χρώμα	
P29	Καστανό πράσινο	PilKok (ко́ккіvo)	Ερυθρό ±πράσινο	Har 1	Κίτρινο- πράσινο	
P28	Πράσινο-κίτρινο	PilPr (πράσινο)	πράσινο	Har 2	Τεφρό ιώδες	
P27	Καστανό-πράσινο	Pil 9	ερυθρό	Har 3	Ιώδες τεφρό	
P26	Καστανό-μαύρο	Pil 8	Καστανό- κόκκινο-λευκό ±πράσινο	Har 4	Ιώδες τεφρό ±κίτρινο	
P25	Καστανό-Πράσινο - Κίτρινο-Κόκκινο	Pil 7B	Ανοιχτό ερυθρό ± πράσινο	Har 5	Πράσινο- κάστανο ±τεφρό ±κίτρινο	
P24	Καστανό	Pil 7A	Καστανό πράσινο	Har 6	Πράσινο κίτρινο	
P23	Ερυθρό	Pil 6	Ιώδες	Har 7	Πράσινο κίτρινο	
P22	Ερυθρό	Pil 5	Πράσινο ±κίτρινο	Har 8	Λευκό τεφρό	
P21		Pil 4	Πράσινο-ιώδες	Har 9	Λευκό τεφρό	
P20	Καστανό ιώδες (μαύρο)	Pil 3	Τεφρό-ιώδες	Har 10	Λευκό τεφρό	
P19	Καστανό-ιώδες	Pil 2	Ιώδες μαύρο	Har 11	Λευκό τεφρό	
P18	Καστανό-πράσινο	Pil 1	Πράσινο ιώδες	Har 12	Λευκό τεφρό	
P17	Καστανό-πράσινο	Pil 0A	Πράσινο κίτρινο	Har 13	Λευκό τεφρό	
P16A	Καστανό	Pil 0B	Τεφρό-πράσινο- λευκό	Har 14	Πράσινο κίτρινο ±τεφρό	
P16C	Καστανό-μωβ (ιώδες)	Pil -1	Τεφρό λευκό	Har 15	Καστανό κίτρινο ±πράσινο	
P15	Τεφρό (κίτρινο)	Pil -2	Λευκό ± τεφρό	Har 16	Πράσινο κίτρινο	
P14	Καστανό (πράσινο)	Pil -3	Μαύρο	Har 17	Λευκό τεφρό	

Δείγμα	Χρώμα	Δείγμα	Χρώμα	Δείγμα	Χρώμα
P13	Tracó			Hor 17A	Κίτρινο
115	Τεφρο				πράσινο
P12	Καστανό τεφοό			Har 18	Πράσινο
112	Καστανο-τεφρο			11a1 10	κάστανο
P11	Τεφοό			Har 10	Πράσινο
1 1 1	Τεφμο				κάστανο
	Καστανό-Ποάσινο -				Πράσινο
P10	Κίτοινο-Κόκκινο			Har 20	κάστανο
	καρινο-ποκκινο				±κίτρινο
					Πράσινο
P9	Καστανό-κίτρινο			Har 21	κάστανο
					±κίτρινο
PS	Καστανό-ποάσινο			Har 22	Καστανό
10	Kuotuvo-npuotivo			1141 22	πράσινο
P7	Καστανό-πράσινο			Har 23	Καστανό
1 /	(±κίτρινο)			11a1 25	πράσινο
P6	Καστανό τεφοό			Har 74	Καστανό
10	Καστανό τεφρό			1141 27	τεφρό ±κίτρινο
P5	ναστανό τεφοό			Har 25	Καστανό
15	καστάνο τεφρο			11a1 23	πράσινο
P/	Ποάσινο-καστανό			Har 81a	Πράσινο-
17	11pu0100-Ku01u00			11a1 01u	Κίτρινο
P3	Τεφοό λευκό			Har 81R	Πράσινο-
15	τεψμο λευκο				Κίτρινο
P2	Πράσινο				
P1	Πράσινο-κυανό				

3.1.3. ΠΥΛΩΡΟΙ

Η δειγματοληψία στη θέση/ορυχείο Πυλωροί αποτελείται από 17 δείγματα (Πιν.4). Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε κατακόρυφη διάταξη από τα ανώτερα έως τα κατώτερα στρώματα. Από αυτά, τα δείγματα με κωδικό PilKok (κόκκινο) και PilPr (πράσινο) αποτελούν τα ανώτερα στρώματα της θέσης Πυλωροί και συλλέχθηκαν εκτός της θέσης, ώστε να είναι στρωματογραφικά ολοκληρωμένη η δειγματοληψία. Το δείγμα με κωδικό Pil-3 αντιστοιχεί στο κατώτερο στρώμα. Να σημειωθεί πως στη θέση/ορυχείο Πυλωροί δεν εμφανίζεται στην κατακόρυφη στήλη δειγματοληψίας το υπόβαθρο της λεκάνης. Τα δείγματα που λήφθηκαν εντός της θέσης/ορυχείο Πυλωροί με το χρώμα τους, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4. Η περιγραφή του χρώματος γίνεται με σειρά του επικρατέστερου χρώματος στο δείγμα. Το σύμβολο «±» αναφέρεται στη χροιά του δείγματος.

3.1.4. XAPAMH

Η δειγματοληψία στη θέση/ορυχείο Χαραμή έγινε κατόπιν διάθεσης από την εταιρίας ΓΕΩΕΛΛΑΣ πυρηνοληπτικών γεωτρήσεων και αποτελείται από 20 δείγματα (Πιν.4). Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε κατακόρυφη διάταξη από τα υψηλότερα στρώματα. Τα δύο χαμηλότερα στη διάταξη της γεώτρησης δείγματα αφορούν δύο ρεγκόλιθους, δηλαδή εξαιρετικά εξαλλοιωμένο υπόβαθρο, ακριβώς πάνω από το μητρικό πέτρωμα. Το χρώμα τους παρουσιάζονται στο Πίνακα 4. Η περιγραφή του χρώματος γίνεται με σειρά του επικρατέστερου χρώματος στο δείγματος.

3.2. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ-ΞΗΡΑΝΣΗ

Καθώς τα ιζήματα και ιδιαίτερα αυτά που είναι πλούσια σε αργιλικά ορυκτά, από τη φύση τους περιέχουν υψηλό ποσοστό φυσικής υγρασίας, ήταν απαραίτητη η ξήρανση τους ώστε να πραγματοποιηθούν οι προγραμματισμένες μετρήσεις. Η ίδια διαδικασία ξήρανσης ακολουθήθηκε και για τα δείγματα υποβάθρου.

Αντιπροσωπευτική ποσότητα δείγματος ξηράθηκε σε φούρνο στους 105 °C για 48 ώρες ή μέχρι να σταθεροποιηθεί το βάρος του (ASTM D2216). Αφού ξηράθηκαν, αφέθηκαν για δύο ώρες σε ξηραντήρα ώστε να σταθεροποιηθεί το βάρος τους και έπειτα ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας 3 δεκαδικών ψηφίων. Όσες αναλύσεις αφορούν ολικό δείγμα έγιναν σε δείγματα κοκκομετρίας <2mm.

Για το διαχωρισμό των κλασμάτων της άμμου, της ιλύος και της αργίλου αρχικά τα ολικά δείγματα υποβλήθηκαν σε χημικές κατεργασίες κατά Jackson, (1974). Ωστόσο λόγω της φύσης των υλικών και των ιδιαίτερων φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, οι χημικές κατεργασίες διακόπηκαν, καθώς δεν ήταν δυνατός ο διαχωρισμός και απόληψη των τριών κλασμάτων. Για αυτό το λόγο, ακολουθήθηκε η μέθοδος της υγρής κοσκίνισης με απιονισμένο νερό με χρήση κόσκινου 2 mm για την αποσυσσωμάτωση και παραλαβή του κλάσματος <2 mm. Κατά αυτό τον τρόπο προέκυψαν δύο κλάσματα: το κλάσμα >2 mm και το κλάσμα <2 mm. Τα επιμέρους κλάσματα ξηράθηκαν και ζυγίστηκε το βάρος σύμφωνα με το πρότυπο (ASTM D2216). Ένα μέρος του κλάσματος <2 mm χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση πλήρους κοκκομετρικής ανάλυσης με τη μέθοδο της διάθλασης ακτίνων Laser, ενώ ένα άλλο μέρος χρησιμοποιήθηκε για την απομόνωση του αργιλικού κλάσματος (<2 μm) με τη μέθοδο της φυγοκεντρικής πλύσης. Για την απομόνωση του αργιλικού κλάσματος εφαρμόστηκε ο νόμος του Stokes σε συνθήκες λειτουργίας της φυγοκέντρου που διαθέτει ο Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, του Τμήματος Γεωλογίας, Α.Π.Θ., 1000 rpm για 2,5 min.

3.3. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Η κοκκομετρική ανάλυση του κλάσματος <2 mm για κάθε εξεταζόμενο δείγμα, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της διάθλασης ακτίνων Laser, μετά από εισαγωγή ξηρού δείγματος σε αναλυτή με της εταιρείας MALVERN Mastersizer 2000.



Εικόνα 10. Συσκευή κοκκομετρικής ανάλυσης MALVERN Mastersizer 2000 (www.monash.edu)

Η αρχή λειτουργίας τους μηχανήματος βασίζεται στη σκέδαση του φωτός επάνω στα διαφορετικού μεγέθους σωματίδια. Η μέθοδος προσδιορίζει το μέγεθος των σωματιδίων σε εύρος διαστάσεων από 0,02 έως 2000 μm. Για τη μέτρηση δεν απαιτείται βαθμονόμηση, ενώ για να ολοκληρωθεί απαιτούνται μερικά δευτερόλεπτα. Τύποι δείγματος που μπορούν να μετρηθούν με τη παραπάνω μέθοδο αποτελούν οι ξηρές σκόνες, τα γαλακτώματα και αιωρήματα.

Στην εικόνα 11 παρουσιάζεται παράδειγμα φύλλου αποτελεσμάτων ύστερα από τη κοκκομετρική ανάλυση ενός δείγματος. Για τον υπολογισμό των κλασμάτων άμμου, ιλύος και αργίλου αθροίστηκαν τα επιμέρους κλάσματα και ανάχθηκαν στο 100 επί του αρχικού βάρους του δείγματος. Για τον υπολογισμό του κλάσματος της αργίλου προστέθηκαν τα επί τοις εκατό βάρη από τα μεγέθη 0,01 μm έως 1,905 μm, για το κλάσμα της ιλύος προστέθηκαν τα βάρη από τα μεγέθη 2 έως 63 μm και για την άμμο το υπόλοιπο υλικό (>63 μm).

Από τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης λείπουν τα μεγέθη 2 μm και 63 μm με τα αντίστοιχα βάρη τους. Για τον ακριβή υπολογισμό του κλάσματος της ιλύος σε κάθε δείγμα κατασκευάστηκαν για αυτά τα μεγέθη καμπύλες διόρθωσης σε συνάρτηση με το αντίστοιχο βάρος τους. Συγκεκριμένα για το κλάσμα των 2 μm χρησιμοποιήθηκαν τα μεγέθη 1,660 μm, 1,905 μm, 2,188 μm και 2,512 μm σε γραμμική συνάρτηση με τα βάρη τους και ακολούθως υπολογιζόταν το βάρος για το μέγεθος των 2 μm, ενώ αντίστοιχη διαδικασία ακολουθήθηκε για το κλάσμα των 63μm με τη χρήση των μεγεθών 52,481 μm, 60,256 μm, 69,183 μm και 79,433 μm με τα αντίστοιχα βάρη τους. Ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης r² σε κάθε περίπτωση είχε τιμή >0,98.



Εικόνα 11. Παράδειγμα φύλλου αποτελεσμάτων κοκκομετρικής ανάλυσης με laser.

3.4. ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

Αντιπροσωπευτική ποσότητα από κάθε δείγμα κονιοποιήθηκε σε αχάτινο γουδί μέχρι να ομογενοποιηθεί. Η κονιοποίηση με το χέρι προτιμήθηκε από τη χρήση μηχανικών κονιοποιητών, για την αποφυγή φαινομένων διαστροφής ή και καταστροφής του πλέγματος ευαίσθητων ορυκτών, όπως είναι τα ανθρακικά και τα αργιλικά ορυκτά.

Η μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης των εξεταζόμενων δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ. Χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου PHILIPSPW1820/00, εξοπλισμένο με μικροεπεξεργαστή PW1710/00, λυχνία Cu και φίλτρο Ni για τη λήψη CuKa ακτινοβολίας, σε συνθήκες λειτουργίας τάσης 35 kV και έντασης 25 mA, ταχύτητα σάρωσης 1,2°/sec, περιοχή σάρωσης 3-63° 2θ, βήμα 0,05°2θ και χρόνο μέτρησης/βήμα 0,5sec. Πριν την ακτινογράφηση των δειγμάτων έγινε έλεγχος της ευαισθησίας και της ακρίβειας του περιθλασίμετρου με ειδικό πρότυπο καθαρού πυριτίου.



Εικόνα 12. Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας Κοιτασματολογίας.

Για την ορυκτολογική ανάλυση των ολικών δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα 0,5g από κάθε δείγμα, η οποία τοποθετήθηκε με κατάλληλο τρόπο ώστε να αποφευχθεί ο προσανατολισμός των φυλλωδών ορυκτών, σε ειδική αντικειμενοφόρο πλάκα διαστάσεων 3,3 × 3,6 × 0,3cm, με υποδοχή δείγματος διαστάσεων 2,7 × 1,2 × 0,05cm και επιφάνεια σάρωσης 1 × 1cm. Τα τυχαία προσανατολισμένα δείγματα σαρώθηκαν σε γωνία 2θ 3-63° και ταχύτητα σάρωσης 1,2°/sec. Τα περιθλασιογράμματα των ολικών δειγμάτων υπέδειξαν τη παρουσία αργιλικών ορυκτών, στη περιοχή με γωνία 4-12,6° 2θ (Cook et al., 1975). Επίσης στην υπόλοιπη περιοχή του περιθλασιογράμματος προσδιορίστηκε η παρουσία αμφιβόλων από τις κορυφές 8,59-8,27Å, ασβεστίτης 3,04-3,01Å, δολομίτης 2,90-2,87Å, Κ-άστριος 3,26-3,21, μαρμαρυγίες 10,20-9,72Å, ολιβίνης 2,45-2,51Å, πλαγιόκλαστο 3,21-3,17Å, πυρόξενοι 2,99-2,87Å, σερπεντίνης 7,3 και 3,67 Å, τάλκης 9,20-9,55Å, χαλαζίας 4,26Å-3,34Å-1,81Å και χρωμίτης 2,52-1,60Å (Cook et al., 1975). Για τον πλήρη χαρακτηρισμό και αναγνώριση των ορυκτών χρησιμοποιήθηκε η βάση του διεθνούς κέντρου περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ PDF-4⁺ που διαθέτει ο Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, του Τμ. Γεωλογίας Α.Π.Θ.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων των δειγμάτων μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορες μεθόδους όπως τη χρήση εσωτερικών ή εξωτερικών προτύπων (Chung, 1974a, 1974b), μέθοδο τη της ανάλυσης ολικού περιθλασιογράμματος (Smeith et al., 1987) όπως η μέθοδος Rietveld (Rietveld, 1967, 1969), η εφαρμογή RockJock (Eberl, 2003), το μοντέλο Arquant (Blanc et al., 2007) και τη μέθοδο Le-Bail (2005). Οι Kahle et al. (2002), εξηγούν τη λειτουργία άλλων μεθόδων για το ποσοτικό ορυκτολογικό προσδιορισμό οι οποίες βασίζονται σε συντελεστές απορρόφησης για κάθε ορυκτό που αναγνωρίζεται ή απλά στην ένταση των κύριων κορυφών περίθλασης κάθε ορυκτού.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων έγινε με χρήση της μεθόδου των εξωτερικών προτύπων. Η αρχή λειτουργίας της συγκεκριμένη μεθόδου βασίζεται στη χρήση πρότυπων μιγμάτων τα οποία παρουσιάζουν τα ίδια χαρακτηριστικά περίθλασης με τα υπό μελέτη δείγματα.

Παρασκευάστηκαν πέντε εξωτερικά πρότυπα δείγματα τυχαίου προσανατολισμού με τη συμμετοχή παλυγκορσκίτη, σμεκτίτη, σερπεντίνη και χαλαζία με τις αναλογίες όπως παρουσιάζονται στο Πίνακα 5. Ο παλυγκορσκίτης και ο σμεκτίτης προέρχονται από τη περιοχή μελέτης και αποτελούν δείγματα από στρώματα αρχικής καθαρότητας πάνω από 90% από τα οποία απομακρύνθηκαν οι προσμίξεις χαλαζία και σερπεντίνη που περιέχουν μετά από διαδοχικές πλύσεις με απιονισμένο νερό και απόληψη του υπερκείμενου αιωρήματος. Τα αιωρήματα που συλλέχθηκαν ξηράθηκαν και αφού επιβεβαιώθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ η απομάκρυνση των προσμίξεων χαλαζία και σερπεντίνη, αποτέλεσαν τις καθαρές φάσεις παλυγκορσκίτη και σμεκτίτη που χρησιμοποιήθηκαν στα πρότυπα. Ελεύθερα οξείδια αργιλίου ή/και σιδήρου ή/και μαγγανίου που πιθανόν παραμένουν στα εξεταζόμενα δείγματα και ιδιαίτερα στο κλάσμα <2μm είναι σε άμορφη κατάσταση και δεν λήφθηκαν υπόψη στους υπολογισμούς των κρυσταλλικών φάσεων γιατί το ποσοστό τους είναι πολύ χαμηλό (<2% κ.β.). Χαλαζίας και σερπεντίνης, η καθαρότητα των οποίων επιβεβαιώθηκε μετά από εξέταση με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ, προέρχονται από τη συλλογή πρότυπων δειγμάτων του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ. Παράλληλα κάθε πρότυπο δείγμα σαρώθηκε τρεις φορές ώστε να χρησιμοποιηθεί η μέση τιμή των μετρήσεων. Επιλέχθηκαν οι βασικές ανακλάσεις, οι οποίες παρουσίαζαν και την υψηλότερη ένταση και οι οποίες δεν παρουσίαζαν αλληλοεπικάλυψή με τις υπόλοιπες κύριες ανακλάσεις των υπολοίπων ορυκτών. Έπειτα κατασκευάστηκαν οι καμπύλες αναφοράς των πρότυπων δειγμάτων, συσχετίζοντας την ένταση της κύριας ανάκλασης κάθε ορυκτού, σε απαριθμήσεις ανά δευτερόλεπτο (cps) με την γνωστή % κ.β. συμμετοχή των ορυκτών στο πρότυπο. Εφαρμόστηκε γραμμική συσγέτιση μεταξύ των δεδομένων, ενώ η ευθεία διέργεται από την αρχή των αξόνων (0,0). Ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης (r^2) των δυο μεγεθών είναι ιδιαίτερα υψηλός, σε όλες τις περιπτώσεις >0,99. Στην εικόνα 13 παρουσιάζονται οι καμπύλες αναφορές και οι αντίστοιχες συναρτήσεις, οι οποίες δημιουργήθηκαν για κάθε ένα από τα κύρια ορυκτά που εξετάστηκαν. Οι συναρτήσεις που προέκυψαν από τις καμπύλες αναφοράς χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης τόσο των ολικών, όσο και των δειγμάτων αργίλου (< 2μm). Για τις συγκεκριμένες ανακλάσεις, έγινε έλεγχος του εμβαδού τους και διαπιστώθηκε ότι το ύψος (ένταση) της ανάκλασης δίνει ελαφρώς καλύτερο συντελεστή r².

των εξεταζόμενων δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ.											
Ορυκτό	Ανάκλαση	STD1		STD2		STD3		100Plg		100Sme	
		% κ.β.	cps	% κ.β.	cps	% κ.β.	cps	% κ.β.	cps	% κ.β.	cps
Παλυγκορσκίτης	≈10,5Å	40	380	55	506	20	193	100	888		
Σμεκτίτης	≈15Å	40	388	20	188	50	511			100	940
Σερπεντίνης	≈7,3Å	10	243	20	392	15	310				
Χαλαζίας	3,34Å	10	1211	5	541	15	2095				

Πίνακας 5. Εξωτερικά πρότυπα μίνματα για την προστική ανάλυση των αποτελεσμάτων

Καθώς στη περιοχή μελέτης και δειγματοληψίας παρατηρήθηκαν ανθρακικοί ορίζοντες κρίθηκε σκόπιμο η κατασκευή αντίστοιχων προτύπων αναφοράς με τη συμμετοχή παλυγκορσκίτη, σμεκτίτη και ασβεστίτη (Πίν. 6) ή δολομίτη (Πίν. 7). Ο ασβεστίτης και ο δολομίτης προέρχονται από τη συλλογή με τα πρότυπα δείγματα του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμ Γεωλογίας ΑΠΘ. Η κατασκευή και ερμηνεία των προτύπων και των καμπυλών αναφοράς είναι ίδια όπως παραπάνω.

Πίνακας 6. Εξωτερικά πρότυπα μίγματα για την ποσοτικοποίηση του ασβεστίτη στα εξεταζόμενα δείγματα με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ.									
Ορυκτό	Ανάκλαση	STDCa1		STDCa2		STDCa3		100Ca	
		% κ.β.	cps	% κ.β.	cps	% к.β.	cps	% к.β.	cps
Παλυγκορσκίτης	≈10,5Å	50	225	35	132	45	172	100	7448
Σμεκτίτης	≈15Å	45	142	35	104	40	135		
Ασβεστίτης	≈3,00Å	5	188	30	1884	15	595		

Πίνακας	7.	Εξωτερικά	πρότυπα	μίγματα	για	την	ποσοτικοποίηση	του	δολομίτη	στα
εξεταζόμ	ενα	δείγματα μ	ε περιθλασ	σιμετρία	ακτίν	ων Χ	Κ.			

Ormeri	Ανάκλαση	STDDo1		STDDo2		STDD ₀ 3		100Do	
Ομυκτυ		% κ.β.	cps	% κ.β.	cps	% κ.β.	cps	% κ.β.	cps
Παλυγκορσκίτης	≈10,5Å	50	253	35	166	45	207	100	12166
Σμεκτίτης	≈15Å	45	172	35	123	40	151		
Δολομίτης	≈2,88Å	5	408	30	3647	15	1815		

Στις εικόνες 13 και 14 παρουσιάζονται οι καμπύλες αναφοράς για κάθε ορυκτό ξεχωριστά. Αναγράφονται οι συναρτήσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της ποσοτικής συμμετοχής του κάθε ορυκτού στα εξεταζόμενα δείγματα, ενώ με r² εκφράζεται η ακρίβεια της γραμμικής συσχέτισης κάθε καμπύλης αναφοράς.







Εικόνα 13. Καμπύλες αναφοράς των εξωτερικών πρότυπων δειγμάτων για τον ποσοτικό υπολογισμό του παλυγκορσκίτη, σμεκτίτη, χαλαζία και σερπεντίνη στα εξεταζόμενα δείγματα.

Όσον αφορά τα δείγματα του υποβάθρου, όπως επίσης τα ολικά δείγματα ιζημάτων και δευτερευόντως τα δείγματα αργιλικού κλάσματος <2μm, παρατηρήθηκε η παρουσία ορυκτών όπως οι πυρόξενοι, ο ολιβίνης, ο χρωμίτης κ.α. Για τα δείγματα υποβάθρου, τα οποία δεν περιείχαν αργιλικά ορυκτά, πραγματοποιήθηκε ημιποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών συστατικών τους. Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών συστατικών τους. Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων έγινε με βάση τις απαριθμήσεις συγκεκριμένων βασικών ανακλάσεων, που δεν επηρεάζονται από καμία άλλη ανάκλαση και λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και το συντελεστή απορρόφησης μάζας αυτών των ορυκτολογικών φάσεων (Klug and Alexander, 1974). Όταν δείγματα υποβάθρου

περιείχαν ποσότητες αργιλικών ορυκτών όπως ο σμεκτίτης και ο παλυγκορσκίτης, τότε ο προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων γινόταν με συνδυασμό των μεθόδων του ημιποσοτικού προσδιορισμού και των καμπυλών αναφοράς των εξωτερικών προτύπων.



Εικόνα 14. Καμπύλες αναφοράς των εξωτερικών πρότυπων δειγμάτων για τον ποσοτικό υπολογισμό του ασβεστίτη και δολομίτη στα εξεταζόμενα δείγματα.

Στις περιπτώσεις των ιζημάτων όπου εντοπίστηκαν δευτερεύοντα ορυκτά, όπως οι πυρόξενοι, ο ολιβίνης, ο χρωμίτης, οι αμφίβολοί κ.α, πραγματοποιήθηκε συνδυασμός των δύο μεθόδων για τον υπολογισμό της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης. Αρχικά μετρήθηκαν ημιποσοτικά όλες οι ορυκτές φάσεις των εξεταζόμενων δειγμάτων. Κατόπιν, έγινε διόρθωση το ποσοστών που αφορούν τα ορυκτά για τα οποία παρασκευάστηκαν τα πρότυπα αναφοράς (παλυγκορσκίτης, σμεκτίτης, σερπεντίνης, χαλαζίας, ασβεστίτης και δολομίτης) και στη συνέχεια διορθώθηκαν ανάλογα και τα ποσοστά των υπόλοιπων δευτερευόντων ορυκτών.

3.5. ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Στα ολικά δείγματα ιζημάτων και στα δείγματα υποβάθρου, πραγματοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις με σκοπό τον καθορισμό της χημικής τους σύστασης. Οι χημικές αναλύσεις (κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία) των εξεταζόμενων δειγμάτων έγιναν στα διεθνή, πιστοποιημένα εργαστήρια της εταιρίας Activation Laboratories Ltd, στον Καναδά. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για να προσδιοριστεί το ποσοστό συμμετοχής των κύριων στοιχείων (SiO2, TiO2, Al2O3, Fe2O3, MnO, MgO, CaO, K2O, Na₂O, P₂O₅, και απώλεια πύρωσης) στα υπό εξέταση δείγματα, είναι συνδυαστικά η TD-ICP (Total Digestion Inductively Coupled Plasma) και η INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis). Για την ανίχνευση των ιχνοστοιχείων Au, As, Br, Eu, Hg, Ir, Sb, Sc, Tb, W, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος INAA. Αντίστοιχα τα ιχνοστοιχεία Mo, S, Li, P, V μετρήθηκαν με τη μέθοδο TD-ICP και τα Ga, Ge, In, Nb, Re, Sn, Sr, Te, Tl, Y, Zr, Pr, Eu, Gd, Dy, Tb, Ho, Er, Tm, με τη TD-MS. Με συνδυαστικές μεθόδους μετρήθηκαν τα ιχνοστοιχεία Ag, Ni, Zn, Co (INAA/TD-ICP/TD-MS), τα ιγνοστοιγεία Ba, Cr, Cs, Hf, Rb, Se, Ta, Th, U (INAA/TD-ICP-MS), τα ιγνοστοιγεία Cu, Cd, Pb, Be, Bi (TD-ICP/TD-ICP-MS) και τέλος τα ιγνοστοιγεία La, Ce, Nd, Sme, Yb, Lu (INAA/TD-MS). Τα όρια ανίχνευσης για κάθε κύριο στοιχείο και ιχνοστοιχείο δίνονται παρακάτω στους πίνακες των αποτελεσμάτων.

Για τις αντίστοιχες χημικές αναλύσεις των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων για τα αργιλικά κλάσματα (κλάσμα <2μm) χρησιμοποιήθηκε φορητή συσκευή portable XRF (pXRF), της εταιρείας Bruker, μοντέλο S1 TITAN 600 (Eικ.15), με πηγή Ακτίνων-X, Rh μέγιστης τάσης 50kV, ανιχνευτή πυριτίου (ανάλυση < 145 eV) με διάμετρο δέσμης 5 mm. Για την ανάλυση, εφαρμόστηκε η ενσωματωμένη, στο μηχάνημα, μέθοδος ανάλυσης «Geoexploration» η οποία αποτελεί εργοστασιακή ρύθμιση για την ανάλυση των εδαφών. Η διαδικασία της ανάλυσης πραγματοποιείται σε τρεις ενεργειακές περιοχές (15, 30 and 50 kV) όπου η κάθε μια διαρκεί 30s (σύνολο μέτρησης 90s). Η στοιχειακή ανάλυση, η οποία προκύπτει από την εφαρμογή της μεθόδου «Geoxploration», διορθώνεται με τη χρήση καμπυλών αναφορά από πιστοποιημένα πρότυπα δείγματα (CRMs) με σκοπό την ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων. Οι καμπύλες αναφοράς παρουσιάζουν συντελεστές συσχέτισης (r²) με τιμές πάνω από 0,9. Τα πρότυπα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα παρακάτω: NIST-278 οψιδιανός, JMS-1 θαλάσσιο ίζημα, JP-1 περιδοτίτης, JA-2 ανδεσίτης, JA-3 ανδεσίτης, NCS DC 71302 ανδεσίτης, NCS DC 71305 ρυόλιθος, JSI-1 σχιστόλιθος, JSO-1 έδαφος, JB-1b βασάλτης, JB-2a βασάλτης, JSy-1 συηνίτης, JMS-2 θαλάσσιο ίζημα, SDO-1 σχιστόλιθος, SGR-1 σχιστόλιθος, JF-1 άστριος, JGb-1 γάββρος, JG-1a γρανοδιορίτης. Τα όρια ανίχνευσης για κάθε κύριο στοιχείο και ιχνοστοιχείο δίνονται παρακάτω στους πίνακες των αποτελεσμάτων.



Εικόνα 15. Φορητή συσκευή XRF, της εταιρείας Bruker, μοντέλο S1 ΤΙΤΑΝ του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας Κοιτασματολογίας (Φωτογραφία: www.bruker.com)

3.6. I Σ OTOΠA O Ξ Y Γ ONOY (δ^{18} O) KAI AN Θ PAKA (δ^{13} C)

Η μελέτη των ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου σε ανθρακικούς ορίζοντες και ορυκτά προσφέρει σημαντικές πληροφορίες για τις γεωχημικές, κλιματικές και περιβαλλοντικές αλλαγές μιας περιοχής (Hayes and Grossman, 1991, Khadkikar et al., 2000). Πιο συγκεκριμένα τα σταθερά ισότοπα του άνθρακα χρησιμοποιούνται μεταξύ άλλων για τον προσδιορισμό των παλαιοκλιματικών και παλαιοπεριβαλλοντικών συνθηκών κατακρήμνισης (Broecker, 1982, Shackleton, 1985). Αντίστοιχα, η ερμηνεία της ισοτοπικής κλασμάτωσης του οξυγόνου συμβάλει στην αποτύπωση του παλαιοπεριβάλλοντος, του παλαιοκλίματος και της παλαιοθερμομετρίας (Morse & Mackenzie, 1990).

Τα ισότοπα οξυγόνου O¹⁸ και άνθρακα C¹³ μετρήθηκαν σε ανθρακικούς κόκκους ασβεστιτικής, δολομιτικής ή αραγωνιτικής σύστασης. Τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων X, υπέδειξαν ποια δείγματα είναι πλούσια σε ανθρακικά ορυκτά. Από το ολικό δείγμα αυτών των δειγμάτων απομονώθηκαν και συλλέχθηκαν με χρήση στερεοσκοπίου οι ανθρακικοί κόκκοι. Η μέτρηση των ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Σταθερών Ισοτόπων του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος». Η ανάλυση έγινε με τη χρήση φασματογράφου μάζας σταθερών ισοτόπων Thermo Delta V Plus IRMS συνδεδεμένο με συσκευή εισαγωγής GasBench II (διαπίστευση εργαστηρίου ΕΝ ISO 17025:2005, απ. Πιστ. 479).

Προϋπόθεση για την ισοτοπική ανάλυση ενός ανόργανου ανθρακικού υλικού είναι η παραλαβή του αερίου CO₂ από το ανθρακικό κλάσμα. Στη συνέχεια, το CO₂ εισέρχεται και αναλύεται στο φασματογράφο μάζας μέσω μεταφορικού αερίου υπερκαθαρό ήλιο (He) σύστασης 99,999%. Η μετατροπή του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃) σε CO₂ πραγματοποιείται με αντίδραση του δείγματος (150-200μg) με ορθοφωσφορικό οξύ (H₃PO₄, 99%) στους 72°C. Η αντίδραση αφήνεται να διαρκέσει μία ώρα ώστε το παραγόμενο CO₂ να έρθει σε απόλυτη ισορροπία με την ισοτοπική σύσταση του αρχικού στερεού ανθρακικού ασβεστίου. Για τη μέτρηση χρησιμοποιούνται τα υλικά αναφοράς NBS18, NBS19 (NBS: National Bureau of Standards) και το εσωτερικό υλικό αναφοράς MAB (μάρμαρο Carrara) (vs. VPDB: Vienna Pee Dee Belemnite).



Εικόνα 16. Φασματογράφος μάζας σταθερών ισοτόπων «Thermo Delta V Plus IRMS» εργαστήριο Σταθερών Ισοτόπων του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος»

3.7. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM-FIELD EMISSION)

Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, μια δέσμη ηλεκτρονίων επικεντρώνεται σε ένα σημείο και σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος. Όταν η δέσμη ηλεκτρονίων (e⁻) με υψηλή ενέργεια προσπέσει στο δείγμα θα δημιουργηθούν διάφορα ανιχνεύσιμα σήματα. Παρόλο που όλα τα σήματα είναι ανιχνεύσιμα αυτά που χρησιμοποιούνται είναι 1) τα δευτερογενή ηλεκτρόνια τα οποία είναι υπεύθυνα για τη δημιουργία της εικόνας, 2) τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια τα οποία αποτελείται το δείγμα και 3) οι ακτίνες-Χ οι οποίες δίνουν πληροφορίες για τη μικροανάλυση του δείγματος (Reimer, 1998, Goldstein et al., 2007, Stokes, 2008, Egerton, 2011, Kuo, 2014, Pawley and Schatten, 2014).

Λόγω της λεπτομερούς φύσης των αργιλικών υλικών για τη μελέτη τους επιλέχθηκε το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης Δέσμης Ιόντων FESEM-JSME-7610 F Plus (Field Emission Scanning Electron Microscope= FESEM) της JEOL με ενσωματωμένο Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-Χ (X-ray Energy Dispersive Spectrometer, EDS) και αναλυτικό σύστημα AZTEC της OXFORD. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Σαρωτικού Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου του Α.Π.Θ. Κριτήριο επιλογής για την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου, αποτέλεσαν οι υψηλής ευκρίνειας και ανάλυσης εικόνες που αποδίδει το FESEM για την λεπτομερή καταγραφή της μορφολογίας των ορυκτών, αλλά και η ταυτόχρονη στοιχειομετρική ανάλυση (μικροανάλυση) μιας πολύ μικρής περιοχής του δείγματος. Στη συγκεκριμένη διάταξη, πηγή των ηλεκτρονίων αποτελεί μια δέσμη ιόντων, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα παρατήρησης δειγμάτων σε πολύ μεγάλες μεγεθύνσεις έως και ×500.0000. Πλέον, με τις σύγχρονες τεχνικές επιτυγχάνεται ανάλυση σε διατομές της τάξης των 10Å. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης πραγματοποιήθηκε σε δείγματα αργιλικού κλάσματος μεγέθους < 2μm. Επιλέχθηκαν αντιπροσωπευτικά δείγματα πλούσια σε σμεκτίτη, πλούσια σε παλυγκορσκίτη και μικτά από κάθε θέση/ορυχείο. Για τη μέθοδο FESEM αντιπροσωπευτικό δείγμα, με τη βοήθεια πιπέτας απλώθηκε σε γυάλινη αντικειμενοφόρο για 24 ώρες, ώστε να στεγνώσει. Έπειτα τα επιμέρους δείγματα δόθηκαν για προετοιμασία στο εργαστήριο ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Για να πραγματοποιηθεί η παρατήρηση των δειγμάτων στο FESEM τα υλικά απαιτείται να είναι αγώγιμα. Για το λόγο αυτό πραγματοποιείται εξάχνωση σε κενό αέρος ενός αγώγιμου υλικού, που στην προκειμένη περίπτωση είναι άνθρακας. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε με JEOL-4X εξαγνωτή κενού και το πάχος της επικάλυψης με άνθρακα δεν ξεπερνά τα 200 Å. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται πριν την παρατήρηση και τη στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων με FESEM.



Εικόνα 17. Τα παραγόμενα ανιχνεύσιμα σήματα από την πρόσπτωση της δέσμης ηλεκτρονίων στο εξεταζόμενο δείγμα (Παυλίδου, 2020).

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με σύστημα ανίχνευσης δευτερευόντων ηλεκτρονίων (secondary electrons-SEI), με τάση 20 kV, σε απόσταση φακούδείγματος (working distance) περίπου 8mm. Σε κάθε εικόνα αναγράφεται η μεγέθυνση και η αντίστοιχη κλίμακα.



Εικόνα 18. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης FESEM-JSME-7610 F Plus του Α.Π.Θ. (φωτογραφία: www.jeol.com)

3.8. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ (ΤΕΜ)

Αντίθετα με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) στο οποίο η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του εξεταζόμενου δείγματος, στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (transmission electron microscope, TEM), αυτή διαπερνάει το δείγμα. Τα ηλεκτρόνια που διαπερνούν το δείγμα εστιάζονται από φακούς και συλλέγονται από τους ανιχνευτές ώστε να δημιουργήσουν την εικόνα. Η τάση που χρησιμοποιείται στη μέθοδο TEM είναι υψηλότερη από τη SEM, τυπικά από 80-300kV ώστε να μπορεί η δέσμη να διαπεράσει το υλικό (Buseck et al., 1988, Goodhew et al., 2001, Reimer and Kohl, 2008, Williams and Carter, 2009, Spence, 2013). Σε υπέρ λεπτά δείγματα χρησιμοποιείται η μέθοδος High-resolution TEM (HRTEM) στην οποία η ελαστική σκέδαση υπερτερεί της ανελαστικής. Τα ηλεκτρόνια αλληλοεπιδρούν με το κρυσταλλικό πλέγμα και σχηματίζουν σύνθετα μοτίβα παρεμβολών τα οποία είναι ορατά σε μεγεθύνσεις 400 k ή και μεγαλύτερες (Buseck et al., 1988, Spence, 2013). Η περίθλαση δίνει σημαντικές πληροφορίες για τη περιοδική διάταξη των ατόμων στο εσωτερικό του υλικού

Σκοπός της χρήσης της μεθόδου ΤΕΜ ήταν να παρατηρηθεί η μικροδομή των δύο κύριων αργιλικών ορυκτών (παλυγκορσκίτη και σμεκτίτη), αλλά και η παρατήρηση αλλαγών στη μικροδομή από τη μετατροπή του ενός ορυκτού στο άλλο, καθώς και το μέγεθος και σχήμα των κρυστάλλων.



Εικόνα 19. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (HRTEM) JEOL-2010 (www.buffalo.edu)

Για τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης, χρησιμοποιήθηκε υψηλής ανάλυσης ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (HRTEM) JEOL-2010 με τάση 200kV με διακριτική ικανότητα 0,19nm, για τη παρατήρηση των μορφολογικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων και τη λήψη φωτογραφιών σε δείγμα αργιλικού κλάσματος (<2μm). Το δείγμα αναδεύτηκε για μισή ώρα σε αιώρημα με μεθανόλη και με τη βοήθεια πιπέτας, απλώθηκε σε χάλκινο πλέγμα και αφέθηκε να στεγνώσει. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε εργαστήριο του Εθνικού κέντρου έρευνας και τεχνολογικής ανάπτυξης (Ε.Κ.Ε.Τ.Α.)

3.9. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ (ATR-FTIR)

Για τη φασματοσκοπία υπέρυθρου επιλέχθηκαν από τα τρεις θέσεις/ορυχεία οχτώ αντιπροσωπευτικά δείγματα πλούσια σε σμεκτίτη, ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα πλούσιο σε παλυγκορσκίτη και ένα αντιπροσωπευτικό μικτό δείγμα. Όλα τα δείγματα είχαν μέγεθος κόκκων <2μm. Σκοπός της μεθόδου ήταν η διευκρίνιση του δι- ή τριοκταεδρικού τύπου του σμεκτίτη. Επιπλέον, το πλούσιο σε παλυγκορσκίτη και το μικτό δείγμα επιλέχθηκαν ώστε να μελετηθεί αν η παρουσία σε υψηλά ποσοστά άλλων ορυκτών φάσεων επηρεάζει τον τύπο του σμεκτίτη. Επίσης, μέσω της φασματοσκοπίας υπέρυθρου δίνονται πληροφορίες για της αντικαταστάσεις κατιόντων που λαμβάνουν χώρα στις οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις των ορυκτών (Zviagina et al., 2004, Gates, 2005, Madejova & Komadel, 2005). Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με φασματοσκόπιο υπέρυθρου Cary 670, Agilent Technologies, εξοπλισμένο με μονάδα αποσβένουσας ολικής ανάκλασης με κρύσταλλο διαμαντιού (Diamond Attenuated Total Reflectance Accessory, ATR), μοντέλο GladiATR, Pike Technologies. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Προηγμένων Υλικών και Διατάξεων (AMDelab) του Τμήματος Φυσικής του Α.Π.Θ. σε συνθήκες: 4000-400 cm^{-1} , με 32 σαρώσεις ανά σημείο και ανάλυση 4 cm^{-1} .



Εικόνα 20. Φασματοσκόπιο υπέρυθρου Cary 670, Agilent Technologies, Εργαστήριο Προηγμένων υλικών και διατάξεων AMDelab, Α.Π.Θ. (φωτογραφία, www. newlifescientific.com).



Εικόνα 21. Μονάδα αποσβένουσας ολικής ανάκλασης με κρύσταλλο διαμαντιού μοντέλο GladiATR, Pike Technologies, Εργαστήριο Προηγμένων υλικών και διατάξεων AMDelab, Α.Π.Θ. (φωτογραφία www. newlifescientific.com).

Οι κορυφές 2400-2000 cm⁻¹, είναι ψευδοκορυφές που οφείλονται σε απορροφήσεις του κρυστάλλου διαμαντιού και δεν λήφθηκαν υπόψιν. Οι μετρήσεις έγιναν στον εξοπλισμό του Εργαστηρίου Προηγμένων Υλικών και Διατάξεων (AMDelab), του Τμήματος Φυσικής, του Α.Π.Θ.

4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1. KOKKOMETPIKH ANAAY Σ H

4.1.1. ПЕҮКАКІ

Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης για τη θέση Πευκάκι παρουσιάζονται στο Πίνακα 8. Από τα δεδομένα παρατηρείται η απουσία, από όλα τα δείγματα, τεμαχιδίων με μέγεθος >2mm. Σύμφωνα με τα στατιστικά δεδομένα, το ποσοστό της άμμου στο σύνολο των δειγμάτων κυμαίνεται μεταξύ 17 (δείγμα P9) και 61% κ.β. (δείγμα P20). Η μέση τιμή της περιεχόμενης άμμου στα δείγματα είναι 38±13% κ.β. με διάμεσο τιμή 38% κ.β. Όσον αφορά το ποσοστό της ιλύος, αυτή κυμαίνεται μεταξύ 8 (δείγμα P19) και 81% κ.β., με μέση τιμή 54±19% κ.β. και διάμεσο τιμή 57% κ.β. Τέλος, οι τιμές του ποσοστού του κλάσματος της αργίλου κυμαίνονται μεταξύ 1 (δείγμα P13) και 64% κ.β. (δείγμα P19), με μέση τιμή 7±15% κ.β. και διάμεσο τιμή 3% κ.β.

Γίνεται αντιληπτό από τις μέσες τιμές των αντίστοιχων κλασμάτων, πως στα δείγματα επικρατεί το κλάσμα της ιλύος ενώ ακολουθεί η άμμος. Το κλάσμα της αργίλου εκτός από τρία δείγματα (P18,19,21) παρουσιάζει χαμηλές τιμές.

Πίνακας 8. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης από τα δείγματα της θέσης/ ορυχείο Πευκάκι							
Δείγμα	KPOKAΛEΣ (>2mm)	AMMOΣ (<2mm-63μm)	ΙΛΥΣ (<63-2μm)	ΑΡΓΙΛΟΣ (<2μm)			
••	% κ.β.	% κ.β.	`% κ.β. ´	% κ.β.			
P1	-	18	76	6			
P2	-	26	70	3			
P3	-	24	74	3			
P4	-	19	79	2			
P5	-	45	53	2			
P6	-	51	47	2			
P7	-	28	69	3			
P8	-	49	49	2			
P9	-	17	81	2			
P11	-	41	56	3			
P12	-	40	57	3			
P13	-	20	79	1			
P14	-	38	60	2			
P15	-	27	72	1			
P16A	-	43	54	2			

	ΚΡΟΚΑΛΕΣ	ΑΜΜΟΣ	ΙΛΥΣ	ΑΡΓΙΛΟΣ
Δείγμα	(>2mm)	(<2mm-63µm)	(<63-2µm)	(<2µm)
	% к.β.	% к.β.	% κ.β.	% к.β.
P16C	-	34	63	3
P17	-	49	48	3
P18	-	33	10	57
P19	-	28	8	64
P20	-	61	37	2
P21	-	53	22	25
P22	-	28	67	5
P23	-	39	58	4
P24	-	28	69	4
P26	-	45	51	4
P27	-	57	41	2
P28	-	54	44	2
P29	-	56	42	2
Ελάχιστο	-	17	8	1
Μέγιστο	-	61	81	64
Μέση τιμή	-	38	54	7
Τυπική	_	13	10	15
απόκλιση		15	19	13
Διάμεσος τιμή	-	38	57	3

Τα δείγματα P10 και P25 (Εικ.22,23 αντίστοιχα) δεν έχουν συμπεριληφθεί στη κοκκομετρική ανάλυση, καθώς χαρακτηρίστηκαν ως λατυποπαγή γιατί αποτελούνται από υπερβασικά γωνιώδη τεμαχίδια με μέγεθος από 0,5 έως 3cm.



Εικόνα 22. Λατυποπαγές, δείγμα Ρ10 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι.


Εικόνα 23. Λατυποπαγές, δείγμα Ρ25 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι

Από τον Πίνακα 8 προέκυψαν οι ταξινομήσεις των εξεταζόμενων κλαστικών ιζημάτων. Αναλυτικά:

 Στο τριγωνικό διάγραμμα του Σχήματος 1, παρουσιάζεται η λιθολογική ταξινόμηση των εξεταζόμενων κλαστικών ιζημάτων κατά Folk et al. (1970). Σύμφωνα με αυτή την ταξινόμηση τα δείγματα P20, P16, P27, P29, P28, P6 ταξινομούνται ως ιλυοαμμώδη (zS), το δείγμα P21 ως πηλοαμμώδες (mS), τα δείγματα P18 και P19 ως αμμοαργιλώδη (sC) και τα υπόλοιπα δείγματα ως αμμοιλυώδη (sZ).



Σχήμα 1. Ταξινόμηση κλαστικών ιζημάτων κατά Folk et al 1970 (Άμμος-Ιλύς-Άργιλος) για τα δείγματα της θέσης Πευκάκι

2. Στο τριγωνικό διάγραμμα του Σχήματος 2, παρουσιάζεται η λιθολογική ταξινόμηση των εξεταζόμενων κλαστικών ιζημάτων κατά Shepard τροποποιημένο από Schlee (1973). Σύμφωνα με αυτή την ταξινόμηση, τα δείγματα P19 και P18 ταξινομούνται ως αργιλώδη άμμοι, το δείγμα P21 ως Άμμος Ιλύς Άργιλος, τα δείγματα P20, P16, P29, P27, P28, P6, P17 και P9 ταξινομούνται ως ιλυώδη άμμοι, τα δείγματα P1, P13, P4 και P9 ως ιλύς, ενώ τα υπόλοιπα δείγματα ως αμμώδη άργιλοι.



Σχήμα 2. Ταξινόμηση κλαστικών ιζημάτων κατά Shepard τροποποιημένο από Schlee (1973) (Άργιλος-Άμμος-Ιλύς) για τα δείγματα της θέσης Πευκάκι

3. Στο τριγωνικό διάγραμμα, του Σχήματος 3, παρουσιάζεται η λιθολογική ταξινόμηση των εξεταζόμενων δειγμάτων κατά Koch and Neumeister (2005). Σύμφωνα με αυτή την ταξινόμηση, το δείγμα P19 ταξινομείτε ως πηλώδης άμμος, τα δείγματα P18 και P21 ως αμμώδης πηλός, το δείγμα P22 ως πηλός, το δείγμα P11ως αργιλώδης πηλός, τα δείγματα P16C και P15 ως ιλύς ενώ τα υπόλοιπα δείγματα ως ιλυώδης πηλός.



Σχήμα 3. Ταξινόμηση κλαστικών ιζημάτων κατά Koch and Neumeister (2005) (Άργιλος-Άμμος-Ιλύς) για τα δείγματα της θέσης Πευκάκι

ΑΠΟΘΕΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΘΕΣΗ: ΠΕΥΚΑΚΙ

Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης των στρωμάτων, από κατακόρυφη τομή της θέσης Πευκάκι, δείχνουν πως το κλάσμα της ιλύος παρουσιάζει τα υψηλότερα ποσοστά, με μέση τιμή 54% κ.β., ακολουθεί το κλάσμα της άμμου, με μέση τιμή 38% κ.β. και τέλος το κλάσμα της αργίλου με μέση τιμή 7% κ.β. Σημαντική παρατήρηση αποτελεί το γεγονός πως δεν έχουν εντοπιστεί τεμαχίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από 2 mm. Από τη κατανομή των ποσοστών των τριών κλασμάτων, παρατηρείται πως αν και το κλάσμα της ιλύος είναι το επικρατέστερο ωστόσο και το ποσοστό του κλάσματος της άμμου είναι επίσης υψηλό. Όμως, παρά το αυξημένο ποσοστό της άμμου, η απουσία αδρόκοκκων τεμαχιδίων στη θέση/ορυχείο Πευκάκι υποδεικνύει ότι τα ιζήματα δεν βρίσκονται κοντά στη πηγή προέλευσης των υλικών αποσάθρωσης, των μητρικών πετρωμάτων. Η μεταφορά των υλικών μεγέθους άμμου πραγματοποιούνταν πιθανώς από σχετικά χαμηλής ενέργειας ποτάμια δράση. Ωστόσο, η επικράτηση των υλικών μεγέθους ιλύος υποδεικνύει ένα ευρύτερο χαμηλής

ενέργειας κλαστικό περιβάλλον, όπως την πλημμυρική πεδιάδα ή και τα απομακρυσμένα, κατώτερα τμήματα ενός αλλουβιακού ριπιδίου, μέσα σε ένα ευρύτερο ποτάμιο σύστημα (Tucker, 2001). Ο μηχανισμός απόθεσης των κόκκων ιλύος-αργίλου είναι από αιώρηση από το νερό, αφού είχε καθιζήσει το πιο αδρομερές αμμούχο κλάσμα. Επιπλέον, όπως θα διαπιστωθεί και στη συνέχεια (κεφ. 4.2), στη θέση/ορυχείο Πευκάκι παρατηρούνται ανθρακικά ορυκτά. Η παρουσία τους χαρακτηρίζει την ύπαρξη αλκαλικών υδάτων, όπως τα νερά μιας αλκαλικής λίμνης. Συνδυάζοντας τα παραπάνω δεδομένα, τα ιζήματα από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι φαίνεται να έχουν αποτεθεί στη μετάβαση ενός ευρύτερου αλλουβιακού/ ποταμολιμναίου συστήματος και ειδικότερα στο περιθώριο μίας αλκαλικής λίμνης που εντοπίζεται στο κατώτερο τμήμα του περιβάλλοντος αλλουβιακού ριπιδίου. Επίσης σε στρώματα της τομής πλούσια σε παλυγκορσκίτη, εντοπίστηκαν εκμαγεία από ρίζες φυτών. Το γεγονός αυτός αποτελεί ένδειξη εδαφογένεσης και επομένως υποδεικνύεται περαιτέρω ένας πιθανός εφήμερος χαρακτήρας μίας τέτοιας λίμνης (Tucker, 2001).

Συγκεκριμένα τις ξηρές-ημίξηρες περιόδους, η περιοχή απόθεσης των υλικών λόγω της χαμηλής προσφοράς σε φερτά υλικά και της μειωμένης στάθμης του νερού φαίνεται να λάμβαναν χώρα οι διεργασίες της εδαφογένεσης. Σε τέτοιες συνθήκες ο σχηματισμός του παλυγκορσκίτη ταυτοποιείται από τις ρίζες των φυτών, καθώς όπως έδειξε η ανάλυση περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (Εικ.25), τα εκμαγεία ριζών αποτελούνται εξολοκλήρου από παλυγκορσκίτη



Εικόνα 24. Φωτογραφία διάσπαρτων εκμαγείων ναπό ρίζες φυτών μέσα σε πλούσιο σε παλυγκορσκίτη στρώμα από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι.



Εικόνα 25. Περιθλασιόγραμμα από την ορυκτολογική ανάλυση των εκμαγείων από ρίζες από τη θέση/ορυχείο Χαραμή.

4.1.2. ΠΥΛΩΡΟΙ

Τα αποτελέσματά της κοκκομετρικής ανάλυσης για τη θέση Πυλωροί παρουσιάζονται στο Πίνακα 9 από τα δεδομένα παρατηρείται η απουσία, από όλα τα δείγματα, τεμαχιδίων με μέγεθος >2mm. Σύμφωνα με τα στατιστικά δεδομένα, το ποσοστό της άμμου στο σύνολο των δειγμάτων κυμαίνεται μεταξύ 0% κ.β. (δείγμα Pil -2) και 60% κ.β. (δείγμα Pil 7B). Η μέση τιμή της περιεχόμενης άμμου στα δείγματα είναι 26±18% κ.β. με διάμεσο τιμή 23% κ.β. Όσον αφορά το ποσοστό της ιλύος, αυτή κυμαίνεται μεταξύ 20% κ.β. (δείγμα Pil -1) και 91% κ.β. (δείγμα Pil 5), με μέση τιμή 64± 20% κ.β. και διάμεσο 71% κ.β. Τέλος οι τιμές του ποσοστού του κλάσματος της αργίλου κυμαίνονται μεταξύ 2% (δείγμα Pil 7B)και 48% κ.β. (δείγμα Pil 8), με μέση τιμή 10± 14% κ.β. και διάμεσο 3%κ.β.

Γίνεται αντιληπτό από τις μέσες τιμές των αντίστοιχων κλασμάτων, πως στα δείγματα επικρατεί το κλάσμα της ιλύος ενώ ακολουθεί η άμμος. Το κλάσμα της αργίλου εκτός από τρία δείγματα (Pil 8,-1,-2) παρουσιάζει χαμηλές τιμές.

Πίνακας 9 Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης από τα δείγματα της θέσης/ορυχείο Πυλωροί										
	ΚΡΟΚΑΛΕΣ	ΑΜΜΟΣ	ΙΛΥΣ	ΑΡΓΙΛΟΣ						
Δείγμα	(>2mm)	(<2mm-63µm)	(<63-2µm)	(<2µm)						
	% к.β.	% κ.β.	% κ.β.	% к.β.						
Pil 9	-	18	75	6						
Pil 8	-	16	37	48						
Pil 7B	-	60	38	2						
Pil 7A	-	50	47	3						
Pil 6	-	37	60	3						
Pil 5	-	3	91	6						
Pil 4	-	51	46	3						
Pil 3	-	28	69	3						
Pil 2	-	36	61	3						
Pil 1	-	9	84	7						
Pil 0A	-	12	83	6						
Pil 0B	-	7	88	6						
Pil -1	-	39	20	41						
Pil -2	-	0	78	22						
Pil -3	-	26	71	3						
Pil ко́ккıvo	-	23	74	3						
Pil πράσινο	-	23	74	3						
Ελάχιστο	-	0	20	2						
Μέγιστο	-	60	91	48						
Μέση τιμή	-	26	64	10						
Τυπική απόκλιση	-	18	20	14						
Διάμεσος τιμή	-	23	71	3						

Από τον παραπάνω Πίνακα προέκυψαν οι ταξινομήσεις των εξεταζόμενων κλαστικών ιζημάτων. Αναλυτικά:

 Στο τριγωνικό διάγραμμα, του Σχήματος 4, παρουσιάζεται η λιθολογική ταξινόμηση των εξεταζόμενων κλαστικών ιζημάτων κατά Folk et al (1970).
Σύμφωνα με αυτή τη ταξινόμηση το δείγμα Pil -1 ταξινομείται ως άμμοαργιλώδες (cS), το δείγμα Pil8 ως αμμοπηλώδες (Sme), τα δείγματα Pil7B και Pil4 ως ιλυοαμμώδη (zS) ενώ το δείγμα Pil 7A είναι ανάμεσα στις κατηγορίες zS και sZ ή αλλιώς αμμοιλυώδες. Τα δείγματα Pil1, Pil0B και Pil5 ταξινομούνται ως ιλύωδη (Z) ενώ τα υπόλοιπα δείγματα ανήκουν στη κατηγορία αμμοιλυώδη (sZ).



Σχήμα 4. Ταξινόμηση κλαστικών ιζημάτων κατά Folk et al 1970 (Άμμος-Ιλύς-Άργιλος) για τα δείγματα της θέσης Πυλωροί

2. Στο τριγωνικό διάγραμμα, του Σχήματος 5, παρουσιάζεται η λιθολογική ταξινόμηση των εξεταζόμενων κλαστικών ιζημάτων κατά Shepard τροποποιημένο από Schlee (1973). Σύμφωνα με αυτή τη ταξινόμηση, τα δείγμα Pil8 ταξινομείται ως ιλυώδης άργιλος ενώ το δείγμα Pil -1 είναι τοποθετείται μεταξύ των κατηγοριών αργιλώδης άμμος και άμμος-ιλύς-άργιλος. Ακόμη, τα δείγματα Pil7B,

Pil4 και Pil7A ταξινομούνται ως ιλυώδης άμμος. Επίσης τα δείγματα Pil6, Pil2, Pil3, Pil-3, Pil πράσινο τοποθετούνται στη κατηγορία αμμώδης άργιλος ενώ το δείγμα Pil9 είναι ανάμεσα στις κατηγορίες αμμώδης άργιλος και ιλύς. Τα υπόλοιπα δείγματα ανήκουν στη κατηγορία ιλύς.



Σχήμα 5. Ταξινόμηση κλαστικών ιζημάτων κατά Shepard τροποποιημένο από Schlee (1973) (Άργιλος-Άμμος-Ιλύς) για τα δείγματα της θέσης Πυλωροί

3. Στο τριγωνικό διάγραμμα, του Σχήματος 6 παρουσιάζεται η λιθολογική ταξινόμηση των εξεταζόμενων δειγμάτων κατά Koch and Neumeister (2005). Σύμφωνα με αυτή την ταξινόμηση, τα δείγματα Pil-1 και Pil8 ταξινομούνται ως άργιλοι. Τα δείγματα Pil7B, Pil7A και Pil4 ως αμμώδη πηλοί ενώ τα δείγματα Pil0A, Pil1, Pil0B και Pil5 ανήκουν στη κατηγορία ιλύς ενώ τα υπόλοιπα ταξινομούνται ως ιλυώδη πηλοί.



Σχήμα 6. Ταξινόμηση κλαστικών ιζημάτων κατά Koch and Neumeister (2005) (Άργιλος-Άμμος-Ιλύς) για τα δείγματα της θέσης Πυλωροί

ΑΠΟΘΕΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΘΕΣΗ: ΠΥΛΩΡΟΙ

Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης των ιζημάτων της τομής από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί δείχνουν ότι το κλάσμα της ιλύος και πάλι υπερισχύει με μέση τιμή ποσοστού 64% κ.β., ακολουθεί το κλάσμα της άμμου με μέση τιμή 26% κ.β. και ακολουθεί η άργιλος με ποσοστό 3% κ.β. Παρατηρείται και εδώ η απουσία αδρόκοκκων τεμαχιδίων >2mm ενώ το ποσοστό του κλάσματος της άμμους είναι ελαφρώς μικρότερο από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι. Οι μηχανισμοί απόθεσης των υλικών των ιζημάτων στη θέση/ορυχείο Πευκάκι. Οι μηχανισμοί απόθεσης των υλικών των ιζημάτων στη θέση/ορυχείο Πευκάκι. Επιπλέον, σε συνδυασμό με τα ορυκτολογικά αποτελέσματα (βλέπε κεφ. 4.2 στη συνέχεια), παρατηρείται πως η θέση/ορυχείο Πυλωροί είναι πλούσια σε ανθρακικά ορυκτά τα οποία εντοπίζονται κυρίως σε διάσπαρτα ανθρακικά συγκρίματα. Τελικά, η θέση/ορυχείο Πυλωροί θα μπορούσε ιζηματολογικά να τοποθετηθεί στη περιοχή της πλημμυρικής πεδιάδας, στη κατάληξη των ποτάμιων αποθέσεων, πλούσιας σε πηλό η οποία κατά διαστήματα (ξηρές-ημίξηρες περίοδοι) χαρακτηριζόταν από την ανάπτυξη εφήμερων αλκαλικών λιμνών. Ειδικότερα, η συγκεκριμένη θέση μελέτης, αντιπροσωπεύει την πιο απομακρυσμένη θέση από την πηγή προέλευσης των υλικών της και τελικά μπορεί να χαρακτηριστεί ως το περιθώριο μίας αλκαλικής λίμνης. Επιπλέον, η ανάπτυξη ανθρακικών συγκριμάτων υποδεικνύει τον αλκαλικό χημισμό των υδάτων της αλλά πιθανώς και τον εφήμερο χαρακτήρα της αφού τα ανθρακικά μπορεί να συνιστούν τμήματα/ορίζοντες εδάφους (τύπου calcrete). Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι, με βάση τα προαναφερόμενα χαρακτηριστικά της λίμνης, πιθανώς, μπορεί να αντιπροσωπεύει ένα τύπο playa-lake (Tucker, 2001, Pozo and Calvo, 2018). Ωστόσο, η απουσία εβαποριτών (βλ. κεφ. 4.2-ορυκτολογία) και η έλλειψη μελέτης εδώ της ευρύτερης λεκάνης απορροής (αντικείμενο εκτός της παρούσας διατριβής) δεν επιτρέπει ένα τέτοιο συμπέρασμα χωρίς όμως και να αποκλείεται.

4.1.3. XAPAMH

Τα αποτελέσματά της κοκκομετρικής ανάλυσης για τη θέση Χαραμή παρουσιάζονται στον Πίνακα 10. Από τα δεδομένα παρατηρείται ότι στη θέση χαραμή το κλάσμα των >2mm εντοπίζεται σε 13 δείγματα, σε αντίθεση με τις δύο προηγούμενες θέσεις δειγματοληψίας. Σύμφωνα με τα στατιστικά δεδομένα, το ποσοστό των κροκάλων στο σύνολο των δειγμάτων που εντοπίζεται, κυμαίνεται μεταξύ 1% κ.β. (δείγματα Har 2,7,9,18,20,22) και 27% κ.β. (δείγμα Har 17A) με μέση τιμή 7± 10% κ.β. και διάμεσο 2% κ.β. μεταξύ των τιμών. Το ποσοστό της άμμου κυμαίνεται μεταξύ 6% κ.β. (δείγμα Har 15) και 42% κ.β. (δείγμα Har13), με μέση τιμή $26\pm 10\%$ κ.β. και διάμεσο 30% κ.β. Όσον αφορά το ποσοστό της ιλύος, αυτή κυμαίνεται μεταξύ 25% κ.β. (δείγμα Har23) και 80% κ.β. (δείγμα HAR5,6), με μέση τιμή $62\pm 12\%$ με διάμεσο 63% κ.β. Τέλος οι τιμές του κλάσματος της αργίλου κυμαίνονται μεταξύ 2% κ.β. (δείγμα Har2,4,14,17A,18, 2022,25)και 36% κ.β. (δείγμα Har10), μέση τιμή 5± 8% κ.β. και διάμεσο 3% κ.β.

Γίνεται αντιληπτό από τις μέσες τιμές των αντίστοιχων κλασμάτων, πως στα δείγματα επικρατεί το κλάσμα της ιλύος ενώ ακολουθεί η άμμος, στη συνέχεια η άργιλος με χαμηλές τιμές ενώ το κλάσμα πάνω από 2mm είναι τελευταίο με ποσοστό μέσης συμμετοχής 7%.

Πίνακας 10 Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης από τα δείγματα της θέσης Χαραμή									
	ΚΡΟΚΑΛΕΣ	ΑΜΜΟΣ	ΙΛΥΣ	ΑΡΓΙΛΟΣ					
Δείγμα	(>2mm)	(<2mm-63µm)	(<63-2µm)	(<2µm)					
	% к.β.	% к.β.	% к.β.	% к.β.					
Har 1	-	32	65	3					
Har 2	1	41	57	2					
Har 3	-	30	66	3					
Har 4	3	37	58	2					
Har 5	-	15	80	5					
Har 6	-	15	80	5					
Har 7	1	22	75	3					
Har 8	3	30	65	3					
Har 9	1	31	65	3					
Har 10	-	28	37	36					
Har 11	-	24	72	4					
Har 12	-	35	62	3					
Har 13	-	42	55	3					
Har 14	-	39	59	2					
Har 15	23	6	69	3					
Har 16	-	23	74	3					
Har 17	-	29	67	3					
Har 17A	27	8	64	2					
Har 18	1	41	56	2					
Har 19	-	30	68	3					
Har 20	1	40	57	2					
Har 21	4	29	63	3					
Har 22	1	41	57	2					
Har 23	2	40	25	32					
Har 24	-	38	59	3					
Har 25	25	19	54	2					
Ελάχιστο	1	6	25	2					
Μέγιστο	27	42	80	36					
Μέση τιμή	7	26	62	5					
Τυπική	10	10	12	8					
απόκλιση	10	10	12	0					
Διάμεσος τιμή	2	30	63	3					

Από τον παραπάνω Πίνακα προέκυψαν οι ταξινομήσεις των εξεταζόμενων κλαστικών ιζημάτων. Οι ταξινομήσεις έγιναν ξεχωριστά για τα δείγματα που περιέχουν κροκάλες (Har2,4,7-9,15,17A,18,20-23,25) και εκείνα που δεν περιέχουν (Har1,3,5,6,10-14,16,17,19,24). Αναλυτικά:

Ταξινόμηση δειγμάτων χωρίς κροκάλες (Har1,3,5,6,10-14,16,17,19,24)

 Στο τριγωνικό διάγραμμα, του Σχήματος 7, παρουσιάζεται η λιθολογική ταξινόμηση των εξεταζόμενων κλαστικών ιζημάτων κατά Folk et al (1970).
Σύμφωνα με αυτή την ταξινόμηση το δείγμα Har10 ταξινομείται αμμοπηλώδες (Sme), τα υπόλοιπα ως αμμοιλυώδη (sZ).



Σχήμα 7. Ταξινόμηση κλαστικών ιζημάτων κατά Folk et al 1970 (Άμμος-Ιλύς-Άργιλος) για τα δείγματα της θέσης Χαραμή

2. Στο τριγωνικό διάγραμμα, του Σχήματος 8, παρουσιάζεται η λιθολογική ταξινόμηση των εξεταζόμενων κλαστικών ιζημάτων κατά Shepard τροποποιημένο από Schlee (1973). Σύμφωνα με αυτή την ταξινόμηση το δείγμα Har 10 ταξινομείται ως Άμμος-Ιλύς-Άργιλος, ενώ τα Har5,6 ως ιλύς. Τα υπόλοιπα δείγματα ανήκουν στη κατηγορία αμμώδης άργιλος.



Σχήμα 8. Ταξινόμηση κλαστικών ιζημάτων κατά Shepard τροποποιημένο από Schlee (1973) (Άργιλος-Άμμος-Ιλύς) για τα δείγματα της θέσης Χαραμή

3. Στο τριγωνικό διάγραμμα, του Σχήματος 9, παρουσιάζεται η λιθολογική ταξινόμηση των εξεταζόμενων δειγμάτων κατά Koch and Neumeister (2005). Σύμφωνα με αυτή την ταξινόμηση, το δείγμα 10 ταξινομείται στη κατηγορία αργιλώδης πηλός. Τα δείγματα Har5 και Har6 ανήκουν στη κατηγορία ιλύς ενώ τα υπόλοιπα τοποθετούνται στη κατηγορία ιλυώδης πηλός.



Σχήμα 9. Ταξινόμηση κλαστικών ιζημάτων κατά Koch and Neumeister (2005) (Άργιλος-Άμμος-Ιλύς) για τα δείγματα της θέσης Χαραμή

• Ταξινόμηση δειγμάτων με κροκάλες (Har2,4,7-9,15,17A,18,20-23,25)

 Στο τριγωνικό διάγραμμα, του Σχήματος 10, παρουσιάζεται η λιθολογική ταξινόμηση των εξεταζόμενων δειγμάτων κατά Folk et al (1970). Σύμφωνα με αυτή την ταξινόμηση, τα δείγματα Har15,17A,25 ταξινομούνται ως κροκαλοπηλώδη (gM). Αντίστοιχα τα δείγματα Har21, 8, 4, 23 χαρακτηρίζονται ως ημικροκαλοπηλώδη (g)Μ.ενώ τα υπόλοιπα δείγματα ανήκουν στη κατηγορία αμμοπηλώδη Sme.



Σχήμα 10. Ταξινόμηση κλαστικών ιζημάτων κατά Folk et al 1970 (Κροκάλες-Άμμος-Ιλύς+Άργιλος) για τα δείγματα της θέσης Χαραμή

2. Στο τριγωνικό διάγραμμα, του Σχήματος 11, παρουσιάζεται η λιθολογική ταξινόμηση των εξεταζόμενων δειγμάτων κατά Shepard τροποποιημένο από Schlee (1973). Σύμφωνα με αυτή την ταξινόμηση, τα δείγματα Har 25,17A, 15 ταξινομούνται ως κροκαλοπαγή ιζήματα ενώ τα υπόλοιπα ανήκουν στη κατηγορία Άμμος, Ιλύς+άργιλος (κροκάλες <10%).</p>



Σχήμα 11. Ταξινόμηση κλαστικών ιζημάτων κατά Shepard τροποποιημένο από Schlee (1973) (Κροκάλες-Άμμος-Ιλύς+Άργιλος) για τα δείγματα της θέσης Χαραμή

ΑΠΟΘΕΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΘΕΣΗ: ΧΑΡΑΜΗ

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης της τομής από τη θέση Χαραμή, προέκυψε ότι το κλάσμα της ιλύος επικρατεί με μέση τιμή 62% κ.β., το κλάσμα της άμμου παρουσιάζει μέση τιμή 26% κ.β. και το κλάσμα της αργίλου παρουσιάζει μέση τιμή 5% κ.β. Η διαφορά από τις θέσεις/ορυχεία Πευκάκι και Πυλωροί, εντοπίζεται στο γεγονός ότι στη θέση/ορυχείο Χαραμή εντοπίζονται τεμαχίδια >2mm με μέση τιμή 7% κ.β.

Κατά τη στρωματογραφική ανάπτυξη των λεπτομερέστερων στρωμάτων, παρατηρείται η διακοπή τους από τα σχετικά υψηλής ενέργειας ροής (για παράδειγμα δραστηριότητα περιοδικών χειμάρρων) τα οποία μεταφέρουν τα αδρόκοκκα τεμαχίδια (Εικ. 26-27). Όπως φαίνεται και από τις εικόνες, χαρακτηριστική είναι η κάμψη των στρωμάτων η οποία έχει προκληθεί από το βάρος των μεταφερμένων και αδρόκοκκων υλικών και δεν οφείλεται σε κάποιο τεκτονικό γεγονός.

Ωστόσο, και εδώ, μετά το αδρόκκοκο στρώμα αποτίθεται εκ νέου λεπτόκοκκο ίζημα το οποίο τελικά και επικρατεί (Εικ. 26, 27) υποδεικνύοντας ότι η περιοχή απόθεσης, συνολικά, συνιστά ένα περιβάλλον χαμηλής ενέργειας όπως τα κατώτερα τμήματα ενός αλλουβιακού ριπιδίου (Tucker, 2001). Εναλλακτικά, οι αδρόκοκκοι αυτοί ορίζοντες μπορεί να αντιπροσωπεύουν τα βαθύτερα τμήματα κάποιων εγκαταλελειμμένων διάσπαρτων ποτάμιων καναλιών μέσα στη ζώνη της πλημμυρικής πεδιάδας (Tucker, 2001).

Ανεξάρτητα από την ακριβή ερμηνεία, η παρουσία των αδρόκοκκων τεμαχιδίων υποδεικνύει σαφώς την εγγύτητα της θέσης Χαραμή με τη πηγή των υλικών αποσάθρωσης από τα μητρικά πετρώματα σε σχέση με τις άλλες δύο θέσεις μελέτης (Πευκάκι και Πυλωροί).

Επίσης, θα πρέπει να τονιστεί ότι και εδώ σε στρώματα πλούσια σε παλυγκορσκίτη, ομοίως με τη θέση Πευκάκι, εντοπίστηκαν εκμαγεία από ρίζες φυτών. Το γεγονός αυτός αποτελεί ένδειξη εδαφογένεσης. Όπως και στη θέση/ορυχείο Πευκάκι, η ανάλυση περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ, έδειξε ότι τα εκμαγεία ριζών αποτελούνται εξολοκλήρου από παλυγκορσκίτη. Μεταξύ των δύο θέσεων/ορυχείων παρατηρούνται παρόμοιες συνθήκες εδαφογένεσης.



Εικόνα 26. Θέση ορυχείο Χαραμή. Με διακεκομμένη κόκκινη γραμμή σημειώνεται αδρόκκοκος ορίζοντας αποτελούμενος από υπερβασικά τεμαχίδια ανάμεσα στα λεπτόκοκκα ιζήματα. Παρατηρείται ακόμη η κάμψη των στρωμάτων από το βάρος των υπερκείμενων ιζημάτων.



Εικόνα 27. Θέση ορυχείο Χαραμή. Επισημαίνεται (κόκκινο πλαίσιο) ο αδρόκκοκος ορίζοντας αποτελούμενος από υπερβασικά τεμαχίδια ανάμεσα στα λεπτόκοκκα ιζήματα. Παρατηρείται η κάμψη των στρωμάτων από το βάρος των υπερκείμενων ιζημάτων.



Εικόνα 28. Εκμαγείο από ρίζα φυτού, βρέθηκε σε πλούσιο σε παλυγκορσκίτη στρώμα από τη θέση/ορυχείο Χαραμή.

4.2. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

4.2.1. ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ

Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των πετρωμάτων του υποβάθρου στην ευρύτερη περιοχή της λεκάνης των Βεντζίων ενώ στο παράρτημα παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματα των δειγμάτων αυτών (σελ 427-433).

Πίνακας 11. Ορυκτολογική σύσταση (%κ.β.) των ολικών δειγμάτων υποβάθρου της εξεταζόμενης λεκάνης με χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD)												
Δείγμα	Sme	Chl	Tlc	Amp	Qz	Srp	Pl	Px	Cal	Ol	Mca	Chr
YP1	ίχνη				17	1		8	68	4	2	
YP2		1		ίχνη	22	2		4	63	4	3	
YP3	6					61	1	29			3	
YP4	ίχνη				95			5				
YP5	11		1	9		11		43		12		13
YP6	1		ίχνη		97	1	ίχνη					
YP7	3			14		3		80				
YP8					100							
YP9					100							
YP10	19			18		31	3	29				
YP11						88				12		
YP12		3				12		85				
YP13	61					24						15
YP14				3		14		4		25		54
Sme: Σμεκτίτης, Chl: Χλωρίτης, Tlc: Τάλκης, Am: Αμφίβολος, Qz: Χαλαζίας, Ser: Σερπεντίνης (λιζαρδίτης ή/και αντιγορίτης), Pl: Πλαγιόκλαστο (κυρίως Αλβίτης), Px: Πυρόξενοι (κυρίως ενστατίτης), Cal: Ασβεστίτης, Ol: Ολιβίνης (κυρίως φορστερίτης), Mica: Μαρμαρυγίας, Chr: Χρωμίτης												

Τα δείγματα ΥΡΙ-ΥΡ3 είναι τα πετρώματα υποβάθρου από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι, δηλαδή στα ανατολικά όρια της λεκάνης. Τα δείγματα ΥΡ1 και ΥΡ2 (Εικ. 29, 30) περιέχουν χαλαζία σε ποσοστό 17 και 22% κ.β., ασβεστίτη σε ποσοστά 68 και 63% κ.β. αντίστοιχα. Επίσης, το δείγμα ΥΡ1 περιέχει πυρόξενους σε ποσοστό 8% κ.β. ενώ το ΥΡ2 σε ποσοστό 4% κ.β., ο ολιβίνης και στα δύο δείγματα έχει ποσοστό συμμετοχής 4% κ.β. ενώ οι μαρμαρυγίες συμμετέχουν με ποσοστό 2 και 3% κ.β. αντίστοιχα. Σύμφωνα με Filippidis (1997) ο ολιβίνης που εντοπίζεται στους σερπεντινίτες του Βούρινου έχει σύσταση φορστερίτη με τις τιμές της αναλογίας (Mg/Mg+Fe) στον ολιβίνη να κυμαίνονται από 92,8 έως 93,5 % κ.β. Τα δείγματα ΥΡ1 και ΥΡ2 χαρακτηρίζονται ως ασβεστιτικός ψαμμίτης. Το δείγμα YP3 (Εικ. 31) είναι πλούσιο σε σερπεντίνη (61% κ.β.) και πυρόξενο (29% κ.β.) ενώ περιέχει σμεκτίτη σε ποσοστό 6% κ.β., πλαγιόκλαστο 1% κ.β. και μοσχοβίτη 3% κ.β. Η ορυκτολογική σύσταση του εξεταζόμενου δείγματος είναι σε συμφωνία με τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά του δείγματος, καθώς χαρακτηρίζεται ως εξαλλοιωμένο υπερβασικό πέτρωμα.



Εικόνα 29. Δείγμα υποβάθρου ΥΡ1, λευκός ασβεστιτικός ψαμμίτης, θέση Πευκάκι.

Εικόνα 30. Δείγμα υποβάθρου ΥΡ1, τεφρός ασβεστιτικός ψαμμίτης, θέση Πευκάκι.



Εικόνα 31. Δείγμα υποβάθρου ΥΡ3, εξαλλοιωμένο υπερβασικό πέτρωμα, θέση Πευκάκι.

Τα δείγματα ΥΡ4-ΥΡ9 συλλέχθηκαν από τα πετρώματα υποβάθρου κοντά στη θέση/ορυχείο Χαραμή. Το δείγμα ΥΡ4 (Εικ.32) αποτελείται από 95% κ.β. χαλαζία και 5% πυρόξενο, ποσοστό που έρχεται σε συμφωνία με τον μακροσκοπικό χαρακτηρισμό του δείγματος ως κόκκινος κερατόλιθος. Το δείγμα ΥΡ5 (Εικ. 33) χαρακτηρίζεται ως εξαλλοιωμένος πυροξενίτης, είναι ευδιάκριτοι οι αποχρωματισμένοι κρύσταλλοι των πυρόξενων. Αποτελείται από 43% κ.β. πυρόξενο, 13% κ.β. χρωμίτη, 12% κ.β. ολιβίνη, 11% κ.β. σμεκτίτη, 11% κ.β. σερπεντίνη, 9% κ.β. αμφίβολο και 1% τάλκη. Το δείγμα ΥΡ6 (Εικ.34) χαρακτηρίζεται ως χαλαζίτης και αποτελείται από 97% κ.β. χαλαζία, 1% κ.β. σερπεντίνη και 1% κ.β. σμεκτίτη. Το ΥΡ7 (Εικ. 35) μακροσκοπικά είχε χαρακτηριστεί ως πυροξενίτης και αυτό επιβεβαιώνεται από την ορυκτολογική του ανάλυση, καθώς αποτελείται από 80% κ.β. πυρόξενο, ενώ σε μικρότερες ποσότητες αναγνωρίστηκαν αμφίβολοι σε ποσοστό 14% κ.β., 3% κ.β. σμεκτίτης και 3% κ.β. σερπεντίνης. Τα δείγματα ΥΡ8 (Εικ. 36) και ΥΡ9 (Εικ. 37) αποτελούνται από 100% κ.β. Χαλαζία.



Εικόνα 32. Δείγμα υποβάθρου ΥΡ4, κόκκινος κερατόλιθος, θέση Χαραμή



Εικόνα 33. Δείγμα υποβάθρου ΥΡ5, Υγιής πυροξενίτης, θέση Χαραμή.



Εικόνα 34. Δείγμα υποβάθρου ΥΡ6, χαλαζίτης, θέση Χαραμή.



Εικόνα 35. Δείγμα υποβάθρου ΥΡ7, πυροξενίτης, θέση Χαραμή



Εικόνα 36. Δείγμα υποβάθρου ΥΡ8, κόκκινος κερατόλιθος, θέση Χαραμή



Εικόνα 37. Δείγμα υποβάθρου ΥΡ9, κερατόλιθος, θέση Χαραμή

Τα δείγματα ΥΡ10-12 αφορούν τα πετρώματα υποβάθρου γύρω από τη θέση/ ορυχείο Πυλωροί. Συγκεκριμένα το ΥΡ10 (Εικ. 38) αποτελείται από 31% κ.β. σερπεντίνη, 29% κ.β. πυρόξενο, 19% κ.β. σμεκτίτη, 18% κ.β. αμφίβολο και 3% κ.β. πλαγιόκλαστο, ενώ μακροσκοπικά χαρακτηρίζεται ψαμμίτης πολύ πλούσιος σε φεμικά συστατικά. Το δείγμα ΥΡ11 (Εικ. 39) είναι σερπεντινίτης και αποτελείται από 88% κ.β. σερπεντίνη και 12% κ.β. ολιβίνη. Τέλος, το δείγμα ΥΡ12 (Εικ.40) αφορά υγιή πυροξενίτη με 85% κ.β. πυρόξενο, 12% κ.β. σερπεντίνη και 3% κ.β. χλωρίτη.



Εικόνα 38. Δείγμα υποβάθρου ΥΡ10, κροκαλοπαγές, θέση Πυξάρι ρέμα.



Εικόνα 39. Δείγμα υποβάθρου ΥΡ11, σερπεντίνης, θέση Πυλωροί.



Εικόνα 40. Δείγμα υποβάθρου ΥΡ12, πυροξενίτης, θέση Πυλωροί.

Τέλος, τα δείγματα ΥΡ13-14 (Εικ.41,42) είναι από τα υπερβασικά πετρώματα του Βούρινου. Το ΥΡ13 είναι ένα έντονα εξαλλοιωμένο υπερβασικό κι έτσι δικαιολογείται και το μεγάλο ποσοστό του σε σμεκτίτη. Αντίθετα, το ΥΡ14 αποτελεί ένα υγιές υπερβασικό πέτρωμα (περιδοτίτης) πλούσιο σε χρωμίτη με 54% κ.β., ολιβίνη 25% κ.β., σερπεντίνη 14% κ.β., 4% κ.β. πυρόξενο και 3% κ.β. αμφίβολο.



Εικόνα 41. Δείγμα υποβάθρου ΥΡ13, έντονα εξαλλοιωμένο υπερβασικό, θέση Ριζό.



Εικόνα 42. Δείγμα υποβάθρου ΥΡ14, υγιές υπερβασικό (Περιδοτήτης), θέση Ριζό.

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των δειγμάτων υποβάθρου της περιοχής μελέτης υποδεικνύουν την παρουσία δύο κυρίως κατηγοριών πετρωμάτων. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει τα υπερβασικά πετρώματα και η δεύτερη ιζήματα τα οποία ανήκουν στην Μεσοελληνική Μολασσική Αύλακα (MMA). Από την ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων, παρατηρήθηκε ότι τα ιζήματα της MMA περιέχουν ορυκτά όπως ο ολιβίνης, οι πυρόξενοι, ο σερπεντίνης, ο σμεκτίτης και ο χλωρίτης, τα οποία ανήκουν στα υπερβασικά πετρώματα ή τις εξαλλοιώσεις αυτών. Αυτό δείχνει ότι τα ιζήματα της Μολασσικής ζώνης, ως νεότερα, προήλθαν από τη διάβρωση και απόθεση στη λεκάνη μελέτης υλικών των υπερβασικών πετρωμάτων.

4.2.2. ΙΖΗΜΑΤΑ – ΟΛΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ

4.2.2.1. ПЕҮКАКІ

Στον Πίνακα 12 παρουσιάζεται η ορυκτολογική σύσταση των εξεταζόμενων δειγμάτων της θέσης/ορυχείο Πευκάκι, ενώ στο παράρτημα παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματα των δειγμάτων αυτών (σελ 351-381). Από τα αποτελέσματα του Πίν. 12 διαπιστώνεται ότι στα εξεταζόμενα δείγματα ο παλυγκορσκίτης εντοπίζεται σε 24 από τα 30 συνολικά δείγματα, ενώ ο σμεκτίτης σε 23 από τα 30. Το σύνολο των αργιλικών ορυκτών (παλυγκορσκίτης + σμεκτίτης) κυμαίνεται μεταξύ 13 (δείγμα P2B) και 100% κ.β. (δείγμα P7B). Ποιο συγκεκριμένα, ο παλυγκορσκίτης μετρήθηκε σε ποσότητες μεταξύ 4 (δείγμα P10B) και 98% κ.β. (P7B), με μέση τιμή 55±32% κ.β. και διάμεσο τιμή 60% κ.β., ενώ ο σμεκτίτης μετρήθηκε σε ποσότητες μεταξύ 2 (δείγμα P13B) και 55% κ.β. (δείγμα P24B), με μέση τιμή 20±15% κ.β. και διάμεσο τιμή 14% κ.β., με τον παλυγκορσκίτη να είναι το κυρίαρχο αργιλικό ορυκτό σε 21 από τα 24 δείγματα με ποσοστά >50% κ.β. σε 15 από αυτά τα δείγματα.

Πίνακας 12. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των εξεταζόμενων δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι με χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD) και τη μέθοδο του εξεταρινών πορτίπου.													
των εξωτερικω	ον προτ	υπων.	O ₇	Sm	Cal	Dol	Ang	Fan	DI	The	Amn	Dv	
Δετγμα 	гıg	10	QZ	<u>31</u>		DOI	Arg	гзр	F I	TIC	Amp	FX	UI
F1 D2	-	19	-	29 47	16	-	- 21	-	-	-	-	- 1	-
P2	-	15	-	47	10 71	Z	<u>21</u> 5	-	-	-	-	1	-
P3 D4	- 20	- 51	-	24 17	2	-	3	-	-	-	-	-	-
P4	<u> </u>	27	-	1/	4	-	-	- 5	-	-	-	-	-
P5	02	21	2	4	-	-	-	3	-	-	-	-	-
го р7	92	-	3 1	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Г/ D9	90 01	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	01 16	10	3	0 56	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P9 D10	10	10	-	50 51	-	-	-	-	-	2	11	0	-
P10	4	10	-	51	-	-	-	-	-	-	-	18	18
PII D12	92	-	5	<u> </u>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P12	82	6	2	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P13	21	3	2	/1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P14	88	-	2	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P15	15	6	-	66 ~	-	-	-	-	-	-	-	13	-
P16A D16G	8/	/	2	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PI6C	89	4	3	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P17	29	14	2	48	-	-	-	-	-	-	-	1	-
P18	80	14	-	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P19	67	30	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P20	76	24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P21	21	2	-	58	-	-	-	-	-	-	-	19	-
P22	-	22	3	62	-	-	-	-	-	-	2	11	-
P23	5	39	9	25	-	-	-	-	-	-	-	22	-
P24	ίχνη	55	9	26	-	-	-	-	-	-	-	10	-
P25	-	-	-	82	-	-	-	-	-	-	-	-	18
P26	15	-	-	45	-	-	-	-	-	-	-	40	-
P27	53	24	4	4	-	-	-	10	6	-	-	-	-
P28	52	44	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P29	57	30	6	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Πλήθος:	24	23	18	26	4	1	2	2	1	1	2	10	2
Ελάχιστο:	4	2	2	3	2	2	5	5	6	2	2	1	18
Μέγιστο:	98	55	9	82	71	2	21	10	6	2	11	40	18
Μέση τιμή:	55	20	4	30	35	2	13	8	6	2	7	15	18
Τυπική απόκλιση:	32	15	2	25	32		11	4	-	-	6	11	0
Διάμεσος τιμή:	60	14	3	25	34	2	13	8	6	2	7	12	18

Plg: Παλυγκορσκίτης, Sme: Σμεκτίτης, Qz: Χαλαζίας, Ser: Σερπεντίνης (λιζαρδίτης ή/και αντιγορίτης), Cal: Ασβεστίτης, Do: Δολομίτης, Ar: Αραγωνίτης, Fsp: K-ούχος άστριος, Pl: Πλαγιόκλαστο (κυρίως Αλβίτης), Tlc: Τάλκης, Am: Αμφίβολος, Px: Πυρόξενος (κυρίως νατριούχος ενστατίτης), Ol: Ολιβίνης (κυρίως φορστερίτης). Συνεπώς, στη θέση/ορυχείο Πευκάκι οι συνθήκες ιζηματογένεσης οδήγησαν στον τελικό σχηματισμό παλυγκορσκίτη και μόνο σε δύο δείγματα/στρώματα (P4B και P24B) επικρατεί/διατηρήθηκε ο σμεκτίτης με ποσοστά 51 και 55% κ.β., αντίστοιχα.

Όσον αφορά τα υπόλοιπα ορυκτά που αναγνωρίστηκαν, η παρουσία του σερπεντίνη είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς αναγνωρίστηκε σε 26 από τα 30 δείγματα με σημαντικά ποσοστά σε αρκετά από αυτά. Συγκεκριμένα, ο σερπεντίνης αναγνωρίστηκε σε ποσοστά μεταξύ 3 (δείγμα P16CB) και 82% κ.β. (δείγμα P25B), με μέση τιμή 30±25% κ.β. και διάμεσο τιμή 25% κ.β. Αντίστοιχα ο χαλαζίας εντοπίστηκε σε 18 δείγματα με ποσοστά μεταξύ 2 και 9% κ.β με μέση τιμή 4±2% κ.β. και ενδιάμεση τιμή 3% κ.β. Όσον αφορά τα υπόλοιπα ορυκτά που αναγνωρίστηκαν, σε 10 από τα 30 δείγματα βρέθηκαν πυρόξενοι (κυρίως ενστατίτης) σε ποσοστά μεταξύ 1 και 40% κ.β. με μέση τιμή 15±11% κ.β. και ενδιάμεση τιμή 12% κ.β. και σε πολύ λιγότερα δείγματα (P1 έως 4) βρέθηκε ασβεστίτης σε 4 δείγματα με ποσοστά μεταξύ 2 και 71% κ.β. με μέση τιμή 35±32% κ.β. και ενδιάμεση τιμή 34% κ.β. Ο δολομίτης αναγνωρίστηκε σε 1 δείγμα με ποσοστό 2% κ.β., οι Κ-ούχοι άστριοι σε 2 δείγματα με ποσοστό 6 και 10% κ.β., τα πλαγιόκλαστα σε 1 δείγμα με ποσοστό 6% κ.β., οι αμφίβολοι σε 2 δείγματα με ποσοστά 2 και 11% κ.β. και ολιβίνης (σύστασης φορστερίτη) σε δύο δείγματα με ποσοστό 18% κ.β. και στα δύο. Η έντονη παρουσία του σερπεντίνη σε σημαντικό αριθμό των εξεταζόμενων δειγμάτων παραπέμπει στην συμμετοχή των κλαστικών υλικών υπερβασικής σύστασης, στην ιζηματογένεση της εξεταζόμενης περιοχής. Παράλληλα, η παρουσία πυρόξενων (σύστασης ενστατίτη) και (σύστασης φορστερίτη) που αποδίδονται απευθείας στα αρχικά ολιβίνη βασικά/υπερβασικά πετρώματα που σερπεντινιώθηκαν, δείχνει μικρή απόσταση μεταφοράς του κλαστικού υλικού και κοντινή πηγή προέλευσης αυτού. Δεδομένης της γειτνίασης της θέσης/ορυχείο Πευκάκι με το υπερβασικό υπόβαθρο, τα πετρώματα του Κίσαβου και του Βούρινου είναι το μητρικό, κλαστικό υλικό το οποίο μεταφέρθηκε σε ήπιες συνθήκες, σε σχετικά σύντομο διάστημα με επαναλαμβανόμενους, πιθανόν εποχιακούς, κύκλους ιζηματογένεσης. Σύμφωνα με τον Tucker (2001) η παρουσία του ενστατίτη είναι ενδεικτική της αποσάθρωσης και διάβρωσης βασικών πετρωμάτων, ενώ η παρουσία του ολιβίνη, ο οποίος είναι τελευταίος στη σειρά μειούμενης ανθεκτικότητας στη διαλυτοποίηση, είναι χαρακτηριστική της μικρής απόστασης μεταφοράς σε συνθήκες φυσικής και όχι χημικής αποσάθρωσης.

Στην Εικόνα 43 παρουσιάζονται τρία αντιπροσωπευτικά ολικά δείγματα, ένα πλούσιο σε παλυγκορσκίτη, ένα πλούσιο σε σμεκτίτη και ένα μικτό με σημαντικές

91



ποσότητες παλυγκορσκίτη και σμεκτίτη, από τα εξεταζόμενα δείγματα της θέσης/ορυχείο Πευκάκι.

Εικόνα 43. Περιθλασιογράμματα τριών αντιπροσωπευτικών ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι. Το πρώτο αφορά το μικτό σε σύσταση (παλυγκορσκίτης + σμεκτίτης) δείγμα P28, το δεύτερο αφορά το πλούσιο σε παλυγκορσκίτη δείγμα P7 και το τρίτο το πλούσιο σε σμεκτίτη δείγμα P24.

4.2.2.2. ΠΥΛΩΡΟΙ

Στο Πίνακα 13 παρουσιάζεται η ορυκτολογική σύσταση των εξεταζόμενων δειγμάτων της θέσης/ορυχείο Πυλωροί, ενώ στο παράρτημα παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματα των δειγμάτων αυτών (σελ. 382-399). Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 13 διαπιστώνεται ότι στα εξεταζόμενα δείγματα ο παλυγκορσκίτης εντοπίζεται στο σύνολο των 17 δειγμάτων, ενώ ο σμεκτίτης σε 14 από τα 17. Το σύνολο των αργιλικών ορυκτών (παλυγκορσκίτης+σμεκτίτης) κυμαίνεται μεταξύ 49 (δείγμα Pil-2) και 94% κ.β. (δείγμα Pil6). Αναλυτικά, ο παλυγκορσκίτης μετρήθηκε σε ποσότητες μεταξύ 11 (δείγμα Pil κόκκινο) και 90% κ.β. (δείγμα Pil-3), με μέση τιμή 47±30% κ.β. και διάμεσο τιμή 43% κ.β. Ο σμεκτίτης μετρήθηκε σε ποσότητες μεταξύ 6 (δείγμα Pil6) και 74% κ.β. (δείγμα Pil πράσινο), με μέση τιμή 37±23% κ.β. και διάμεσο τιμή 37% κ.β.

Πίνακας 13 Ορ θέση/ορυχείο Πι	υκτολογιι λωροί με	κή σύστασ χρήση περ	η (% κ.β ιθλασιμετ	6.) των ει ρίας ακτί	ζεταζόμε νων-Χ (2	ενων δε XRD) κα	ιγμάτων λι τη μέ	από τη θοδο των
εζωτερικών προ Λείνμα	τύπων ΡΙσ	Sme	Oz	Srn	Cal	Do	Px	01
Pil9	14	55	19	-	-	-	4	8
Pil8	21	39	14	4	_	15	_	6
Pil7B	37	33	12	5	-	3	-	9
Pil7A	14	60	9	-	-	_	8	10
Pil6	88	6	5	-	-	-	-	-
Pil5	15	62	15	-	-	-	-	8
Pil4	43	43	13	-	-	-	-	-
Pil3	83	7	5	3	-	-	2	-
Pil2	71	9	6	-	-	-	13	-
Pil1	58	18	6	5	-	-	-	13
PilOA	70	16	11	3	-	-	-	-
PilOB	31	35	17	7	-	10	-	-
Pil-1	84	-	-	7	3	6	-	-
Pil-2	49	-	-	4	-	47	-	-
Pil-3	90	-	3	6	-	1	-	-
Pil ко́ккıvo	11	63	17	-	-	-	-	9
Pil πράσινο	13	74	13	-	-	-	-	-
Πλήθος:	17	14	15	9	1	6	4	7
Ελάχιστο:	11	6	3	3	3	1	2	6
Μέγιστο:	90	74	19	7	3	47	13	13
Μέση τιμή:	47	37	11	5	3	14	7	9
Τυπική απόκλιση:	30	23	5	2	-	17	5	2
Διάμεσος τιμή:	43	37	12	5	3	8	6	9
Plg: Παλυγκορσκίτι	ıc. Sme: Σι	μεκτίτης, Oz:	Χαλαζίας.	Srp: Σερπ	εντίνης ()	ιζαρδίτης	; ή/και αν	ντιγορίτης),

Pig: Παλυγκορσκιτης, Sme: Σμεκτιτης, Qz: Χαλαζιας, Srp: Σερπεντινης (λιζαρδιτης η/και αντιγοριτης), Cal: Ασβεστίτης, Do: Δολομίτης, Px: Πυρόξενος (κυρίως νατριούχος ενστατίτης), Ol: Ολιβίνης (κυρίως φορστερίτης).

Όσον αφορά τα υπόλοιπα ορυκτά που αναγνωρίστηκαν, η παρουσία του χαλαζία είναι σημαντική, καθώς αναγνωρίστηκε σε 15 από τα 17 δείγματα αν και σε μικρά ποσοστά συμμετοχής. Ωστόσο σε σύγκριση με τις θέσεις Πευκάκι (μέση τιμή 4% κ.β.) και Χαραμή (μέση τιμή 5% κ.β.) τα ποσοστά του χαλαζία στη θέση Πυλωροί είναι αυξημένα. Πιο συγκεκριμένα, ο χαλαζίας αναγνωρίστηκε σε ποσοστά μεταξύ 3 (δείγμα Pil-3) και 19% κ.β. (δείγμα Pil9), με μέση τιμή 11±5% κ.β. και διάμεσο τιμή

12% κ.β. Αντίθετα με τα ποσοστά του χαλαζία, ο σερπεντίνης εντοπίζεται σε 9 δείγματα στη θέση/ορυχείο Πυλωροί σε μικρά ποσοστά. Επιπλέον η θέση Πυλωροί παρουσιάζει μικρότερα ποσοστά συμμετοχής σερπεντίνη σε σχέση με τις θέσεις Πευκάκι (μέση τιμή 30% κ.β.) και Χαραμή (μέση τιμή 22% κ.β.). Πιο αναλυτικά οι τιμές του κυμαίνονται από 3 (δείγμα Pil-3) έως 19% κ.β. (δείγμα Pil 9), με μέση τιμή 11±5% κ.β. και διάμεσο τιμή 12% κ.β. Η παρατήρηση των αυξημένων ποσοστών χαλαζία και μειωμένων ποσοστών σερπεντίνη στη θέση/ορυχείο Πυλωροί και αντιστρόφως στις θέσεις Πευκάκι και Χαραμή, θα μπορούσε να δικαιολογηθεί από την εγγύτητα της θέσης Πυλωροί στους Μολασσικούς ορίζοντες της περιοχής σε σχέση με τις άλλες δύο θέσεις όπου η κύρια πηγή κλαστικών υλικών είναι τα υπερβασικά πετρώματα του Κίσαβου και του Βούρινου.

Στη θέση εντοπίστηκαν επίσης, πυρόξενοι σε 4 δείγματα (κυρίως ενστατίτης) και ολιβίνης σε 7 δείγματα (κυρίως φορστερίτης). Συγκεκριμένα, οι τιμές των πυρόξενων κυμαίνονται από 2 (δείγμα Pil3) έως 13% κ.β. (δείγμα Pil2), με μέση τιμή 7±5% κ.β. και διάμεσο τιμή 6% κ.β. ενώ οι τιμές του ολιβίνη από 6 (δείγμα Pil8) έως 13% κ.β. (δείγμα Pil1), με μέση τιμή 9±2% κ.β. και ενδιάμεσο τιμή 9% κ.β.

Όπως και στη θέση Πευκάκι η παρουσία των πυρόξενων και του ολιβίνη αποδίδεται απευθείας στα αρχικά βασικά/υπερβασικά πετρώματα που σερπεντινιώθηκαν, δείχνοντας και πάλι μικρή απόσταση μεταφοράς του κλαστικού υλικού και κοντινή πηγή προέλευσης αυτού. Η παρουσία αυτών των ορυκτών, αν και σε μικρότερα ποσοστά, υποδηλώνουν την, εξίσου με το Πευκάκι, σχέση της θέσης Πυλωροί με το υπερβασικό υπόβαθρο. Τα πετρώματα του υπερβασικού υπόβαθρου είναι το μητρικό πέτρωμα από το οποίο μεταφέρθηκε κλαστικό υλικό σε ήπιες συνθήκες σε σχετικά σύντομο διάστημα και επαναλαμβανόμενους, πιθανόν εποχιακούς, κύκλους ιζηματογένεσης.

Τέλος εντοπίστηκαν ανθρακικά ορυκτά τα οποία αντιπροσωπεύονται κυρίως από τον δολομίτη. Εντοπίζεται σε 6 από τα 17 δείγματα με τιμές από 1 (δείγμα Pil-3) έως 47% κ.β. (δείγμα Pil-2), με μέση τιμή 14±17% κ.β. και ενδιάμεσο τιμή 8% κ.β. Ο ασβεστίτης εντοπίζεται σε ένα δείγμα (Pil-1) με ποσοστό 3% κ.β.

Στην Εικόνα 44 παρουσιάζονται τρία αντιπροσωπευτικά ολικά δείγματα, ένα πλούσιο σε παλυγκορσκίτη, ένα πλούσιο σε σμεκτίτη και ένα μικτό με σημαντικές ποσότητες παλυγκορσκίτη και σμεκτίτη, από τα εξεταζόμενα δείγματα της θέσης/ορυχείο Πυλωροί.



Εικόνα 44. Περιθλασιογράμματα τριών αντιπροσωπευτικών ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί. Το πρώτο αφορά το μικτο σε σύσταση (παλυγκορσκίτης + σμεκτίτης) δείγμα Pil4, το δεύτερο αφορά το πλούσιο σε παλυγκορσκίτη δείγμα Pil-3 και το τρίτο το πλούσιο σε σμεκτίτη δείγμα Pil πράσινο.

4.2.2.3. XAPAMH

Στο Πίνακα 14 παρουσιάζεται η ορυκτολογική σύσταση των εξεταζόμενων δειγμάτων της θέσης/ορυχείο Χαραμή, ενώ στο παράρτημα παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματα των δειγμάτων αυτών (σελ 401-426). Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 14, διαπιστώνεται ότι στα εξεταζόμενα δείγματα ο παλυγκορσκίτης εντοπίζεται σε 19 από τα 26 ολικά δείγματα, ενώ ο σμεκτίτης σε 20 από τα 28. Το σύνολο των αργιλικών ορυκτών (παλυγκορσκίτης+σμεκτίτης) κυμαίνεται μεταξύ 33 (δείγμα Har81A) και 98% κ.β. (δείγμα Har8, 17, 22). Αναλυτικά, ο σμεκτίτης
μετρήθηκε σε ποσότητες μεταξύ 10 (δείγμα Har9) και 98% κ.β. (δείγμα Har22), με μέση τιμή 46±21% κ.β. και διάμεσο τιμή 44% κ.β., ενώ ο παλυγκορσκίτης μετρήθηκε σε ποσότητες μεταξύ 14 (δείγμα Har1) έως 98 %κ.β. (δείγμα Har8, 17), με μέση τιμή 61±30% κ.β. και διάμεσο τιμή 60% κ.β.

Όσον αφορά τον σερπεντίνη εντοπίζεται σε 23 από τα 28 δείγματα με σχετικά υψηλά ποσοστά όπως παρατηρήθηκε και στη θέση Πευκάκι. Αναλυτικά, οι τιμές του κυμαίνονται από 2 (δείγμα Har4) έως 100 % κ.β. (δείγμα Har24), με μέση τιμή 22±23% κ.β. και διάμεσο τιμή 13% κ.β. Αντίστοιχα ο χαλαζίας εντοπίζεται σε 10 από τα 28 δείγματα, σε μικρά ποσοστά ομοίως με τη θέση Πευκάκι. Παρουσιάζει τιμές από 1 (δείγμα Har4) έως 11% κ.β. (δείγμα Har1), μέση τιμή 5±3% κ.β. και διάμεσο τιμή 5% κ.β. Ανάλογα της περίπτωσης της θέσης Πευκάκι και αντίθετα με το Πυλωροί, οι υψηλές τιμές του σερπεντίνη δικαιολογούνται, καθώς η θέση/ορυχείο Χαραμή βρίσκεται ακριβώς κάτω από το όρος Βούρινος, συνεπώς το υπερβασικό αποτύπωμα των μητρικών πετρωμάτων της περιοχής είναι έντονο.

Συνεχίζοντας τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης έδειξαν παρουσία αμφιβόλων, πυρόξενων (κυρίως ενστατίτης), ολιβίνη (κυρίως φορστερίτης), μαρμαρυγιών, πλαγιοκλάστων, χρωμίτη και χλωρίτη. Πιο αναλυτικά αμφίβολοι αναγνωρίστηκαν σε 5 από τα 28 δείγματα με ποσοστά μεταξύ 2 (δείγμα Har81A) και 10 % κ.β. (δείγμα Har5), μέση τιμή 5±3 % κ.β. και διάμεσο τιμή 4% κ.β. Στη συνέχεια ο ολιβίνης εντοπίστηκες σε 6 από τα 28 δείγματα. Οι τιμές του κυμαίνονται από 1 (δείγμα Har81B) έως 24% κ.β. (δείγμα Har14), με μέση τιμή 11±8 % κ.β. και διάμεσο τιμή 12% κ.β. Σε λιγότερα δείγματα, 3 από τα 28 εντοπίστηκαν οι πυρόξενοι. Μετρήθηκαν σε τιμές από 2 (δείγμα Har81A) έως 14% κ.β. (δείγμα Har21), με μέση τιμή 6±7% κ.β. κα διάμεσο τιμή 3% κ.β. Όσον αφορά τον χρωμίτη, εντοπίζεται σε 2 δείγματα τα Har81A και Har81B τα οποία αποτελούν ρεγκόλιθους. Ο χρωμίτης στο δείγμα Har81A μετρήθηκε σε ποσοστό 17% κ.β. και στο Har81B 22% κ.β.

Πλαγιόκλαστα εντοπίζονται επίσης στα δείγματα Har 81A και Har81B με ποσοστά 2 και 1% κ.β. αντίστοιχα. Τέλος μαρμαρυγίες καταγράφηκαν στο δείγμα Har7 σε ποσοστό 4% κ.β. και χλωρίτης στο δείγμα Har81A σε ποσοστό 7% κ.β.

Παρατηρείται ότι υπάρχει μεγάλη ομοιότητα των αποτελεσμάτων των ορυκτολογικών αναλύσεων της θέσης Χαραμή με τη θέση Πευκάκι. Αυτό οφείλεται στη γειτνίαση των δύο θέσεων με τα υπερβασικά πετρώματα υποβάθρου και τις αντίστοιχες συνθήκες μεταφοράς του μητρικού υλικού.

Πίνακας 14 Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των εξεταζόμενων δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Χαραμή με χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD)													
από τη θέση/ορυχείο Χαραμή με χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD) και τη μέθοδο των εξωτερικών προτύπων.													
και τη μέθοδο των	εξωτ	ερικώ	ον προ	οτύπα	ov.								
Δείγμα	Plg	Sme	Qz	Ser	Am	Px	Ol	Mica	Pl	Chr	Chl		
Har1	14	62	11	13	-	-	-	-	-	-	-		
Har2	92	-	4	4	-	1	-	-	I	-	-		
Har3	92	-	2	6	-	-	-	-	-	-	-		
Har4	96	-	1	2	-	-	-	-	-	-	-		
Har5	43	26	10	11	10	-	-	-	-	-	-		
Har6	-	58	5	20	5	-	11	-	-	-	-		
Har7	-	62	6	13	4	-	12	4	-	-	-		
Har8	98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Har9	85	10	1	5	-	I	-	-	I	-	-		
Har10	95	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-		
Har11	60	23	5	-	-	1	12	-	I	-	-		
Har12 81 15 - 4													
Har13 46 43 - 10 -<													
Har14 23 46 - 7 - 24 - -													
Har14 25 40 - - - 24 - - - Har15 21 35 - 44 - - - - - -													
Harló 57 40 2													
Har17	98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Har17A	-	34	3	63	-	-	-	-	-	-	-		
Har18	40	42	-	18	-	-	-	-	-	-	-		
Har19	-	72	-	28	-	-	-	-	-	-	-		
Har20	71	-	-	29	-	-	-	-	-	-	-		
Har21	27	47	-	13	-	14	-	-	-	-	-		
Har22	-	98	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Har23	29	64	-	7	-	-	-	-	-	-	-		
Har24	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-		
Har25	-	56	-	44	-	-	-	-	-	-	-		
Har81A	-	33	-	31	2	2	6	-	2	17	7		
Har81B	-	44	-	26	3	3	1	-	1	22	-		
Πλήθος:	19	20	10	23	5	3	6	1	2	2	1		
Ελάχιστο:	14	10	1	2	2	2	1	4	1	17	7		
Μέγιστο:	98	98	11	100	10	14	24	4	2	22	7		
Μέση τιμή:	61	46	5	22	5	6	11	4	2	20	7		
Τυπική	30	21	2	22	2	7	Q		1	1			
απόκλιση:	30	41	3	23	3	/	0	-	1	4	-		
Διάμεσος τιμή:	60	44	5	13	4	3	12	4	2	20	7		
Plg: Παλυγκορσκίτ	της, S	Sme:	Σμει	ττίτη ς	, Qz	: Xo	αλαζί ο	ας, Se	er: $\overline{\Sigma}$	ερπεν	τίνης		
(λιζαρδίτης ή/και	αντιγο	ορίτης	j), A	: m: /	Αμφίβ	ολος,	Px:	Πυρ	όξενο	οι (κι	ορίως		
νατριούχος ενστατίτ	ης), Ο	l: Ολι	βίνης	(κυρ	ίως φα	ορστε	ρίτης), Mica	: Ma	ρμαρι	γίας,		
Pl: Πλαγιόκλαστο (κ	τυρίως	Αλβί	της), (Chr: 2	Χρωμί	ίτης, (Chl: X	Κλωρίτ	ης				

Στην Εικόνα 45 παρουσιάζονται τρία αντιπροσωπευτικά ολικά δείγματα, ένα πλούσιο σε παλυγκορσκίτη, ένα πλούσιο σε σμεκτίτη και ένα μικτό με σημαντικές ποσότητες παλυγκορσκίτη και σμεκτίτη, από τα εξεταζόμενα δείγματα της θέσης/ορυχείο Πυλωροί.



Εικόνα 45. Περιθλασιογράμματα τριών αντιπροσωπευτικών ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Χαραμή. Το πρώτο αφορά το μικτό σε σύσταση (παλυγκορσκίτης+σμεκτίτης) δείγμα Har13, το δεύτερο αφορά το πλούσιο σε παλυγκορσκίτη δείγμα Har8 και το τρίτο το πλούσιο σε σμεκτίτη δείγμα Har22.

4.2.3. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΡΓΙΛΙΚΟΥ ΚΛΑΣΜΑΤΟΣ ($<2\mu m$)

Τα αργιλικά ορυκτά σε ένα ίζημα ή ιζηματογενές πέτρωμα έχουν προέλθει με τρεις πιθανούς τρόπους: (i) κληρονομήθηκαν από το μητρικό πέτρωμα (κλαστικά συστατικά), (ii) σχηματίστηκαν επί τόπου μετά την απόθεση (αυθιγενή) και (iii) μετατράπηκαν από προϋπάρχοντα αργιλικά ορυκτά. Στην πρώτη περίπτωση, τα αργιλικά ορυκτά είναι το αποτέλεσμα της αποσάθρωσης συστατικών (π.χ. αστρίων και μαρμαρυγιών) παλαιότερων πετρωμάτων και έχουν σχηματιστεί σε μια άλλη περιοχή από αυτή που τα συναντάμε, όμως είναι σταθερά στις συνθήκες που επικρατούν στη σημερινή τους θέση.

Στη δεύτερη περίπτωση, κάτω από κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, αργιλικά ορυκτά μπορούν να σχηματιστούν επί τόπου είτε από αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε υδατικά διαλύματα πλούσια σε κατιόντα (κυρίως Si, Al και ανταλλάξιμα κατιόντα), είτε μπορούν να σχηματιστούν απευθείας με κρυστάλλωση από άμορφο πυριτικό υλικό. Στην τρίτη περίπτωση, προϋπάρχοντα αργιλικά ορυκτά μετατρέπονται με τη συνδρομή διαφόρων ανταλλάξιμων ιόντων ή με αναδιάταξη κατιόντων στο πλέγμα τους σε νέα αργιλικά ορυκτά. Κατά τη μελέτη των πηλών και των συναφών πετρωμάτων (πηλόλιθοι), είναι ιδιαίτερα σημαντικό να είμαστε σίγουροι για την προέλευση των αργιλικών ορυκτών που περιέχουν ώστε να είναι ορθή η ερμηνεία των συνθηκών ιζηματογένεσης. Τα κλαστικά αργιλικά ορυκτά θα δώσουν πληροφορίες σχετικά με την προέλευση του κλαστικού υλικού, τη σύσταση των πρωτόλιθων και πιθανώς το κλίμα που επικρατούσε στην αρχική θέση, ενώ τα αυθιγενή αργιλικά ορυκτά αντικατοπτρίζουν τη σύσταση του νερού των πόρων, το βαθμό έκπλυσης και τη θερμοκρασία που επικρατούσαν στο ίζημα σε κάποιο στάδιο μετά την απόθεση. Αργιλικά ορυκτά που προήλθαν από άλλα προϋπάρχοντα αργιλικά ορυκτά με μετασχηματισμό φέρουν χαρακτηριστικά των αρχικών κλαστικών συστατικών από τα οποία προήλθαν και περιέγουν πληροφορίες σχετικά με τα γημικά χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος απόθεσης από το οποίο επηρεάστηκαν και μετασχηματίστηκαν.

Υπάρχουν τρεις κύριες τοποθεσίες όπου λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός αργιλικών ορυκτών:

- 1. Κατά τη διαδικασία της αποσάθρωσης και του σχηματισμού εδάφους.
- 2. Στο περιβάλλον απόθεσης.
- 3. Κατά τη διάρκεια της διαγένεσης και της μεταμόρφωσης χαμηλού βαθμού.

Ο κύριος χώρος σχηματισμού αργιλικών ορυκτών είναι οι αποσαθρωμένοι μανδύες και τα εδαφικά προφίλ που αναπτύσσονται πάνω σε μητρικά πετρώματα και μη στερεοποιημένα ιζήματα. Τα εδάφη αναπτύσσονται μέσω φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών (πεδογένεση) και συνήθως διαθέτουν διακριτούς ορίζοντες (A, B και C), οι οποίοι συχνά μπορούν να υποδιαιρεθούν περαιτέρω, με τον ορίζοντα C να αποτελεί το μερικώς αλλοιωμένο μητρικό πέτρωμα ή ιζήματα, που διαδέχονται το αναλλοίωτο μητρικό υλικό. Το πάχος, η ανάπτυξη των οριζόντων και η ορυκτολογία των εδαφών ποικίλλουν σημαντικά και εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το κλίμα, τη

φύση του αρχικού υλικού, την τοπογραφία, τη βλάστηση και το χρόνο. Πρακτικά, όλοι οι τύποι αργιλικών ορυκτών μπορούν να σχηματιστούν σε συνθήκες αποσάθρωσης και εδαφογένεσης. Ο βαθμός έκπλυσης και το pH-Eh του εδαφικού νερού, που καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από το κλίμα, είναι οι δύο κύριοι παράγοντες που ελέγχουν το σχηματισμό και τον τύπο των αργιλικών ορυκτών και τη σταθερότητά τους. Εξίσου σημαντική είναι το είδος και η σύσταση του μητρικού πετρώματος ή του ιζήματος (Tucker, 2001).

Όπου ο βαθμός έκπλυσης είναι περιορισμένος, όπως στην περίπτωση πολλών κλαστικών υλικών και εδαφών εύκρατων περιοχών, τότε ο ιλλίτης είναι το τυπικό αργιλικό ορυκτό που σχηματίζεται. Ο χλωρίτης σχηματίζεται επίσης σε συνθήκες μέτριας έκπλυσης σε εύκρατα εδάφη, αλλά εμφανίζεται κυρίως σε όξινα εδάφη καθώς είναι το αποτέλεσμα της οξείδωσης άλλων συστατικών. Σχηματίζεται επίσης σε εδάφη ξηρών περιοχών τόσο σε υψηλού, όσο και χαμηλού γεωγραφικού πλάτους, όπου οι χημικές διεργασίες είναι ελάχιστες. Ο μοντμοριλλονίτης είναι προϊόν μέτριων συνθηκών έκπλυσης και μέτριων συνθηκών αποσάθρωσης, ενώ είναι κοινός σε εύκρατα εδάφη με καλή αποστράγγιση και ουδέτερο pH, σε εδάφη με κακή αποστράγγιση και σε εδάφη της άγονης ζώνης που είναι ιδιαίτερα αλκαλικά. Μικτής δομής αργιλικά ορυκτά σχηματίζονται κυρίως μέσω της έκπλυσης ιλλίτη και λοιπών μαρμαρυγιών. Ο καολινίτης και ο αλλοϋσίτης είναι χαρακτηριστικά αργιλικά ορυκτά των όξινων τροπικών εδαφών όπου η έκπλυση είναι έντονη. Η περαιτέρω έκπλυση των καολινιτικών εδαφών και η απομάκρυνση του διοξειδίου του πυριτίου οδηγεί στο σχηματισμό γκιψίτη και άλλων υδροξειδίων του αργιλίου, δηλαδή σε βωξίτη. Σε πλούσια σε σίδηρο εδάφη των υγρών τροπικών περιοχών, λατερίτες ή σιδηρονικελιούχοι ορίζοντες, σχηματίζονται επίσης μέσω έντονης χημικής αποσάθρωσης και αποτελούνται από ένυδρα οξείδια/υδροξείδια του σιδήρου και καολινίτη. Ορισμένα λιγότερο συνηθισμένα αργιλικά ορυκτά, όπως ο παλυγκορσκίτης και ο σεπιόλιθος, αναπτύσσονται σε συγκεκριμένους τύπους εδαφών, όπως είναι τα ασβεστολιθικά εδάφη, τα εδάφη που είναι πλούσια σε Mg και αυτά που αποτελούνται κυρίως από πυριτόλιθους. Σεπιόλιθος, παλυγκορσκίτης και κορρενσίτης, μπορούν επίσης να σχηματιστούν απευθείας με κατακρήμνιση σε πλούσιες σε Mg αλκαλικές λίμνες ή να σχηματιστούν από την αλλοίωση βασικών/υπερβασικών κλαστικών συστατικών ψαμμιτών ή να αντικαθιστούν άλλα αργιλικά ορυκτά των πηλόλιθων κατά τη διάρκεια της διαγένεσης τόσο των ψαμμιτών, όσο και των πηλόλιθων.

Στη χέρσο, τα ορυκτολογικά συστατικά των πηλόλιθων που αποτίθεται στις λίμνες ποικίλλουν σημαντικά ανάλογα με τη σύσταση του κλαστικού υλικού, τη χημεία των λιμναίων υδάτων, την οργανική δραστηριότητα και το κλίμα. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων τα αργιλικά ορυκτά είναι κλαστικής προέλευσης, δηλαδή προϊόντα αποσάθρωσης, μπορεί όμως ορισμένα αργιλικά ορυκτά να είναι το αποτέλεσμα καταβύθισης στον πυθμένα της λίμνης ή μέσα στα επιφανειακά ιζήματα, δηλαδή να είναι αυθιγενή. Τα αργιλικά ορυκτά που σχηματίζονται με αυτόν τον τρόπο είναι κυρίως ο σεπιόλιθος, ο παλυγκορσκίτης και ο κορρενσίτης, που απαντούν κυρίως σε αλκαλικά και πολύ υψηλής αλατότητας λιμναία περιβάλλοντα. Στην τελευταία περίπτωση, μπορεί να γίνει διάκριση ανάμεσα σε ένα σύμπλεγμα αποσαθρωμένου (κληρονομικού) ιλλίτη και χλωρίτη που εμφανίζεται σε όλη τη διαδοχή και σε ένα νεοσχηματισμένων σύμπλεγμα αργίλων πλούσιων σε Mg (σεπιόλιθος, παλυγκορσκίτης, χλωρίτης, σμεκτίτης και κορρενσίτης) που εμφανίζεται σε συγκεκριμένους ορίζοντες. Οι νεοσχηματισμένες άργιλοι είναι το αποτέλεσμα των μεταβολών στη χημεία του νερού εντός της λεκάνης, που πιθανώς προέκυψαν από την εισροή θαλάσσιων υδάτων.

Από τα παραπάνω είναι ξεκάθαρο ότι η ορυκτολογική ανάλυση του αργιλικού κλάσματος (<2μm) ενός κλαστικού ιζηματογενούς πετρώματος για την εύρεση των τύπων των αργιλικών ορυκτών και λοιπών συστατικών που περιέχονται, είναι θεμελιώδους σημασίας για τον προσδιορισμό του/των πρωτόλιθου/ων, των συνθηκών αποσάθρωσης, μεταφοράς, απόθεσης και διαγένεσης, αλλά και του κλίματος κατά τη διάρκεια του σχηματισμού του εξεταζόμενου ιζήματος.

Όσον αφορά τον προσδιορισμό της ορυκτολογίας των αργιλικών ορυκτών στο αργιλικό κλάσμα (<2μm), σαρώθηκαν τυχαία προσανατολισμένα δείγματα σε συνθήκες ακριβώς ίδιες με τα ολικά δείγματα. Από τη γωνία d(060) επιχειρήθηκε να διακριθεί στα πλούσια σε σμεκτίτη δείγματα ο δι- ή τρι-οκταεδρικός τους χαρακτήρας (~1,51-1,54Å, Moore and Raynolds 1997, Christidis et al. 2010, Baron et al., 2016). Ωστόσο οι κορυφές αυτές καλύπτονται τόσο από την κορυφή d(211) 1,542 Å του χαλαζία, όσο και από την κορυφή d(300,331,060) 1,531-1,538 Å του σερπεντίνη, καθιστώντας έτσι αδύνατο το διαχωρισμό τους με αυτό τον τρόπο. Ακολούθως, προετοιμάστηκαν παράλληλα προσανατολισμένα, κορεσμένα σε σε ατμούς αιθυλενογλυκόλης για 48 ώρες και πυρωμένα στους 550°C για 2,5 ώρες δείγματα, λαμβάνοντας υπόψη την μεταβολή των ανακλάσεων σύμφωνα με τους Moore & Reynolds (1997) με γωνία σάρωσης 3-33°. Ο τρόπος προετοιμασίας των τυχαία προσανατολισμένων παρασκευασμάτων, οι δειγματολήπτες και οι συνθήκες σάρωσης όλων των δειγμάτων ήταν ακριβώς οι ίδιες. Η ανάλυση της ορυκτολογίας του αργιλικού κλάσματος πραγματοποιήθηκε με σκοπό την αναγνώριση και το διαχωρισμό των αργιλικών φάσεων των δειγμάτων. Ο παλυγκορσκίτης αναγνωρίστηκε στο τυχαία προσανατολισμένο δείγμα από τη χαρακτηριστική κορυφή ~10,5Å, η οποία δεν μεταβάλλεται στο παράλληλα προσανατολισμένο και γλυκοποιημένο δείγμα, ενώ αντίθετα καταστρέφεται στο πυρωμένο στους 550 °C δείγμα. Ο σμεκτίτης χαρακτηρίζεται από τις κορυφές μεταξύ ~12,5-15,8Å στο τυχαίο και παράλληλα προσανατολισμένο δείγμα. Χαρακτηριστικό γνώρισμα είναι στο γλυκοποιημένο δείγμα η μετατόπιση της βασικής ανάκλασης στα ~17Å όπως και η συρρίκνωσή της στα ~10Å μετά τη πύρωση στους 550 °C.

Χλωρίτης αναγνωρίζεται στο τυχαία και παράλληλα προσανατολισμένο δείγμα από τις βασικές κορυφές του ~14,2Å και ~7,2Å οι οποίες παραμένουν ανεπηρέαστες μετά το στάδιο της γλυκοποίησης και της πύρωσης.

Είναι σύνηθες σε παρόμοια γεωλογικά περιβάλλοντα να παρατηρείται η παρουσία ενδοστρωματωμένων φάσεων σμεκτίτη-ιλλίτη. Ωστόσο δεν παρατηρήθηκαν στη εξεταζόμενα δείγματα ούτε ενδοστρωματωμένος σμεκτίτης-ιλλίτης ούτε και ξεχωριστή φάση ιλλίτη.

Σερπεντίνης διακρίνεται από τις βασικές ανακλάσεις 7,3Å και 3,67Å στο τυχαία και παράλληλα προσανατολισμένο δείγμα. Η ανάκληση 7,3Å δεν παρουσιάζει μετατόπιση ούτε αλλοίωση στο γλυκοποιημένο και πυρωμένο στους 550 °C δείγμα.

4.2.3.1. ПЕҮКАКІ

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης του αργιλικού κλάσματος της θέσης Πευκάκι, παρουσιάζονται στον Πίνακα 15, μετά από αναγωγή στο ποσοστό του ολικού δείγματος, ενώ στα διαγράμματα (σελ 351-381) του παραρτήματος παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματα των συγκεκριμένων δειγμάτων. Τα δείγματα P3, P10, και P25 δεν εμφανίζουν αργιλικό κλάσμα και ως εκ τούτου δεν μετρήθηκαν.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 15 διαπιστώνεται ότι στα εξεταζόμενα αργιλικά δείγματα ο παλυγκορσκίτης και ο σμεκτίτης εντοπίζονται στα 22 και 23 από τα 27 δείγματα αντίστοιχα. Το σύνολο των αργιλικών ορυκτών κυμαίνεται μεταξύ 13 (δείγμα P2) και 100% κ.β. (δείγμα P20), με μέση τιμή 65±33% κ.β. και διάμεσο τιμή 87% κ.β.

Συγκεκριμένα, ο παλυγκορσκίτης μετρήθηκε σε ποσότητες μεταξύ 3 (δείγμα P26) και 70% κ.β. (δείγμαP7), με μέση τιμή 39±22% κ.β. και διάμεσο τιμή 43% κ.β., ενώ ο σμεκτίτης μετρήθηκε σε τιμές από 7 (δείγμαP13,15,21) έως 56% κ.β. (δείγμα P28), με μέση τιμή 25±15 % κ.β. και διάμεσο τιμή 22% κ.β.

Πίνακας 15. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) του αργιλικού κλάσματος των εξεταζόμενων δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι με χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) και τη μέθοδο των εξωτερικών προτύπων, μετά από αναγωγή στο ποσοστό του ολικού δείγματος.

Δείγμα	Ποσοστό αργιλικού κλάσματος (% κ.β.) στο ολικό δείγμα	Plg	Sme	Srp	Qz	Am	Tlc	Pl	Fsp
P1	19	-	14	2	-	3	-	-	-
P2	13	-	-	13	-	-	-	-	-
P4	81	37	35	5	-	4	-	-	-
P5	89	45	24	-	20	-	-	-	-
P6	92	68	-	4	20	-	-	-	-
P7	98	70	8	-	20	-	-	-	-
P8	91	52	23	-	16	-	-	-	-
P9	26	10	10	2	4	-	-	-	-
P11	92	62	-	-	30	-	-	-	-
P12	87	46	20	-	21	-	-	-	-
P13	26	10	7	2	7	-	-	-	-
P14	88	49	21	-	11	-	7	-	-
P15	21	11	7	2	-	-	-	-	-
P16A	94	69	-	-	25	-	-	-	-
P16C	93	52	19	-	22	-	-	-	-
P17	43	14	22	-	5	1	1	-	-
P18	94	60	34	-	-	-	-	-	-
P19	96	41	46	-	9	-	-	-	-
P20	100	52	48	-	-	-	-	-	-
P21	23	14	7	2	-	-	-	-	-
P22	22	-	15	2	5	-	-	-	-
P23	44	-	33	2	9	-	-	-	-
P24	55	-	47	-	8	-	-	-	-
P26	15	3	10	1	-	-	1	-	-
P27	76	24	25	-	16	-	-	5	6
P28	96	28	56	-	12	-	-	-	-
P29	87	31	37	-	19	-	-	-	-
Πλήθος:	27	22	23	11	19	3	3	1	1
Ελάχιστο:	13	3	7	1	4	1	1	5	6
Μέγιστο:	100	70	56	13	30	4	7	5	6
Μέση τιμή:	65	39	25	3	15	3	3	5	6
Τυπική απόκλιση:	33	22	15	3	8	2	3	-	-
Διάμεσος τιμή:	87	43	22	2	16	3	1	5	6

103

Συνεχίζοντας με τα υπόλοιπα ορυκτά, ο σερπεντίνης εντοπίστηκε σε 11 από τα 27 δείγματα, σε χαμηλά ποσοστά, από 1 (δείγμα P26) έως 13% κ.β. (δείγμα P2), με μέση τιμή 3±3 % κ.β., και ενδιάμεσο τιμή 2% κ.β., ενώ αντίθετα ο χαλαζίας εντοπίζεται σε 19 από τα 27 δείγματα, σε σχετικά υψηλά ποσοστά τα οποία κυμαίνονται από 4 (δείγμα P9) έως 30% κ.β. (δείγμα P11), με μέση τιμή 15±8% κ.β. και ενδιάμεσο τιμή 16% κ.β.

Σε 3 από τα 27 δείγματα εντοπίστηκε αμφίβολος και τάλκης σε χαμηλά ποσοστά. Αναλυτικά ο τάλκης μετρήθηκε σε τιμές από 1 (δείγμα P17,26) έως 7% κ.β. (δείγμα P14), με μέση τιμή 3±3% κ.β. και ενδιάμεσο τιμή 1% κ.β., ενώ η αμφίβολος μετρήθηκε σε ποσοστά από 1 (δείγμα P17) έως 4% κ.β. (δείγμα P4), με ενδιάμεση τιμή 3±2% κ.β. και διάμεσο τιμή 3% κ.β. Τέλος πλαγιόκλαστα και άστριοι εντοπίστηκαν σε 1 δείγμα (P27) με τιμές 5 και 6% κ.β. αντίστοιχα.



Εικόνα 46. Περιθλασιογράμματα τριών αντιπροσωπευτικών δειγμάτων, αργιλικού κλάσματος, από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι. Το πρώτο αφορά το μικτό σε σύσταση (παλυγκορσκίτης + σμεκτίτης) δείγμα P4, το δεύτερο αφορά το πλούσιο σε παλυγκορσκίτη δείγμα P16 και το τρίτο το πλούσιο σε σμεκτίτη δείγμα P1.

Στην Εικόνα 46 παρουσιάζονται τρία αντιπροσωπευτικά δείγματα του αργιλικού κλάσματος (<2μm), ένα πλούσιο σε παλυγκορσκίτη, ένα πλούσιο σε σμεκτίτη και ένα μικτό με σημαντικές ποσότητες παλυγκορσκίτη και σμεκτίτη, από τα εξεταζόμενα δείγματα της θέσης/ορυχείο Πευκάκι.

4.2.3.2. ΠΥΛΩΡΟΙ

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης του αργιλικού κλάσματος της θέσης Πυλωροί, παρουσιάζονται στον Πίνακα 16, μετά από αναγωγή στο ποσοστό του ολικού δείγματος, ενώ στα διαγράμματα, στις σελίδες (σελ. 382-399) του παραρτήματος παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματα των συγκεκριμένων δειγμάτων.

Πίνακας	16.	Ορυκτολογική	σύσταση	(%	κ.β.)	του	αργιλικού	κλάσματος	των
εξεταζόμε	ενων	δειγμάτων από	τη θέση/ο	ρυχεί	ίο Πυλ	ωροί	με χρήση	περιθλασιμετ	τρίας
ακτίνων-Σ	X (X	RD) και τη μέθο	όδο των εξ	,ωτερ	ικών 2	προτί	πων, μετά	από αναγωγή	στο
ποσοστό	του ο	λικού δείγματος	•						

Δείγμα	Ποσοστό (% κ.β.) αργιλικού κλάσματος στο ολικό δείγμα	Plg	Sme	Ser	Qz	Am	Px	Ol	Mica
Pil9	57	7	31	2	12	2	-	3	-
Pil8	53	8	27	1	10	2	5	-	-
Pil7B	71	15	28	2	22	4	-	-	-
Pil7A	74	11	48	-	15	-	-	-	-
Pil6	94	55	21	-	18	-	-	-	-
Pil5	78	6	64	2	6	-	-	-	-
Pil4	87	19	60	-	8	-	-	-	-
Pil3	89	39	20	2	26	2	-	-	-
Pil2	81	35	24	3	19	-	-	-	-
Pil1	76	28	29	-	19	-	-	-	-
PilOA	85	41	27	-	17	-	-	-	-
PilOB	65	12	27	2	12	-	-	-	12
Pil-1	85	75	-	10	-	-	-	-	-
Pil-2	48	26	21	1	I	-	-	-	-
Pil-3	90	54	18	-	18	-	-	-	-
Pil ко́ккіvo	64	9	38	2	11	4	-	-	-
Pil πράσινο	88	10	78	-	I	-	-	-	-
Πλήθος:	17	17	16	10	14	5	1	1	1
Ελάχιστο:	48	6	18	1	6	2	5	3	12
Μέγιστο:	94	75	78	10	26	4	5	3	12
Μέση τιμή:	76	26	35	3	15	3	5	3	12
Τυπική απόκλιση:	14	20	18	3	6	1	-	-	-
Διάμεσος τιμή:	78	19	28	2	16	2	5	3	12
Ρία Παλυνκοοσκίτης	Sma: Σμεκτίτης	Sor. 5	COTENT	inc ()	ιζαοδίτ	$nc \dot{n}/rc$	N1 (N)/T1	νορίτης	$) \bigcirc 7$

Plg: Παλυγκορσκίτης, Sme: Σμεκτίτης, Ser: Σερπεντίνης (λιζαρδίτης ή/και αντιγορίτης), Qz: Χαλαζίας, Am: Αμφίβολος, Px: Πυρόξενος (κυρίως νατριούχος ενστατίτης), Ol: Ολιβίνης (κυρίως φορστερίτης), Mica: Μαρμαρυγίας Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 16 παρατηρείται ότι ο παλυγκορσκίτης εντοπίζεται σε όλα τα εξεταζόμενα αργιλικά δείγματα ενώ ο σμεκτίτης σε 16 από τα 17. Οι τιμές του συνόλου των αργιλικών ορυκτών κυμαίνονται από 48 (δείγμα Pil-2) έως 94% κ.β. (δείγμα Pil6), με μέση τιμή 76±14% κ.β. και διάμεσο τιμή 78% κ.β. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές του παλυγκορσκίτη κυμαίνονται από 6 (δείγμα Pil5) έως 75% κ.β. (δείγμα Pil-1), με μέση τιμή 26±20% κ.β. και διάμεσο τιμή 19% κ.β. ενώ ο σμεκτίτης μετρήθηκε σε τιμές από 18 (δείγμα Pil -3) έως 78 % κ.β. (δείγμα Pil πράσινο), με μέση τιμή 35±18% κ.β. και διάμεσο τιμή 16% κ.β.



Εικόνα 47. Περιθλασιογράμματα τριών αντιπροσωπευτικών δειγμάτων, αργιλικού κλάσματος, από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί. Το πρώτο αφορά το μικτό σε σύσταση (παλυγκορσκίτης + σμεκτίτης) δείγμα Pil7B, το δεύτερο αφορά το πλούσιο σε παλυγκορσκίτη δείγμα Pil-1 και το τρίτο το πλούσιο σε σμεκτίτη δείγμα Pil πράσινο.

Όσον αφορά το χαλαζία, αυτός εντοπίζεται σε 14 από τα 17 δείγματα. Μετρήθηκε σε ποσότητες από 6 (δείγμα Pil5) έως 26% κ.β. (δείγμα Pil3), με μέση τιμή 15±6% κ.β. και διάμεσο τιμή 16% κ.β. Στη συνέχεια ο σερπεντίνης εντοπίζεται σε 10 από τα 17 δείγματα σε χαμηλές ποσότητες. Συγκεκριμένα οι τιμές του μετρήθηκαν από 1 (Pil -2) έως 10% κ.β. (Pil-1), με μέση τιμή 3±3 % κ.β. και διάμεσο τιμή 2% κ.β.

Επίσης σε 5 από τα 17 δείγματα αναγνωρίστηκε αμφίβολος με τιμές από 2 (δείγμα Pil3,8,9,) έως 4% κ.β. (Pil7B), με μέση τιμή 3±1% κ.β. και διάμεσο τιμή 2% κ.β. Τέλος πυρόξενοι, ολιβίνης και μαρμαρυγίας εντοπίστηκαν σε ένα δείγμα. Οι πυρόξενοι (ενστατίτης) εντοπίστηκαν στο δείγμα Pil8 με ποσοστό 5% κ.β., ο ολιβίνης (φορστερίτης) αναγνωρίστηκε στο δείγμα Pil9 σε ποσοστό 3% κ.β. ενώ μαρμαρυγίας μετρήθηκε στο δείγμα Pil0B σε ποσοστό 12% κ.β.

Στην Εικόνα 47 παρουσιάζονται τρία αντιπροσωπευτικά δείγματα του αργιλικού κλάσματος (<2μm), ένα πλούσιο σε παλυγκορσκίτη, ένα πλούσιο σε σμεκτίτη και ένα μικτό με σημαντικές ποσότητες παλυγκορσκίτη και σμεκτίτη, από τα εξεταζόμενα δείγματα της θέσης/ορυχείο Πυλωροί.

4.2.3.3. XAPAMH

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης του αργιλικού κλάσματος της θέσης Χαραμή, παρουσιάζονται στον Πίνακα 17, μετά από αναγωγή στο ποσοστό του ολικού δείγματος, ενώ στα διαγράμματα, στις σελίδες (σελ. 401-426), του παραρτήματος παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματα των συγκεκριμένων δειγμάτων.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 17 γίνεται αντιληπτό πως ο παλυγκορσκίτης εντοπίζεται σε 21 από τα 26 αργιλικά δείγματα ενώ ο σμεκτίτης σε 25 από τα 26. Οι τιμές του συνόλου των αργιλικών ορυκτών κυμαίνονται από 34 (δείγμα Har17A) έως 100% κ.β. (δείγμα Har8), με μέση τιμή 78±19% κ.β. και διάμεσο τιμή 82% κ.β. Συγκεκριμένα για τον παλυγκορσκίτη, μετρήθηκε με τιμές από 2 (δείγμα Har17A) έως 94% κ.β. (δείγμα Har8), με μέση τιμή 34±27% κ.β. και διάμεσο τιμή 26% κ.β. Οι τιμές του σμεκτίτη κυμαίνονται από 3 (δείγμα Har3) έως 86% κ.β. (δείγμα Har 22), με μέση τιμή 32±21% κ.β. και διάμεσο τιμή 29% κ.β. Αναφορικά με τον χαλαζία εντοπίστηκε σε 5 από τα 26 δείγματα με τις τιμές του να κυμαίνονται από 10 (δείγμα Har2) έως 20% κ.β. (δείγμα Har10), με μέση τιμή 15±4% κ.β. και διάμεσο τιμή 15% κ.β. Όσον αφορά τον σερπεντίνη αναγνωρίστηκε σε 19 από τα 26 δείγματα με τιμές από 5 (δείγμα Har7,19,20) έως 35% κ.β. (δείγμα Har13) με μέση τιμή12±7% κ.β. και διάμεσο τιμή 11% κ.β. Τέλος αναγνωρίστηκαν αμφίβολοί και μαρμαρυγίες σε 8 και 1 δείγμα αντίστοιχα. Οι τιμές των αμφίβολων κυμαίνονται από 7 (δείγμα Har20) έως 26% κ.β. (δείγμα Har23), με μέση τιμή 17±7% κ.β. και διάμεσο τιμή 19% κ.β. ενώ μαρμαρυγίες εντοπίστηκαν στο δείγμα Har20 με ποσοστό 9% κ.β.

Πίνακας 17 Ορυκ εξεταζόμενων δε περιθλασιμετρίας μετά από αναγωγή	Πινακάς 17 Ορυκτολογική συστάση (% κ.ρ.) του αργιλικού κλασμάτος των εξεταζόμενων δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Χαραμή με χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD) και τη μέθοδο των εξωτερικών προτύπων, μετά από αναγωγή στο ποσοστό του ολικού δείγματος.												
Δείγμα	Ποσοστό αργιλικού κλάσματος (% κ.β.) στο ολικό δείγμα	Plg	Sme	Ser	Qz	Am	Mica						
Har1	76	8	55	13	-	-	-						
Har2	93	67	4	12	10	-	-						
Har3	92	68	3	6	15	-	-						
Har4	97	55	18	9	15	-	-						
Har5	70	26	10	14	-	20	-						
Har6	58	-	49	9	-	_	-						
Har7	53	-	35	5	-	13	-						
Har8	100	94	6	-	-	-	-						
Har9	95	87	8	-	-	-	-						
Har10	96	29	25	22	20	-	-						
Har11	83	38	45	-	-	-	-						
Har12	95	47	48	-	-	-	-						
Har13	90	23	15	35	17	-	-						
Har14	70	17	42	11	-	-	-						
Har15	56	9	24	23	-	-	-						
Har16	98	40	38	-	-	20	-						
Har17	54	28	18	8	-	-	-						
Har17A	34	2	14	10	-	8	-						
Har18	82	25	45	12	-	-	-						
Har19	72	-	67	5	-	-	-						
Har20	70	10	39	5	-	7	9						
Har21	73	11	29	12	-	21	-						
Har22	100	14	86	-	-	-	-						
Har23	93	11	49	7	-	26	-						
Har24	-	-	-	-	-	-	-						
Har25	56	-	28	11	-	17	-						
Πλήθος:	25	21	25	19	5	8	1						
Ελάχιστο:	34	2	3	5	10	7	9						
Μέγιστο:	100	94	86	35	20	26	9						
Μέση τιμή:	78	34	32	12	15	17	9						
Τυπική απόκλιση:	19	27	21	7	4	7	-						
Διάμεσος τιμή:	82	26	29	11	15	19	9						
Plg: Παλυγκορσκίτης, Χαλαζίας, Am: Αμφίβο	Sme: Σμεκτίτης, Ser: Σε ολος, Mica: Μαρμαρυγίας	ερπεντίν	ης (λιζα	ρδίτης 1	ή/και αν	τιγορίτη	ς), Qz:						

Στην Εικόνα 48 παρουσιάζονται τρία αντιπροσωπευτικά δείγματα του αργιλικού κλάσματος (<2μm), ένα πλούσιο σε παλυγκορσκίτη, ένα πλούσιο σε σμεκτίτη και ένα μικτό με σημαντικές ποσότητες παλυγκορσκίτη και σμεκτίτη, από τα εξεταζόμενα δείγματα της θέσης/ορυχείο Χαραμή.



Εικόνα 48. Περιθλασιογράμματα τριών αντιπροσωπευτικών δειγμάτων, αργιλικού κλάσματος, από τη θέση/ορυχείο Χαραμή. Το πρώτο αφορά το μικτό σε σύσταση (παλυγκορσκίτης + σμεκτίτης) δείγμα Har16, το δεύτερο αφορά το πλούσιο σε παλυγκορσκίτη δείγμα Har8 και το τρίτο το πλούσιο σε σμεκτίτη δείγμα Har22.

4.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

4.3.1. ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ

4.3.1.1. ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Στον Πίνακα 18 δίνονται οι χημικές αναλύσεις των πετρωμάτων του υποβάθρου, σύμφωνα με τον οποίο τα οξείδια των κύριων στοιχείων που κυριαρχούν είναι τα SiO₂, MgO, CaO και Fe₂O_{3t}.

Πίνακας	18 X	ημικές άθοος	αναλ	ύσεις	(% к.	β.) κύ	ριων	στοιχε	ίων τ	ων εξει	ταζόμενων
σειγματα	w onop	aopoo	•								
Δείγμα	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3t}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	$L.O.I.^1$	Σνολο
YP1	50,87	0,13	3,21	0,87	0,06	0,83	20,52	0,18	0,50	22,75	99,92
YP2	31,20	0,35	7,02	4,49	0,08	8,48	22,89	0,44	1,20	23,62	99,76
YP3	34,76	<0,01	0,27	9,72	0,24	39,26	0,80	0,02	0,02	14,66	99,75
YP4	93,54	<0,01	< 0,01	0,65	0,01	2,87	0,32	0,01	< 0,01	1,89	99,29
YP5	47,79	0,03	0,38	15,51	0,36	24,86	3,88	0,02	0,02	6,70	99,54
YP6	90,81	<0,01	<0,01	2,37	0,01	3,97	0,34	0,01	< 0,01	2,37	99,87
YP7	49,31	0,03	0,95	10,69	0,30	33,55	2,98	0,01	< 0,01	1,87	99,69
YP8	94,76	<0,01	< 0,01	0,56	0,01	1,78	0,64	0,01	< 0,01	1,28	99,05
YP9	96,20	<0,01	< 0,01	0,33	0,01	1,81	0,27	0,01	< 0,01	1,08	99,70
YP10	38,07	0,16	6,02	9,36	0,27	26,55	4,73	0,05	0,11	14,62	99,93
YP11	34,22	0,01	0,37	8,60	0,20	42,34	0,42	0,02	0,02	13,23	99,42
YP12	45,71	0,03	1,24	5,21	0,16	25,81	18,23	0,01	< 0,01	3,49	99,89
YP13	44,87	0,01	< 0,01	13,87	0,26	21,09	0,16	0,02	0,02	19,35	99,65
YP14	33,87	0,02	0,22	8,76	0,21	49,40	0,72	0,01	< 0,01	6,19	99,41
¹ LOI: And	ώλεια π	ύρωσηα	; 1050°	C/2,5h.							

Πιο συγκριμένα, το SiO₂ κυμαίνεται μεταξύ 31,20 (δείγμα YP2) και 96,20% κ.β. (δείγμα ΥΡ9) με τις υψηλότερες τιμές να εμφανίζονται στα χαλαζιακά πετρώματα (Πίν.18). Τα οξείδια MgO και Fe₂O_{3t} κυμαίνονται μεταξύ 0,83 (δείγμα YP1) και 49,40% κ.β. (δείγμα YP14) και μεταξύ 0,33 (δείγμα YP9) και 15,51% κ.β. (δείγμα YP5), αντίστοιχα, με τις υψηλότερες τιμές να εμφανίζονται στα υπερβασικά πετρώματα (Πιν.18) της οφιολιθικής ακολουθίας του Βούρινου. Το CaO κυμαίνεται μεταξύ 0,16 (δείγμα ΥΡ13) και 22,89 % κ.β. (δείγμα ΥΡ2) με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις να συναντώνται στους ιζηματογενείς σχηματισμούς του υποβάθρου της μελετώμενης περιοχής, δείχνοντας τροφοδοσία κλαστικού υλικού από ασβεστολιθικούς σχηματισμούς που συνδέονται με τη Μεσοελληνική αύλακα. Βάση της συγκέντρωσης του CaO οι ψαμμίτες του υποβάθρου χαρακτηρίζονται ως

ασβεστιτικοί. Τα υπόλοιπα οξείδια των κύριων στοιχείων (TiO₂, Al₂O₃, MnO, Na₂O και K₂O) περιέχονται στα περισσότερα δείγματα σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Τέλος, η απώλεια πύρωσης, ενδεικτική της παρουσίας ένυδρων ή/και ανθρακικών ορυκτών, κυμαίνεται μεταξύ 1,89 (δείγμα YP4) και 23,62 %κ.β. (δείγμα YP2) με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις να αντιστοιχούν στα χαλαζιακά δείγματα και τις μεγαλύτερες στα ανθρακικά.

Στον Πίνακα 19 παρουσιάζονται οι συντελεστές των οξειδίων των κύριων στοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων υποβάθρου, όπως αυτοί υπολογίστηκαν με χρήση των βιβλιογραφικών τιμών (Rudnick & Gao, 2003) για τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού. Από τον Πίνακα 19 προκύπτει για το SiO₂ ότι τα εξεταζόμενα δείγματα υποβάθρου είναι πτωχευμένα όταν αυτά δεν είναι χαλαζιακά πετρώματα και ελαφρώς εμπλουτισμένα όταν αυτά είναι πυριτικά/χαλαζιακά.

Δείγμα	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3t}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Τύπος δείγματος
YP1	0,764	0,205	0,208	0,155	0,637	0,334	5,715	0,055	0,177	Ψαμμίτης
YP2	0,469	0,548	0,456	0,801	0,844	3,418	6,376	0,133	0,429	Ψαμμίτης
YP3	0,522	-	0,018	1,736	2,405	15,832	0,223	0,005	0,006	Υπερβασικό
YP4	1,405	-	-	0,116	0,140	1,156	0,090	0,003	I	Πυριτικό
YP5	0,718	0,045	0,025	2,770	3,562	10,023	1,080	0,006	0,008	Πυροξενίτης
YP6	1,364	-	-	0,423	I	1,600	0,095	0,003	-	Πυριτικό
YP7	0,740	0,044	0,062	1,909	2,998	13,527	0,831	0,003	-	Πυροξενίτης
YP8	1,423	-	-	0,099	0,090	0,720	0,178	0,003	-	Πυριτικό
YP9	1,444	-	-	0,059	0,058	0,729	0,074	0,003	-	Πυριτικό
YP10	0,572	0,246	0,391	1,671	2,655	10,707	1,317	0,015	0,039	Κροκαλοπαγές
YP11	0,514	0,020	0,024	1,535	1,955	17,074	0,117	0,005	0,006	Σερπεντινίτης
YP12	0,686	0,045	0,081	0,930	1,604	10,407	5,078	0,003	-	Πυροξενίτης
YP13	0,674	0,010	-	2,477	2,576	8,505	0,046	0,005	0,008	Υπερβασικό
YP14	0,509	0,025	0,014	1,564	2,149	19,921	0,202	0,003	-	Υπερβασικό

Πίνακας 19 Συντελεστές εμπλουτισμού των οξειδίων των κύριων στοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων υποβάθρου ως προς τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού (Rudnick & Gao, 2003)

Συγκεκριμένα, για τα χαλαζιακά πετρώματα ο συντελεστής εμπλουτισμού κυμαίνεται μεταξύ 0,469 (δείγμα YP2) και 1,444 (δείγμα YP9) με τα χαλαζιακά δείγματα να εμφανίζουν συντελεστές εμπλουτισμού για το SiO₂ κοντά στο 1,4. Τα οξείδια των κύριων στοιχείων TiO₂, Al₂O₃, Na₂O και K₂O εμφανίζονται πτωχευμένα ή ελαφρώς εμπλουτισμένα, ενώ τα κύρια συστατικά των υπερβασικών πετρωμάτων

(Fe₂O_{3t}, MnO και MgO) εμφανίζονται στα αντίστοιχα πετρώματα του υποβάθρου μέτρια έως πολύ έντονα εμπλουτισμένα. Συγκεκριμένα, ο συντελεστής εμπλουτισμού για το Fe₂O_{3t} κυμαίνεται μεταξύ 0,059 (δείγμα YP9) και 2,770 (δείγμα YP5), για το MnO κυμαίνεται μεταξύ 0,058 (δείγμα YP9) και 3,562 (δείγμα YP5) και για το MgO κυμαίνεται μεταξύ 0,334 (δείγμα YP1) και 19,921 (δείγμα YP14). Τέλος, το CaO εμφανίζεται εμπλουτισμένο σε πέντε δείγματα, με τους ψαμμίτες να εμφανίζουν τον μεγαλύτερο εμπλουτισμό και τα χαλαζιακά δείγματα τη μεγαλύτερη πτώχευση. Ο εμπλουτισμός σε CaO του πυροξενίτη του δείγματος YP12 θα μπορούσε να αποδοθεί στην παρουσία στο δείγμα αυτό ασβεστούχων πυρόξενων (κλινοπυροξένων).

Τέλος, τόσο από τον Πίνακα 18, όσο και από τον Πίνακα 19, προκύπτει συμφωνία του μακροσκοπικού χαρακτηρισμού των εξεταζόμενων δειγμάτων υποβάθρου, ιδιαίτερα των υπερβασικών, με τις χημικές αναλύσεις και των εμπλουτισμό σε συγκεκριμένα κύρια στοιχεία που δείχνουν τα εξεταζόμενα δείγματα. Όσον αφορά το κροκαλοπαγές (δείγμα YP10), ο έντονος εμπλουτισμός σε MgO, Fe₂O_{3t}, MnO και CaO, φανερώνει ένα πολύμικτο κροκαλοπαγές με δύο τουλάχιστον πηγές προέλευσης κλαστικού υλικού, μία προσέφερε συστατικά πλούσια σε MgO, Fe₂O_{3t}, MnO και είναι τα οφιολιθικά πετρώματα της οροσειράς του Βούρινου και μία που προσέφερε ανθρακικά υλικά πλούσια σε CaO, που είναι πιθανόν οι ανθρακικοί σχηματισμοί δυτικά ή/και ανατολικά του Βούρινου, ανάλογα με τη θέση/ορυχείο που εξετάζεται. Επίσης πιθανή προέλευση του CaO αποτελούν τα δευτερογενή ανθρακικά ορυκτά τα οποία αναπτύσσονται στις διακλάσεις των υπερβασικών πετρωμάτων.

4.3.1.2. ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η περιεκτικότητα (ppm) των ιχνοστοιχείων που μετρήθηκαν με τη μέθοδο XRF στα εξεταζόμενα δείγματα υποβάθρου, παρουσιάζεται στον Πίνακα 20.

Από τα ιχνοστοιχεία που μετρήθηκαν, τις υψηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζουν το χρώμιο και το νικέλιο, ακόμη και στα δείγματα ιζηματογενών πετρωμάτων, αναδεικνύοντας την επίδραση των οφειολιθικών πετρωμάτων του Βούρινου στην ιζηματογένεση της ευρύτερης περιοχής. Πιο συγκεκριμένα, το χρώμιο κυμαίνεται μεταξύ 151 (δείγμα YP1) και 13664 ppm (δείγμα YP10), ενώ το νικέλιο κυμαίνεται μεταξύ 40 (δείγμα YP1) και 3258 ppm (YP13), με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις να εμφανίζονται στα υπερβασικά πετρώματα. Το κοβάλτιο, που επίσης συνδέεται με υπερβασικά πετρώματα, μετρήθηκε σε συγκεντρώσεις μεταξύ < 4

(δείγματα ΥΡ1, ΥΡ2, ΥΡ4, ΥΡ6, ΥΡ8, ΥΡ9 και ΥΡ12) και 1460 ppm (δείγμα ΥΡ11). Από τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία, ο χαλκός μετρήθηκε σε συγκεντρώσεις μεταξύ < 4 (δείγματα ΥΡ7 και ΥΡ8) και 85 ppm (δείγματα ΥΡ13 και ΥΡ14), ενώ ο ψευδάργυρος μετρήθηκε μεταξύ 4 (δείγμα ΥΡ3) και 62 ppm (δείγμα ΥΡ5).

Πίνακας υποβάθος	20 . П	εριεκτικ	ότητα (ppm) ი	ίνοστοιχεί	ίων στα	εξεταζ	όμενα	δείγματα
Δείγμα	Cr	Ni	Cu	Со	Sr	Zr	Zn	Rb	Se
O.A. (ppm)	17	5	4	4	1	3	2	1	2
YP1	151	40	19	<4	296	151	15	27	<2
YP2	465	198	23	<4	158	140	31	36	<2
YP3	2424	2332	74	122	6	5	4	<1	<2
YP4	488	336	20	<4	<1	<3	6	2	<2
YP5	1729	1227	40	125	3	4	62	4	<2
YP6	788	426	22	<4	2	5	10	2	<2
YP7	2953	883	<4	75	<1	5	45	2	3
YP8	641	223	<4	<4	3	4	6	2	<2
YP9	417	191	19	<4	3	6	9	2	<2
YP10	13664	1590	57	157	22	53	75	5	<2
YP11	2736	1490	48	1460	4	<3	31	2	<2
YP12	1954	267	25	<4	3	5	16	<1	<2
YP13	763	3258	85	162	5	8	45	2	<2
YP14	9716	3177	85	108	2	5	31	2	<2
Ο.Α.: Όριο	ανίχνευ	σης.							

Τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία μετρήθηκαν σε χαμηλές συγκεντρώσεις, με εξαίρεση τα δύο δείγματα ψαμμιτών (YP1 και YP2) που εμφανίζουν σημαντικές συγκεντρώσεις Sr (296 και 158 ppm), Rb (27 και 36 ppm) και Zr (151 και 140 ppm) που συνδέονται με τις ευρύτερες συνθήκες σχηματισμού των ιζημάτων αυτών ως μέλη των Μολασσικών σχηματισμών της Μεσοελληνικής αύλακας. Ιδιαίτερη περίπτωση αποτελεί το δείγμα YP10 που χαρακτηρίζεται ως κροκαλοπαγές, με τις πολύ υψηλές συγκεντρώσεις σε χρώμιο (13664 ppm) να αναδεικνύουν τη συμμετοχή κλαστικού χρωμίτη στη σύστασή του.

Τέλος, τα πυριτικά/χαλαζιακά δείγματα ΥΡ4, ΥΡ6, ΥΡ8 και ΥΡ9 παρουσιάζουν σημαντικές συγκεντρώσεις σε χρώμιο (417-788 ppm) και νικέλιο (191-426 ppm), που υποδεικνύουν την επίδραση των υπερβασικών πετρωμάτων κατά το σχηματισμό τους.

4.3.2. ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΟΛΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΑΡΓΙΛΩΝ

4.3.2.1. ПЕҮКАКІ

4.3.2.1.1. ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Στο Πίνακα 21 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των κύριων οξειδίων των δειγμάτων από τα διάφορα στρώματα ιζημάτων στη θέση/ορυχείο Πευκάκι.

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 21, το SiO₂, το MgO, το Fe₂O₃₁, το CaO και το Al₂O₃ είναι κατά σειρά αφθονίας τα οξείδια με την υψηλότερη συγκέντρωση στα εξεταζόμενα δείγματα. Συγκεκριμένα, το SiO₂ κυμαίνεται μεταξύ 30,03 (δείγμα P3) και 55,06% κ.β. (δείγμα P11), με τη μέση τιμή να είναι 48,01±6,07% κ.β. και τη διάμεσο τιμή 50,27% κ.β. Όπως προκύπτει από τη σύγκριση με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης (Πίν. 12) το SiO₂ σχετίζεται με την παρουσία του παλυγκορσκίτη και εμφανίζει τις χαμηλότερες τιμές απουσία του ορυκτού αυτού και τις υψηλότερες στις μέγιστες συγκεντρώσεις του, δείχνοντας τον καθοριστικό ρόλο που παίζει η συγκέντρωση του SiO₂ στο σχηματισμό του παλυγκορσκίτη. Το MgO κυμαίνεται μεταξύ 7,33 (δείγμα P28) και 30,01% κ.β. (δείγμα P25), με μέση τιμή 15,62±6,82% κ.β. και διάμεσο τιμή 12,92% κ.β. Η συγκέντρωση του MgO συσχετίζεται με την παρουσία σερπεντίνη (Πίν. 12), καθώς οι μέγιστες τιμές εντοπίζονται στα δείγματα που είναι πλούσια σε σερπεντίνη. Το Fe₂O₃₁ κυμαίνεται μεταξύ 2,83 (δείγμα P3) και 12,97% κ.β. (δείγμα P26), με μέση τιμή 9,92±2,11% κ.β. και διάμεσο τιμή 10,27 κ.β. Η συμπεριφορά του Fe₂O₃₁ είναι παρόμοια με του MgO.

Το CaO κυμαίνεται μεταξύ 0,22 (δείγμα P20) και 18,33% κ.β. (δείγμα P3), με μέση τιμή 1,93±4,34% κ.β. και διάμεσο τιμή 0,31% κ.β. Η συγκέντρωση του CaO συσχετίζεται με την παρουσία ανθρακικών ορυκτών στα εξεταζόμενα δείγματα, κυρίως του ασβεστίτη (Πίν. 12). Ωστόσο, το ποσοστό συμμετοχής των οξειδίων MgO, CaO και Fe₂O_{3t} επηρεάζεται επίσης από την σύσταση των αρχικών υλικών. Η παρουσία ολιβίνη ή/και πυρόξενων, συνεισφέρει στην αύξηση των ποσοστών αυτών των οξειδίων στα εξεταζόμενα δείγματα.

Πίνακας 2 από τη θέ	21 Χημ ση/ορυ	ική ανο χείο Πε	άλυση ευκάκι	(% к.β. ·	.) κύρια	ω ν στο ι	ιχείων ΄	των εξε	εταζόμ	ιενων δ	δειγμάτων
Δείγμα	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3t}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI^1	Σύνολο
P1	31,64	0,17	3,10	6,28	0,14	18,57	14,97	0,03	0,11	24,66	99,66
P2	36,60	0,15	2,87	5,30	0,14	24,04	8,44	0,03	0,07	22,02	99,66
P3	30,03	0,07	1,27	2,83	0,15	18,90	18,33	0,03	0,04	28,15	99,78
P4	44,82	0,15	3,67	10,68	0,12	16,43	2,81	0,04	0,24	20,44	99,40
P5	51,72	0,20	4,38	9,02	0,07	13,10	0,32	0,07	0,28	20,19	99,36
P6	53,76	0,23	4,67	9,36	0,12	11,21	0,28	0,08	0,24	19,39	99,34
P7	53,06	0,22	4,42	9,18	0,11	11,81	0,25	0,07	0,23	20,18	99,51
P8	51,48	0,22	4,04	10,35	0,13	12,72	0,29	0,08	0,22	19,83	99,35
P9	45,85	0,03	1,57	10,39	0,15	24,87	0,53	0,04	0,05	15,62	99,11
P10	43,30	0,02	0,85	8,99	0,33	28,02	3,46	0,04	0,04	14,31	99,36
P11	55,06	0,27	5,52	8,24	0,12	10,74	0,29	0,08	0,34	18,88	99,53
P12	53,61	0,30	5,88	9,52	0,10	10,01	0,29	0,11	0,37	19,36	99,55
P13	45,27	0,08	1,95	10,35	0,22	25,37	0,36	0,07	0,13	15,64	99,45
P14	51,41	0,27	5,21	9,68	0,10	12,75	0,24	0,09	0,25	19,35	99,36
P15	44,49	0,05	1,59	11,71	0,15	25,04	0,39	0,07	0,07	15,79	99,34
P16A	51,62	0,37	6,61	10,05	0,13	10,26	0,24	0,11	0,37	19,80	99,56
P16C	53,51	0,37	7,07	9,72	0,09	8,67	0,24	0,12	0,48	19,26	99,53
P17	47,92	0,15	3,14	11,11	0,17	19,23	0,32	0,13	0,22	17,17	99,57
P18	51,15	0,28	5,90	11,62	0,18	9,58	0,25	0,11	0,30	19,96	99,33
P19	52,33	0,40	7,50	9,67	0,19	8,57	0,24	0,12	0,45	19,98	99,44
P20	50,16	0,42	8,22	11,39	0,15	7,94	0,22	0,11	0,51	20,34	99,45
P21	46,67	0,08	2,23	9,49	0,14	23,55	0,36	0,08	0,08	16,73	99,42
P22	46,78	0,18	3,97	11,82	0,22	20,06	0,77	0,20	0,40	15,00	99,40
P23	48,01	0,22	4,76	11,78	0,23	17,74	0,48	0,24	0,46	15,19	99,11
P24	50,38	0,35	7,43	11,07	0,12	10,79	0,97	0,42	0,82	16,80	99,14
P25	48,37	0,02	0,70	10,51	0,15	30,01	0,25	0,07	0,04	9,36	99,47
P26	48,06	0,18	3,93	12,97	0,24	14,09	1,40	0,15	0,29	18,01	99,32
P27	51,47	0,37	6,58	10,18	0,11	9,75	0,29	0,13	0,35	19,90	99,13
P28	50,77	0,43	8,09	12,12	0,05	7,33	0,29	0,13	0,42	19,80	99,45
P29	51,05	0,40	7,86	12,17	0,16	7,51	0,31	0,20	0,55	19,13	99,34
Ελάχιστο	30,03	0,02	0,70	2,83	0,05	7,33	0,22	0,03	0,04	9,36	
Μέγιστο	55,06	0,43	8,22	12,97	0,33	30,01	18,33	0,42	0,82	28,15	
Μέση τιμή	48,01	0,22	4,50	9,92	0,15	15,62	1,93	0,11	0,28	18,67	
Τυπική απόκλιση	6,07	0,13	2,28	2,11	0,06	6,82	4,34	0,08	0,19	3,35	
Διάμεσος	50.25	0.00	4.40	10.25	0.14	12.02	0.31	0.00	0.27	10.25	
τιμή ¹ LOI: 1050	50,27	0,22	4,40	10,27	0,14	12,92	0,31	0,09	0,27	19,35	

Το Al₂O₃ κυμαίνεται μεταξύ 0,70 (δείγμα P25) και 8,22 (δείγμα P20), με μέση τιμή 4,50±2,28% κ.β. και διάμεσο τιμή 4,40% κ.β. Οι συγκεντρώσεις του Al₂O₃ συσχετίζονται κυρίως με την παρουσία σμεκτίτη στα εξεταζόμενα δείγματα, με τις υψηλότερες τιμές του να συνδέονται με υψηλές ποσότητες σμεκτίτη. Επιπλέον, η παρουσία Al₂O₃, εκτός από τη παρουσία σμεκτίτη, είναι πιθανό να συνδέεται και με τη παρουσία πυρόξενων.

Τα υπόλοιπα οξείδια κύριων στοιχείων (TiO₂, MnO, Na₂O και K₂O) μετρήθηκαν σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, λιγότερο από 0,30% κ.β. κατά μέση τιμή. Τέλος, η απώλεια πύρωσης κυμαίνεται μεταξύ 9,36 (δείγμα P25) και 28,15% κ.β. (δείγμα P3), με μέση τιμή 18,67±3,65% κ.β. και διάμεσο τιμή 19,35% κ.β. Οι τιμές τις απώλειας πύρωσης συνδέονται με την περιεκτικότητα σε αργιλικά και ανθρακικά ορυκτά, με τις χαμηλότερες τιμές (Πίν. 12) να εμφανίζουν τα δείγματα που δεν περιέχουν καθόλου αργιλικά και ανθρακικά ορυκτά (π.χ. δείγμα P25).

Στο Πίνακα 22 παρουσιάζονται οι συντελεστές των οξειδίων των κύριων στοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων της θέσης Πευκάκι, όπως αυτοί υπολογίστηκαν με τη χρήση των βιβλιογραφικών τιμών (Rudnick & Gao, 2003) για τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού. Από τον Πίνακα 22 προκύπτει ότι τα δείγματα από τη θέση Πευκάκι εμφανίζουν ισχυρό εμπλουτισμό ως προς το MgO με μέση τιμή 6,30, ενώ ακολουθούν ο Fe₂O_{3t} με μέση τιμή 1,97 και το MnO με αντίστοιχη τιμή 1,50. Πιο συγκεκριμένα οι τιμές των συντελεστών για το MgO κυμαίνονται από 2,96 (δείγμα P28) έως 12,10 (δείγμα P25). Όσον αφορά τον Fe₂O_{3t} οι τιμές εμπλουτισμού του κυμαίνονται από 0,56 (δείγμα Ρ3) έως 2,57 (δείγμα Ρ26) με μέση τιμή 1,97, ενώ οι τιμές για το MnO παρατηρήθηκαν από 0,5 (δείγμα P28) έως 3,28 (δείγμα P10). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των συντελεστών εμπλουτισμού και σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των δειγμάτων από τη θέση Πευκάκι, παρατηρείται πως οι υψηλές τιμές των συντελεστών εμπλουτισμού για το MgO εντοπίζονται στα δείγματα τα οποία είναι πλούσια σε σερπεντίνη ή έχουν χαρακτηριστεί ως σερπεντινικά λατυποπαγή (π.χ. δείγμα Ρ25), λιγότερο εμπλουτισμένα είναι τα πλούσια σε σμεκτίτη δείγματα και λιγότερο εμπλουτισμένα τα πλούσια σε παλυγκορσκίτη δείγματα. Εξαίρεση αποτελούν τα δείγματα P1 και 2, στα οποία η αυξημένη τιμή των συντελεστών εμπλουτισμού οφείλεται στα περιεχόμενα ανθρακικά ορυκτά.

Πίνακας 22	Συντελ	εστές εμ	ιπλουτισ	μού των	οξειδία	ον των	κύριων	στοιχεία	ον των
εξεταζόμενω	ν δειγμά αλοιού (των από Dudnial	τη θέση	/opvzeio 2003)	Πευκάκ	ι ως προ	ος τη μέσ	ση σύστο	ιση του
ηπειρωτικου		Kuunick		2003).	Marco	M-O	C - O	N _z O	VO
Δειγμα	SIO_2		AI_2O_3	Fe_2O_{3t}	MnO	MgO			K ₂ O
P1 P2	0,48	0,26	0,20	1,25	1,45	7,49	4,17	0,01	0,04
P2	0,55	0,23	0,19	1,05	1,37	9,69	2,35	0,01	0,03
P3	0,45	0,10	0,08	0,56	1,51	7,62	5,11	0,01	0,01
P4	0,68	0,23	0,24	2,12	1,19	6,63	0,78	0,01	0,09
P5	0,79	0,31	0,28	1,79	0,75	5,28	0,09	0,02	0,10
P6	0,82	0,36	0,30	1,86	1,18	4,52	0,08	0,02	0,09
P7	0,80	0,34	0,29	1,82	1,06	4,76	0,07	0,02	0,08
P8	0,78	0,34	0,26	2,05	1,28	5,13	0,08	0,02	0,08
P9	0,70	0,05	0,10	2,06	1,46	10,03	0,15	0,01	0,02
P10	0,66	0,03	0,06	1,78	3,28	11,30	0,96	0,01	0,01
P11	0,83	0,42	0,36	1,63	1,20	4,33	0,08	0,02	0,12
P12	0,81	0,47	0,38	1,89	0,99	4,04	0,08	0,03	0,13
P13	0,69	0,13	0,13	2,05	2,25	10,23	0,10	0,02	0,05
P14	0,78	0,42	0,34	1,92	1,05	5,14	0,07	0,03	0,09
P15	0,68	0,08	0,10	2,32	1,51	10,10	0,11	0,02	0,03
P16A	0,78	0,57	0,43	1,99	1,32	4,14	0,07	0,03	0,13
P16C	0,81	0,57	0,46	1,93	0,94	3,50	0,07	0,04	0,17
P17	0,73	0,23	0,20	2,20	1,74	7,76	0,09	0,04	0,08
P18	0,78	0,44	0,38	2,31	1,81	3,86	0,07	0,03	0,11
P19	0,79	0,63	0,49	1,92	1,89	3,46	0,07	0,04	0,16
P20	0,76	0,65	0,53	2,26	1,46	3,20	0,06	0,03	0,18
P21	0,71	0,13	0,14	1,88	1,42	9,49	0,10	0,02	0,03
P22	0,71	0,29	0,26	2,35	2,22	8,09	0,21	0,06	0,14
P23	0,73	0,34	0,31	2,34	2,30	7,15	0,13	0,07	0,16
P24	0,77	0,55	0,48	2,20	1,25	4,35	0,27	0,13	0,29
P25	0,73	0,03	0,05	2,09	1,54	12,10	0,07	0,02	0,01
P26	0,73	0,29	0,26	2,57	2,43	5,68	0,39	0,05	0,10
P27	0,79	0,57	0,43	2,02	1,08	3,93	0,08	0,04	0,12
P28	0,77	0,68	0,53	2,41	0,50	2,96	0,08	0,04	0,15
P29	0,78	0,63	0,51	2,41	1,56	3,03	0,09	0,06	0,20
Ελάχιστο	0,45	0,03	0,05	0,56	0,50	2,96	0,06	0,01	0,01
Μέγιστο	0,83	0,68	0,53	2,57	3,28	12,10	5,11	0,13	0,29
Μέση τιμή	0,73	0,35	0,29	1,97	1,50	6,30	0,54	0,03	0,10

Αντίστοιχα οι τιμές εμπλουτισμού του MnO φαίνεται να συσχετίζονται θετικά με το περιεχόμενο ποσοστό των δειγμάτων σε σερπεντίνη. Αντίθετα οι τιμές του Fe₂O_{3t} δεν παρουσιάζουν κάποια ομαδοποίηση σύμφωνα με τα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Παρατηρείται πως εκτός από τα πλούσια σε σερπεντίνη δείγματα όπου οι συντελεστές είναι αυξημένοι, υψηλές τιμές παρατηρούνται τόσο σε πλούσια σε σμεκτίτη όσο και σε πλούσια σε παλυγκορσκίτη δείγματα. Η χαμηλή τιμή του συντελεστή στο δείγμα P3 οφείλεται στο γεγονός πως πρόκειται για δείγμα πλούσιο σε ανθρακικά ορυκτά, κυρίως ασβεστίτη (Πιν.12). Ο εμπλουτισμός των δειγμάτων σε MgO, Fe₂O_{3t} και Mn υποδηλώνουν την στενή σχέση των ιζημάτων με τα οφιολιθικάυπερβασικά πετρώματα του υποβάθρου.

Συνεχίζοντας, τα υπόλοιπα τα οξείδια των κύριων στοιχείων του πυριτίου, και του ασβεστίου εμφανίζονται εμπλουτισμένα. Συγκεκριμένα η μέση τιμή του συντελεστή εμπλουτισμού για το SiO₂ είναι 0,73 ενώ για το CaO 0,54. Οι τιμές του SiO₂ κυμαίνονται από 0,45 (δείγμα P3) έως 0,83 (δείγμα P11), ενώ για το CaO από 0,06 (δείγμα P20) έως 5,11 (δείγμα P3). Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης (Πιν. 12), φαίνεται πως ο εμπλουτισμός ως προς το SiO₂ επηρεάζεται θετικά με το ποσοστό του παλυγκορσκίτη και λιγότερο με τη παρουσία του σερπεντίνη. Επίσης η χαμηλότερη τιμή SiO₂ εντοπίζεται στα πλούσια σε ανθρακικά ορυκτά δείγματα P1, P3. Αντίθετα το ασβέστιο παρουσιάζει εμπλουτισμό μόνο στα δείγματα με ανθρακικό περιεχόμενο P1-3, ενώ τα υπόλοιπα δείγματα είναι πτωχευμένα σε CaO. Τέλος όσον αφορά τα υπόλοιπα οξείδια των κύριων στοιχείων του TiO₂, Al₂O₃, Na₂O και K₂O εμφανίζονται πτωχευμένα ή ελαφρώς εμπλουτισμένα

4.3.2.1.1.1. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ ΚΥΡΙΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Στη συνέχεια ακολουθούν διαγράμματα για τη παρατήρηση των μεταβολών και τη σχέση μεταξύ των κύριων οξειδίων. Στο διάγραμμα 1 προβάλλεται η μεταβολή των οξειδίων του μαγνησίου, του τρισθενούς σιδήρου και του αργιλίου ως προς το διοξείδιο του πυριτίου. Το μαγνήσιο παρουσιάζει αρνητική συσχέτιση με το διοξείδιο του πυριτίου, καθώς στα δείγματα που το μαγνήσιο υπερισχύει είναι τα δείγματα πλούσια σε σερπεντίνη και αυτά περιέχουν λιγότερο διοξείδιο του πυριτίου σε σύγκριση με τα πλούσια σε αργιλικά ορυκτά δείγματα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα δείγματα P2,9,10,13,15,17,21,22,25 και 26 τα οποία σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση περιέχουν σερπεντίνη σε εύρος ποσοστών από 45 έως 82%. Δείγματα πλούσια σε σερπεντίνη και απαλλαγμένα από αργιλικά ορυκτά παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά οξείδιο του μαγνησίου και μικρότερα ποσοστά οξείδιο του πυριτίου.

Αντίθετα σε δείγματα με κύρια ορυκτολογική φάση τον σερπεντίνη στα οποία όμως παρατηρούνται αργιλικά ορυκτά, σε περιεκτικότητες που δεν υπερβαίνουν το 20-22% (δείγμα P22), η ποσότητα του οξειδίου του μαγνησίου μειώνεται, ενώ αντίστοιχα αυξάνεται η ποσότητα του οξειδίου του πυριτίου. Αν και στις περιπτώσεις των οξειδίων του τρισθενούς σιδήρου και του αργιλίου παρατηρείται θετική συσχέτιση με τα ποσοστά οξειδίου του πυριτίου και πάλι τα σερπεντινικά δείγματα σχηματίζουν ξεχωριστές ομάδες (όπως σημειώνονται με κόκκινο χρώμα) σε σχέση με τα αργιλικά δείγματα αν και οι διαφορές τους δεν είναι τόσο μεγάλες όπως στη πρώτη περίπτωση. Η θετική συσχέτιση με το διοξείδιο του πυριτίου ήταν αναμενόμενη αφού ο σχηματισμός κυρίως του παλυγκορσκίτη αλλά και του σμεκτίτη χαρακτηρίζεται από υψηλότερο ποσοστό πυριτίου σε σχέση με τα μητρικά πετρώματα αλλά και αυξημένα ποσοστά σε σίδηρο και αργίλιο καθώς αποτελούν μαζί με το μαγνήσιο τα κύρια δομικά συστατικά των συγκριμένων αργίλων (Deer et al., 1962, Frost et al., 1998, Gionis et al., 2006, Suarez & Garcia-Romero, 2006, Garcia-Romero & Suarez, 2010).

Στο διάγραμμα 2 προβάλλεται η μεταβολή του οξειδίου του τρισθενούς σιδήρου με το οξείδιο του αργιλίου. Δεν παρατηρείται κάποια έντονη μεταβολή στο σίδηρο με την αύξηση του αργιλίου. Γενικά είναι δυνατό να διακριθούν τρεις κύριες ομάδες δειγμάτων. Η πρώτη ομάδα είναι τα δείγματα P1-3, τα οποία περιέχουν υψηλές ποσότητες ανθρακικών ορυκτών (Πιν.12) για αυτό και ξεχωρίζουν από τα υπόλοιπα. Η επόμενη ομάδα, σημειώνεται στο διάγραμμα με κόκκινο χρώμα και αφορά τα σερπεντινικά δείγματα. Με μπλε χρώμα έχουν σημειωθεί όλα τα δείγματα που είναι πλούσια σε παλυγκορσκίτη, αλλά και δείγματα με υψηλό ποσοστό παλυγκορσκίτη (>50% κ.β.) και μέση τιμή σε σμεκτίτη 18±10% κ.β. Τα υπόλοιπα δείγματα που περιέχουν υψηλότερο ποσοστό σμεκτίτη από παλυγκορσκίτη δεν παρουσιάζουν ομογένεια μεταξύ τους. Ωστόσο η θέση τους στο διάγραμμα είναι θέμα συσχετισμού μεταξύ των περιεχόμενων ποσοστών τους σε σερπεντίνη, παλυγκορσκίτη, αλλά και στο ίδιο ποσοστό του σμεκτίτη. Για παράδειγμα τα δείγματα P4 και P23, P24. Το δείγμα Ρ4 περιέχει 17% σερπεντίνη και 51% σμεκτίτη και θα αναμενόταν να εμφανιζόταν πιο δεξιά στο διάγραμμα σε αντίθεση με τα P24, P23 τα οποία περιέχει 25 και 26% σερπεντίνη και 39 και 55% σμεκτίτη, αντίστοιχα. Η διαφορά του P4 είναι ότι περιέχει και 30% κ.β. παλυγκορσκίτη.

Θα περίμενε κανείς, πως θα υπήρχε κάποιος εμφανής διαχωρισμός μεταξύ των πλούσιων σε παλυγκορσκίτη δειγμάτων, των μικτών και των πλούσιων σε σμεκτίτη. Αυτό βέβαια δεν είναι ξεκάθαρο, πιθανόν γιατί στα περισσότερα δείγματα όπως και στα μικτά (P27, P28, P29) υπερισχύει ο παλυγκορσκίτης (53Plg-24Sme, 52Plg-44Sme, 57Plg-30Sme αντίστοιχα) ο διαγενετικός σχηματισμός του οποίου μεταβάλλει τη χημική σύσταση των αρχικών κλαστικών υλικών.

119

Στο διάγραμμα 3 παρουσιάζεται η συσχέτιση των οξειδίων μαγνησίου και αργιλίου. Τα δύο οξείδια μεταξύ τους παρουσιάζουν χαμηλό συντελεστή συσχέτισης r². Και σε αυτή τη περίπτωση διακρίνονται οι τρεις ξεχωριστές ομάδες δειγμάτων: η πρώτη είναι τα ανθρακικά με μόνη εξαίρεση το P2, που ενώ περιέχει ασβεστίτη και αραγωνίτη περιέχει υψηλό ποσοστό σε σερπεντίνη (47% κ.β.) (Πιν.12), έτσι κατατάσσεται με τη δεύτερη ομάδα. Η ομαδοποίηση των δειγμάτων έγινε όπως και στο διάγραμμα 2 με κόκκινο σημειώθηκαν τα σερπεντινικά δείγματα και με μπλε οι πλούσιες σε παλυγκορσκίτη άργιλοι. Τα δείγματα σμεκτίτη συνεχίζουν να μη παρουσιάζουν ομοιογένεια. Ωστόσο γενικά είναι αποδεκτό να θεωρήσουμε ότι το μαγνήσιο θα μειώνεται από τα πλούσια σε σερπεντίνη δείγματα με χαμηλές τιμές αργιλίου, στα σμεκτιτικά και τέλος στις πλούσιες σε παλυγκορσκίτη αργίλους με αυξημένα ποσοστά αργιλίου. Όπως και στο διάγραμμα 1, παρατηρείται πως τα πλούσια στα αργιλικά ορυκτά δείγματα δεν ομαδοποιούνται υποδεικνύοντας τη σημαντική χημική συγγένεια τους.



Διάγραμμα 1. Μεταβολή των οξειδίων του μαγνησίου, του τρισθενούς σιδήρου και του αργιλίου ως προς το διοξείδιο του πυριτίου των ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Διάγραμμα 2. Μεταβολή του οξειδίου του τρισθενούς σιδήρου ως προς το διοξείδιο του αργιλίου των ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Διάγραμμα 3. Μεταβολή του οξειδίου του μαγνησίου ως προς το διοξείδιο του αργιλίου των ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Διάγραμμα 4. Μεταβολή του οξειδίου του μαγνησίου ως προς το διοξείδιο του τρισθενούς σιδήρου των ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι

Στο διάγραμμα 4 προβάλλεται η μεταβολή των οξειδίων μαγνησίου και σιδήρου. Παρατηρούνται δύο κύριες τάσεις. Η αρνητική τάση συσχέτισης, οφείλεται όπως και στο διάγραμμα 3, στη μείωση του ποσοστού μαγνησίου από τον σερπεντίνη προς τον παλυγκορσκίτη. Ενώ θετική συσχέτιση παρουσιάζουν τα πλούσια σε σερπεντίνη δείγματα με την αύξηση του οξειδίου του σιδήρου. Όπως στο διάγραμμα 2, τα ποσοστά σιδήρου παραμένουν σχεδόν ίδια μεταξύ των διαφορετικών τύπων δειγμάτων. Από το διάγραμμα παρατηρείται μια γενική διάκριση των δειγμάτων σε δυο ομάδες. Με κόκκινο χρώμα σημειώνονται τα πλούσια σε σερπεντίνη δείγματα και με μπλε τα πλούσια σε παλυγκορσκίτη. Τα δείγματα σμεκτίτη δεν παρουσιάζουν κάποια ομοιογένεια. Ως προς τη περιεκτικότητα τους σε οξείδιο του μαγνησίου στο διάγραμμα, τοποθετούνται μεταξύ της μπλε και κόκκινης ομάδας.

Η θέση των δειγμάτων σμεκτίτη στο διάγραμμα καθορίζεται από το ποσοστό συμμετοχής του στο δείγμα. Για παράδειγμα τα δείγματα P23 και P24, ενώ περιέχουν ίδιο ποσοστό σερπεντίνη (P23 25% κ.β. σερπεντίνη, P24 26% κ.β. σερπεντίνη) διαφέρουν ως προς το ποσοστό του σμεκτίτη (δείγμα P23 39% κ.β. σμεκτίτη, P24 55% κ.β. σμεκτίτη). Το δείγμα P23 που περιέχει χαμηλότερο ποσοστό σμεκτίτη παρουσιάζει υψηλότερη τιμή οξειδίου του μαγνησίου σε σχέση με το P24 το οποίο ομαδοποιείται

στη μπλε ομάδα. Όπως και στο διάγραμμα 2 και 3 δείγματα πλούσια σε παλυγκορσκίτη και σμεκτίτη ομαδοποιούνται μαζί λόγω της χημικής τους συγγένειας.

Τέλος, στο διάγραμμα 5, παρουσιάζεται η μεταβολή των οξειδίων καλίου και αργιλίου. Σε αυτή τη περίπτωση εκτός από τις βασικές δύο ομάδες του σερπεντίνη και του παλυγκορσκίτη είναι εμφανής και η διάκριση των δειγμάτων που είναι πλούσια σε σμεκτίτη. Αν και πρόκειται για ολικά δείγματα, που περιέχουν σε μικρές ποσότητες και άλλα ορυκτά, η συμπεριφορά του καλίου αποδίδεται κυρίως στα αργιλικά ορυκτά, είτε επικρατεί ο παλυγκορσκίτης, είτε ο σμεκτίτης, είτε βρίσκονται σε σημαντική παρουσία και τα δύο αυτά ορυκτά.

Γενικά το κάλιο εμφανίζει υψηλές συγκεντρώσεις σε λερζόλιθους και χαρτζβουργίτες (Holyk and Ahrens, 1953, Green et al., 1968), ενώ χαρακτηρίζεται ως ένα ευκίνητο στοιχείο ιδιαίτερα σε συνθήκες διάβρωσης όπου τείνει να συγκεντρώνεται στα τελικά προϊόντα (Nesbitt et al., 1980, Banfield et al., 1991). Επομένως, η εξαλλοίωση τέτοιων πετρωμάτων οδηγεί στην προσρόφηση καλίου από τα παραγόμενα αργιλικά ορυκτά, όπως ο σμεκτίτης, ή από μαρμαρυγίες αν αυτοί υπάρχουν στο σύστημα.



Διάγραμμα 5. Μεταβολή του οξειδίου καλίου ως προς το διοξείδιο του αργιλίου των ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι

4.3.2.1.1.2. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΝΟΝΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΥΡΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ

Στα παρακάτω διαγράμματα της Εικόνας 49, παρουσιάζονται οι κανονικοποιήσεις των κύριων οξειδίων σύμφωνα: α) τη μέση σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού (Taylor and McLennan, 1985), β) με τη μέση σύσταση του σχιστοπηλού (Turekian and Wedephol, 1961), γ) με τη μέση σύσταση σχιστοπηλού βορείου Αμερικής (NASC: North American Shale Composite) (Gromet et al., 1984), δ) με τη μέση σύσταση του ψαμμίτη (Turekian and Wedepohl, 1961), ε) με τη μέση σύσταση του Αυστραλιανού μετά-Αρχαϊκού σχιστοπηλού (PAAS: Post Archean Australian Shale) (Taylor and McLennan, 1985), στ) τη μέση σύσταση των αργίλων βαθιάς θάλασσας (Deep Sea Clay), (Turekian and Wedepohl, 1961) και ζ) τη μέση σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού (Rudnick and Gao, 2003).













Εικόνα 49. Διαγράμματα κανονικοποίησης οξειδίων κύριων στοιχείων, των ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι, ως προς διάφορες παγκόσμιες συγκεντρώσεις αναφοράς.

Γενικά στο σύνολο των διαγραμμάτων επικρατεί ο εμπλουτισμός των οξειδίων του τρισθενούς σιδήρου, του μαγνησίου σχεδόν σε όλα τα δείγματα, εκτός των τριών ανθρακικών (P1-3). Ο εμπλουτισμός οφείλεται στη συμβολή των υπερβασικών πετρωμάτων και τις εξαλλοιώσεις αυτών ως μητρικά πετρώματα τροφοδοσίας για το σχηματισμό των εξεταζόμενων ιζημάτων. Επίσης υπάρχει εμπλουτισμός σε τρία δείγματα για το οξείδιο του ασβεστίου, που αφορά τα ανθρακικά δείγματα της δειγματοληψίας (P1-3), ενώ στην κανονικοποίηση κατά PAAS εκτός από τα τρία ανθρακικά δείγματα εμφανίζουν εμπλουτισμό σε ασβέστιο και τα δείγματα P4, P10, Ρ26. Επίσης στα διαγράμματα (α-γ,ε) (Εικ.49) παρατηρείται εμπλουτισμός στο οξείδιο του μαγγανίου. Η αυξημένη παρουσία του μαγγανίου οφείλεται στα υπερβασικά πετρώματα και τα ορυκτά τους. Το οξείδιο του τιτανίου εκτός από το διάγραμμα (δ) (Εικ.49), δεν παρουσιάζει εμπλουτισμό. Αν και τα υπερβασικά πετρώματα περιέχουν το τιτάνιο ως στοιχείο, αυτό είναι δυσκίνητο στη διάβρωση υπερβασικών πετρωμάτων και συνήθως παραμένει στο μητρικό πέτρωμα (Gislason et al., 1996) και δεν μετακινείται στα παραγόμενα δευτερογενή ορυκτά. Όσον αφορά τα υπόλοιπα οξείδια των κύριων στοιγείων εντοπίζονται πτωγευμένα με εξαίρεση το οξείδιο του πυριτίου και του καλίου στο διάγραμμα (β) και του αργιλίου στο διάγραμμα (δ) (Εικ.49).

4.3.2.1.2. ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ

4.3.2.1.2.1. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΝΟΝΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Η περιεκτικότητα (ppm, mg/kg) των ιχνοστοιχείων που μετρήθηκαν με τη μέθοδο XRF στα εξεταζόμενα δείγματα από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι παρουσιάζεται στο Πίνακα 23.

Από τα ιχνοστοιχεία που μετρήθηκαν, τις υψηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζουν το χρώμιο, το νικέλιο και το κοβάλτιο υποδεικνύοντας την επίδραση των υπερβασικών πετρωμάτων του υποβάθρου στην ιζηματογένεση της περιοχής μελέτης (Filippidis, 1997, Καψιώτης, 2008). Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές του χρωμίου κυμαίνονται από 833 (δείγμα P3) έως 5220 ppm (δείγμα P9, πλούσιο σε σερπεντίνη Πιν.12), με μέση τιμή 2930±970 ppm και διάμεσο τιμή 2840 ppm ενώ οι τιμές του νικελίου μετρήθηκαν από 677 (δείγμα P3) έως 3310 ppm (δείγμα P25, το οποίο έχει χαρακτηριστεί ως σερπεντινικό λατυποπαγές Πιν.12), με μέση τιμή 2294±650 ppm, και ενδιάμεση τιμή 2290 ppm. Επίσης, οι τιμές του κοβαλτίου κυμαίνονται από 41 (δείγμα P3) έως 245 ppm (δείγμα P17, πλούσιο σε σερπεντίνη Πιν.12), με μέση τιμή 150±45 ppm και ενδιάμεση τιμή 150 ppm. Στα εδάφη οι συγκεντρώσεις του κοβαλτίου φαίνεται να επηρεάζονται κυρίως από το σχηματισμό οξειδίων μαγγανίου (Tani et al., 2003). Υψηλές τιμές συγκέντρωσης κοβαλτίου, με τιμές πάνω από 520 ppm, έχουν παρατηρηθεί σε εδάφη πάνω από σερπεντινικά πετρώματα (Lyon et al., 1970)

Επόμενα στοιχεία κατά σειρά αφθονίας είναι ο ψευδάργυρος, το βάριο, το βανάδιο, το ζιρκόνιο, το ρουβίδιο, το στρόντιο, το σκάνδιο και ο χαλκός. Συγκεκριμένα οι τιμές του ψευδαργύρου μετρήθηκαν από 21,6 (δείγμα P3) έως 99,1 ppm (δείγμα P28), με μέση τιμή 73,3±18,1 ppm, και ενδιάμεση τιμή 73,3 ppm, ενώ οι τιμές του βαρίου κυμαίνονται από 14 (δείγμα P15) έως 165 ppm (δείγμα P24), με μέση τιμή 61±34 ppm, και ενδιάμεση τιμή 56 ppm. Έπειτα το βανάδιο μετρήθηκε σε τιμές από 17 (δείγμα P3) έως 76 ppm (δείγμα P23), με μέση τιμή 56,4±13,8 ppm και ενδιάμεση τιμή 60 ppm. Το ζιρκόνιο παρουσιάζει τιμές οι οποίες κυμαίνονται από 3 (δείγμα P10) έως 80ppm (δείγμα P20), με μέση τιμή 34±22,7 ppm και ενδιάμεση τιμή 29 ppm. Οι τιμές για το ρουβίδιο μετρήθηκαν από 2,5 (δείγμα P10) έως 63,7 ppm (δείγμα P24), με μέση τιμή 23,6±17,2 ppm και ενδιάμεση τιμή 19,4 ppm, ενώ για το στρόντιο οι τιμές είναι από 2,8(δείγμα P25) έως 79,9 ppm (δείγμα P2), μέση τιμή 21,9±16,2 και ενδιάμεση τιμή 18,5 ppm.

Πίνακας θέση/ορι	Πίνακας 23 Περιεκτικότητα (ppm) ιχνοστοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι.														
Δείγμα	Ag	Ba	Be	Bi	Co	Cr	Cs	Cu	Ga	Ge	Hf	Li	Nb	Ni	Pb
O.A. (ppm)	0,05	1	0,1	0,1	0,1	1	0,05	0,2	0,1	0,1	0,1	1	0.1	0,5	0,5
P1	-	42	0,4	-	96,2	1650	0,5	5,3	1	0,2	0,6	28	3,5	1240	3,7
P2	-	43	0,4	-	73,5	1310	0,74	7,9	1,3	0,3	0,5	30	3,1	1060	3,4
P3	-	24	0,1	-	41,1	833	0,26	8,6	2,4	-	0,2	15	1,5	677	1,4
P4	-	40	0,5	-	127	2930	1,01	16,5	6,1	0,2	0,5	11	3,3	2480	3,8
P5	-	50	0,6	-	152	2660	1,08	6,4	5,8	0,7	0,8	11	2,3	2450	4,1
P6	-	44	0,7	-	195	3080	1,31	3,3	5,4	-	0,9	6	3,9	2440	5,5
P7	-	44	0,7	-	152	2420	1,22	2,5	5	0,7	0,8	6	3	2110	4,7
P8	-	36	0,6	-	152	2600	1,02	5,1	5,1	0,4	0,7	6	1,2	3100	6,5
P9	-	23	0,2	-	171	5220	0,18	13	1,6	0,1	0,1	3	0,7	2750	1,6
P10	-	29		-	131	3230	0,14	10	0,2	0,1	-	2	0,3	2360	-
P11	-	63	0,7	-	87,9	2230	1,55	2,4	5,7	0,2	1	8	1,6	1520	5,5
P12	-	71	0,8	0,1	121	2320	1,6	2,7	6,7	0,2	1,1	8	5,3	2060	7,9
P13	-	27	0,3	-	161	2760	0,62	11,5	2	0,1	0,3	4	1,6	3020	2,5
P14	-	52	0,8	0,1	135	3490	1,35	4,5	6,2	-	1	7	5,1	2140	8,6
P15	-	14	0,5	-	188	3990	0,7	14	2,1	0,1	0,2	2	1,2	3050	3
P16A	0,05	76	1,2	0,2	138	2240	2,74	1	8	0,1	1,4	10	7,3	1780	11,7

Δείγμα	Ag	Ba	Be	Bi	Co	Cr	Cs	Cu	Ga	Ge	Hf	Li	Nb	Ni	Pb
P16C	0,1	86	1,3	0,2	121	2320	3,15	6,4	7,9	I	1,5	11	7,8	1640	11,8
P17	-	63	0,5	-	245	2850	1,27	19,4	4,2	0,1	0,6	6	3,2	2800	7,4
P18	0,06	64	1,1	0,1	128	2810	2,54	10,6	8,1	0,7	1,2	9	5,6	2000	11,3
P19	0,11	83	1,9	0,2	199	2880	4,06	14,9	11,2	0,6	1,8	11	9,5	2140	15,3
P20	0,1	85	2	0,3	147	2910	4,8	14,1	11,7	0,7	2,1	11	9,8	2000	19,2
P21	-	34	0,4	-	125	3040	1,13	12,4	3,1	-	0,4	4	2	2740	3,1
P22	0,05	99	0,7	-	209	3590	1,91	17,5	5,1	-	0,8	9	4,1	3090	7,6
P23	0,06	102	0,7	0,1	212	3950	2,38	17,4	6,3	0,4	1	10	4,3	3080	9,4
P24	0,1	165	1,8	0,2	121	1980	6	16,1	10,5	0,2	2	16	9	2210	15,3
P25	-	22	0,3	-	166	2630	0,2	20,7	1,1	-	-	2	0,4	3310	1,2
P26	0,06	124	0,5	-	217	5110	1,45	17,7	5,1	0,1	0,8	8	10,1	3010	5,7
P27	0,08	60	1,1	0,2	133	2830	2,78	13,3	9,4	0,4	1,4	10	9,2	1970	10,6
P28	0,11	68	1,7	0,2	174	3910	4,28	11,9	11,6	0,4	2	11	0,30	2280	17,9
P29	0,09	87	1,8	0,2	193	4120	3,97	12,5	11	0,2	2	12	10,10	2300	20
Ελάχιστο	0,05	14	0,1	0,1	41	833	0,14	1,0	0,20	0,1	0,1	2	0,30	677	1,2
Μέγιστο	0,11	165	2,0	0,3	245	5220	6,00	20,7	11,70	0,7	2,1	30	10,10	3310	20,0
Μέση τιμή	0,08	61	0,8	0,2	150	2930	1,86	10,7	5,70	0,3	1,0	10	4,42	2294	7,9
Τυπική απόκλιση	0,02	34	0,5	0,1	45	970	1,51	5,7	3,43	0,2	0,6	6	3,10	650	5,5
Διάμεσος τιμή	0,09	56	0,7	0,2	150	2840	1,33	11,7	5,55	0,2	0,9	9	3,70	2290	6,5
Ο.Α.: Όριο	ανίχνε	υσης.													

Συνέχεια Πιν.23, Περιεκτικότητα (ppm) ιχνοστοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι.													
Δείγμα	Rb	Sc	Se	Sn	Sr	Tlc	Th	Tl	V	U	Y	Zn	Zr
O.A. (ppm)	0.2	0.1	0.1	1	0.2	0.1	0.1	0.05	2	0.1	0.1	0.5	1
P1	7,4	7,5	-		17,5	0,3	2,5	-	27	0,3	3,6	50	24
P2	5,6	6,4	-	-	79,9	0,2	2,2	0,08	31	0,4	3,4	40,5	19
P3	2,8	3,3	-	-	53,5	0,1	1	0,14	17	0,3	2,1	21,6	9
P4	16,3	11,1	-	-	11,7	0,3	2,3	0,09	47	0,3	3,6	72,1	20
P5	18,3	12	-	-	15,9	0,2	3,5	0,11	50	0,4	3,9	69,4	29
P6	17	11,3	-	-	15,9	0,3	1,9	0,12	64	0,5	3,9	69,8	30
P7	16,8	11,1	-	-	15,7	0,2	4,9	0,12	62	0,4	3,6	57,9	29
P8	15,1	10,9	-	-	14,2	-	2,8	0,11	48	0,6	4	56,9	24
P9	3,1	12,2	-	-	4,4	-	0,6	-	72	0,6	3,1	77,8	5
P10	2,5	10,3	-	-	7	-	0,2	-	50	1,3	2,7	55,9	3
P11	20,8	10,7	-	-	18,9	-	3,1	0,16	43	0,7	5,5	68	33
P12	25,3	12	-	1	22,3	0,3	4,1	0,16	48	0,7	6,2	77,6	39
P13	8,1	9,4	-	-	7,1	0,1	1,2	0,09	57	2,2	4,4	65,8	12
P14	20,5	11,5	-	-	17	0,3	3,4	0,12	61	0,7	5,9	76,6	36
P15	5,6	11,9	-	-	4,5	0,1	0,8	0,07	65	2	3,6	82,7	9

Δείγμα	Rb	Sc	Se	Sn	Sr	Tlc	Th	Tl	V	U	Y	Zn	Zr
P16A	32,2	11,9	-	1	22,8	0,5	5,7	0,24	60	0,8	6,9	74,3	52
P16C	36,7	12,2	-	1	23,3	0,6	8,7	0,26	55	0,7	8,8	72	51
P17	17,7	11,5	0,4	-	12,1	0,3	2,7	0,13	64	1,1	7,1	76,6	21
P18	32,8	12	0,5	1	18	0,4	8,8	0,25	57	0,7	7,6	72,2	43
P19	50,3	13,6	0,8	2	26,9	0,7	11,4	0,5	62	0,8	10,8	93,1	66
P20	57,5	13,5	0,6	2	27,3	0,7	15,5	0,52	65	0,8	10,7	93,4	80
P21	11,3	9,9	0,3	-	7	0,2	1,8	0,1	71	1,4	3,6	56,7	15
P22	28,3	12,9	0,4	-	25,9	0,3	5,3	0,21	72	1	6	84,6	29
P23	34,5	13,1	0,3	-	27,4	0,3	7,4	0,25	76	0,9	6	95,5	36
P24	63,7	13,8	0,4	1	51,3	0,6	9,8	0,49	59	1,3	8,3	92,1	76
P25	3,1	7,5	0,5	-	2,8	-	0,5	-	49	1,4	3,8	66,9	3
P26	23,5	14,5	0,3	-	20,9	0,3	2,9	0,19	63	0,6	6,1	97,5	27
P27	37,6	12,4	0,5	1	25,6	0,6	8	0,28	56	0,8	8,2	84,5	51
P28	47,8	15,6	0,5	2	29,7	0,7	14,4	0,4	66	0,9	8,3	99,1	75
P29	46,9	15,4	0,5	2	31,1	0,6	15,3	0,45	74	0,8	8,3	98,9	73
Ελάχιστο	2,50	3,30	0,30	1,00	2,80	0,10	0,20	0,07	17,00	0,30	2,10	21,60	3,00
Μέγιστο	63,70	15,60	0,80	2,00	79,90	0,70	15,50	0,52	76,00	2,20	10,80	99,10	80,00
Μέση τιμή	23,64	11,38	0,46	1,40	21,92	0,37	5,09	0,22	56,37	0,85	5,67	73,33	33,97
Τυπική απόκλιση	17,21	2,60	0,14	0,52	16,15	0,20	4,50	0,14	13,78	0,46	2,39	18,09	22,68
Διάμεσος τιμή	19,40	11,90	0,50	1,00	18,45	0,30	3,25	0,16	59,50	0,75	5,70	73,25	29,00
Ο.Α.: Όριο ανίχνευσης.													

Όσον αφορά το χαλκό μετρήθηκε με τιμές από 1 (δείγμα P16A) έως 20,7 ppm (δείγμα P25), με μέση τιμή 10,7±5,7 ppm και ενδιάμεση τιμή 11,7 ppm. Επόμενο στοιχείο κατά σειρά αφθονίας είναι το λίθιο με τιμές από 2 (δείγμα P10,15,25) έως 30 ppm (δείγμα P2) με μέση τιμή 9,6±6,4 ppm και ενδιάμεση τιμή 9 ppm. Ακολουθεί ο μόλυβδος, όπου οι τιμές του κυμαίνονται από 1,20 (δείγμα P25) έως 20 ppm (δείγμα P29), μέση τιμή 7,9±5,5 ppm και ενδιάμεση τιμή 6,5 ppm. Επόμενο στη σειρά είναι το γάλλιο με τιμές από 0,2 (δείγμα P10) έως 11,7 ppm (δείγμα P20), με μέση τιμή 5,7±3,4 ppm και ενδιάμεση τιμή 5,6 ppm. Οι τιμές του ύττριου κυμαίνονται από 2,1 (δείγμα P3) έως 10,8 ppm (δείγμα P19) με μέση τιμή 5,7±2,4 ppm και ενδιάμεση τιμή 5,7 ppm. Οι αντίστοιχες τιμές για το θόριο βρέθηκαν από 0,2 (δείγμα P10) έως 15,5 (δείγμα P20), με μέση τιμή 5,1±4,5 ppm και ενδιάμεση τιμή 3,3ppm. Τέλος οι τιμές του καισίου βρέθηκαν από 0,14 ppm (δείγμα P10) έως 6 ppm (δείγμα P24), με μέση τιμή 1,9±1,5 ppm και ενδιάμεση τιμή 1,3 ppm, ενώ του κασσίτερου από 1 έως 2 ppm, με μέση τιμή 1,4±0,5ppm και ενδιάμεση τιμή 1 ppm.
Τα ιχνοστοιχεία που ακολουθούν παρουσιάζουν τιμές συγκέντρωσης <1 pmm, όπως ο άργυρος 0,08 ppm, το βηρύλλιο 0,8 ppm, το γερμάνιο 0,3 ppm και το βισμούθιο 0,2 ppm, το χάφνιο 0,99 ppm, το σελήνιο 0,46 ppm, το ταντάλιο 0,37 ppm, το θάλλιο 0,22 ppm και το ουράνιο 0,85 ppm.

Στα παρακάτω διαγράμματα της Εικόνας 50, προβάλλονται οι κανονικοποημένες συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων ως προς τη μέση σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού (Rudnick και Gao, 2003), τη μέση σύσταση του σχιστοπηλού (Turekian and Wedepohl, 1961), τη μέση σύσταση του ψαμμίτη (Turekian and Wedepohl, 1961) και τη μέση σύσταση των αργίλων βαθιάς θάλασσας (Turekian and Wedepohl, 1961). Ως γενική παρατήρηση μπορεί να αναφερθεί πως σε όλα τα διαγράμματα κανονικοποίησης το χρώμιο, το νικέλιο και το κοβάλτιο παρουσιάζονται εμπλουτισμένα από 3 έως και 100 φορές. Τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία μεταβάλλονται ανάλογα με τις τιμές του μοντέλου της κανονικοποίησης.

Σύμφωνα με το διάγραμμα (α) (Εικ.50), τα δείγματα από τη θέση Πευκάκι είναι εμπλουτισμένα από >2 έως και 100 φορές κυρίως για τα στοιχεία νικέλιο, χρώμιο, κοβάλτιο και σελήνιο. Επίσης, μικρό εμπλουτισμό παρουσιάζουν σε ορισμένα δείγματα, ο ψευδάργυρος (22 δείγματα), το βισμούθιο (8 δείγματα), το καίσιο (1 δείγμα), το λίθιο (2 δείγματα), το σκάνδιο (3 δείγματα) και το θόριο (5 δείγματα).





Εικόνα 50. Διαγράμματα κανονικοποίησης ιχνοστοιχείων, των ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι, ως προς διάφορες παγκόσμιες συγκεντρώσεις αναφοράς.

Στο διάγραμμα (β) (Εικ.50) εκτός των τριών βασικών ιχνοστοιχείων εντοπίζονται εμπλουτισμένα σε ορισμένα δείγματα τα στοιχεία: άργυρος (7 δείγματα), ψευδάργυρος (4 δείγματα), καίσιο (1 δείγμα), σκάνδιο (7 δείγματα), θόριο (3 δείγματα). όσον αφορά το διάγραμμα (γ) (Εικ.50) τα τρία βασικά ιχνοστοιχεία εντοπίζονται εμπλουτισμένα από 20 έως 1100 φορές, ενώ υψηλές τιμές εμπλουτισμού παρουσιάζουν επίσης, έως 100 φορές, το ταντάλιο και το καίσιο. Έως 20 φορές εντοπίζονται εμπλουτισμένα ο άργυρος, ο ψευδάργυρος, το βάριο, το σκάνδιο, το σελήνιο και ο κασσίτερος. Επιπλέον, παρουσιάζουν εμπλουτισμό σε μερικά δείγματα το λίθιο (4 δείγματα) στρόντιο (14 δείγματα), θόριο (24 δείγματα), βανάδιο (29 δείγματα) και ουράνιο (24 δείγματα).

Τέλος στο (δ) (Εικ.50) εκτός από νικέλιο, χρώμιο, κοβάλτιο, παρατηρείται εμπλουτισμός έως 10 φορές σε σελήνιο, κασσίτερο (4 δείγματα), ταντάλιο (26 δείγματα), θόριο (9 δείγματα) και ουράνιο (6 δείγματα). Μέσω των παραπάνω εμπλουτισμών, διατυπώνεται η προέλευση των ιχνοστοιχείων τα οποία μετρήθηκαν στα δείγματα. Ιχνοστοιχεία όπως το χρώμιο, το νικέλιο, το κοβάλτιο το βανάδιο και ο χαλκός δείχνουν ως πηγή προέλευσης κυρίως από τα βασικά και υπερβασικά πετρώματα του υποβάθρου. Η παρουσία των υπόλοιπων ιχνοστοιχείων υποδηλώνει τη προέλευση τους από όξινα πυριγενή πετρώματα ή μεταμορφωμένα ή άλλα παλαιότερα ιζήματα. Μέσω αυτής της παρατήρησης ενισχύεται η άποψη της μεταφοράς διάφορων τύπων πετρωμάτων, μέσω των Μολασσικών ιζημάτων στη λεκάνη μελέτης. Στο υποκεφάλαιο 4.3.3.4. γίνεται εκτενής αναφορά των χαρακτηριστικών των ιχνοστοιχείων που εντοπίζονται τόσο στο ολικό, όσο και στο αργιλικό <2μm κλάσμα και των πηγών προέλευσης τους.

4.3.2.1.3. ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ

4.3.2.1.3.1. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΝΟΝΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

Στα κλαστικά ιζήματα η παρουσία των σπανίων γαιών αντικατοπτρίζει τη πηγή προέλευσης τους από τα μητρικά πετρώματα (Fleet, 1984, McLennan, 1989). Αν και ως ιχνοστοιχεία είναι δυσκίνητα, υπό συνθήκες έντονης διάβρωσης οι σπάνιες γαίες εντοπίζονται στα παραγόμενα προϊόντα της αποσάθρωσης (Nesbitt et al., 1990).

Στο Πίνακα 24 παραθέτονται οι τιμές των ολικών δειγμάτων των σπανίων γαιών που μετρήθηκαν για τη θέση Πευκάκι και παρουσιάζονται τα διαγράμματα κανονικοποίησης στην Εικόνα 51.

Πίνακας 24 Περιεκτικότητα (ppm) των εξεταζόμενων δειγμάτων σε σπάνιες γαίες από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι.														
Δείγμα	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb
O.A.	0.1	0.1	0.1	0.05	0.1	0.1	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(ppm)	20.4	0.0	0.4	0.22	1	0.2	0.0	-)		1.0	1 1	0.1	-)	0.4
	20,4	0,8	0,4	0,23		0,2	9,6	-	6,2	1,0	1,1	0,1	-	0,4
P2	19,0	0,8	0,4	0,2	0,9	0,2	/	-	3,9	1,3	1	0,1	-	0,4
P3 D4	7,0	0,5	0,5	0,12	0,5	-	4,0		3,1 7	1	0,7	0.2		0,2
14 D5	10.8	0,9	0,5	0,23	1,1	0,2	9	_	/ 8.4	1,9	1,5	0,2	_	0,5
13 P6	19,0	0,9	0,5	0,27	1,1	0,2	9,0 8 2	-	6,4	2,2	1,0	0,2	-	0,5
P7	14.6	0,8	0,5	0,23	0.8	0,2	77	-	5.5	1,0	1,1	0,1	-	0,0
17 P8	32.6	1 1	0,4	0.37	1.4	0,2	13.4	-	11.8	3.1	1,1	0.2	-	0,5
P9	79	0.8	0,5	0,37	0.8	0,2	4 8	-	4 5	$\frac{3,1}{1,1}$	0.9	0,2	-	0,5
P10	18	0,0	0,5	0.15	0,0	0,2	34	-	33	0.8	0,5	-	-	0,5
P11	22.2	14	0.7	0.39	1.6	03	11	0.1	9	24	1.8	0.2	0.1	0.7
P12	26.7	1.5	0.9	0.39	1.8	0,3	12.3	0,1	9.9	2,1	1,0	0.3	0,1	0.8
P13	10.1	1,1	0.5	0.28	1.3	0.2	6.3	-	6.1	1.5	1.4	0.2	-	0.5
P14	26.8	1.5	0.8	0.41	1.8	0.3	12	0.1	10.7	2.8	2.1	0.3	0.1	0.8
P15	6.5	0.9	0.4	0.23	1.1	0.2	5.9	-	5.2	1.3	1.3	0.1	-	0.4
P16A	34.7	1.6	0.9	0.42	1.9	0.3	12,4	0.1	11.4	3.1	1.9	0.3	0.1	0.9
P16C	34,4	1,9	1	0,57	2,4	0,4	16,2	0,2	15,2	3,9	2,5	0,3	0,1	1
P17	22,5	1,5	0,8	0,42	1,8	0,3	12	-	9,9	2,8	1,8	0,3	-	0,7
P18	38,6	1,6	0,9	0,42	1,8	0,3	15,5	0,1	11	3	2,2	0,3	0,1	0,9
P19	43,9	2,5	1,2	0,63	2,7	0,4	24,9	0,2	16,4	4,7	3,2	0,4	0,2	1,2
P20	60,4	2,3	1,2	0,67	3	0,4	27,8	0,2	18,5	5,3	3,7	0,4	0,2	1,3
P21	11,2	0,7	0,4	0,17	0,8	0,1	8,2	-	4,9	1,4	0,9	0,1	-	0,4
P22	25,7	1,2	0,7	0,34	1,5	0,2	14,2	-	9,6	2,8	1,7	0,2	-	0,6
P23	32,5	1,2	0,6	0,34	1,5	0,2	13,3	0,1	9,6	2,7	1,6	0,2	-	0,6
P24	44,4	1,6	0,9	0,49	2	0,3	19	0,1	13,2	3,8	2,3	0,3	0,1	1
P25	5,6	0,6	0,4	0,14	0,7	0,1	5,9	-	3,5	0,9	0,7	-	-	0,3
P26	21,3	0,9	0,5	0,28	1,3	0,2	11,9	-	8,3	2,2	1,4	0,2	-	0,5
P27	41,3	1,7	0,9	0,43	1,9	0,3	17,7	0,1	11,5	3,3	2,4	0,3	0,1	0,9
P28	60,7	1,9	1	0,56	2,4	0,3	21,6	0,1	14,2	4,2	2,7	0,3	0,1	1
P29	66,3	2,1	1	0,69	2,9	0,3	25,9	0,1	17,2	5,2	3,5	0,4	0,1	1,1
Ελάχιστο	1,80	0,50	0,30	0,12	0,50	0,10	3,40	0,10	3,30	0,80	0,50	0,10	0,10	0,20
Μέγιστο	66,30	2,50	1,20	0,69	3,00	0,40	27,80	0,20	18,50	5,30	3,70	0,40	0,20	1,30
Μέση	26,37	1,25	0,66	0,35	1,52	0,24	12,39	0,12	9,27	2,55	1,73	0,23	0,12	0,66
τιμη Τυπική														
απόκλιση	16,95	0,54	0,28	0,16	0,68	0,08	6,42	0,04	4,21	1,25	0,82	0,10	0,04	0,30
Διάμεσος τιμή	22,35	1,15	0,55	0,34	1,45	0,20	11,95	0,10	9,30	2,55	1,65	0,20	0,10	0,60
Ο.Α.: Όριο	ανίχνε	ευσης.												

Στα (α και β) (Εικ.51) παρουσιάζεται η κανονικοποίηση των τιμών με τις τιμές του χονδρίτη C1 από τους McDonough and Sun (1995) και χονδρίτη από τον Boyton (1984), αντίστοιχα. Παρατηρείται και στα δύο διαγράμματα μια τάση εμπλουτισμού του συνόλου των σπανίων γαιών ως προς το χονδρίτη. Επίσης, τα δείγματα φαίνεται να είναι εμπλουτισμένα στις ελαφριές σπάνιες γαίες σε σύγκριση με τις βαριές. Σύμφωνα με τους Cullers et al (1987) οι σπάνιες γαίες έχουν τη τάση να συγκεντρώνονται σε ιζήματα πλούσια σε αργιλικά ορυκτά σε σύγκριση με άλλα ιζήματα. Η προσρόφηση των σπανίων γαιών σε εδάφη, ενισχύεται από το περιεχόμενο και το τύπο των αργιλικών ορυκτών, καθώς και τα οξείδια σιδήρου και μαγγανίου (Chen, 2011). Έχει παρατηρηθεί η συγκέντρωση των ελαφριών σπανίων γαιών σε αργιλικά εδάφη, ενώ αντίθετα οι βαριές σπάνιες γαίες τείνουν να συγκεντρώνονται στα αμμώδη (Caspari et al., 2006). Αυτό συμβαίνει επειδή οι βαριές σπάνιες γαίες σχετίζονται κυρίως με τα πιο ανθεκτικά στη διάβρωση ορυκτά (π.χ. το ζιρκόνιο), για αυτό και παραμένουν στο αδρομερές κλάσμα ενός εδάφους (Ayres and Harris 1997).





Στη συνέχεια προβάλλονται οι κανονικοποιήσεις ως προς γ) τη μέση σύσταση των παγκόσμιων ιζημάτων (Kabata and Pendias, 1995), δ) και ε) τη μέση σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού (Taylor and McLennan, 1985, Rudnick and Gao, 2003), στ) τη μέση σύσταση του σχιστοπηλού της Β. Αμερικής (Gromet et al., 1984), ζ) τη μέση σύσταση του σχιστοπηλού (Turekian and Wedepohl, 1961), η) τη μέση σύσταση του Αυστραλιανού μετά Αρχαϊκού σχιστοπηλού (Taylor and McLennan, 1985), θ) τη μέση σύσταση του ψαμμίτη (Turekian and Wedepohl, 1961) και ι) τη μέση σύσταση των αργίλων βαθιάς θάλασσας (Taylor and McLennan, 1985) (Εικ.51). Σύμφωνα με τον Rollinson (1993) οι διεργασίες της διάβρωσης και διαγένεσης δεν επηρεάζουν τη περιεκτικότητα των σπανίων γαιών, αλλά αυτή καθορίζεται από το μητρικό πέτρωμα τροφοδοσίας. Από τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων και τα διαγράμματα κανονικοποίησης παρατηρείται πως τα δείγματα είναι πτωχευμένα προς τις σπάνιες γαίες. Ο Καψιώτης (2008) μελετώντας γεωχημικά τους υπερβασικούς σχηματισμούς της Πίνδου και του Βούρινου κατέληξε στο συμπέρασμα πως είναι πτωχευμένοι σε σπάνιες γαίες.















Εικόνα 51. Διαγράμματα κανονικοποίησης των σπανίων γαιών, των ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι, ως προς τη μέση τιμή του χονδρίτη και τις διάφορες παγκόσμιες συγκεντρώσεις αναφοράς.

4.3.2.2. ΠΥΛΩΡΟΙ

4.3.2.2.1. KYPIA Σ TOIXEIA

Στο Πίνακα 25 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των κύριων οξειδίων των δειγμάτων από τα διάφορα στρώματα ιζημάτων στη θέση/ορυχείο Πυλωροί.

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 25, το SiO₂, το Fe₂O_{3t}, το Al₂O₃, το MgO και το CaO είναι κατά σειρά αφθονίας τα οξείδια με την υψηλότερη συγκέντρωση στα εξεταζόμενα δείγματα. Πιο αναλυτικά, οι τιμές του SiO2 κυμαίνονται από 16,94 (δείγμα Pil-2) έως 56,21% κ.β. (δείγμα Pil4), με μέση τιμή 49,4±9,43% κ.β. και διάμεσο τιμή 52,25% κ.β. Όπως προκύπτει από τη σύγκριση με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης (Πιν. 13) οι αυξημένες τιμές σε SiO₂ παρατηρούνται τόσο στα πλούσια σε παλυγκορσκίτη δείγματα όσο και στα πλούσια σε σμεκτίτη αλλά και μικτά δείγματα, αντίθετα με τη θέση Πευκάκι όπου το SiO₂ επηρεάζεται από τη παρουσία του παλυγκορσκίτη. Χαρακτηριστική είναι η υψηλότερη τιμή SiO₂ 56,21% κ.β. η οποία μετρήθηκε στο μικτό δείγμα Pil4. Αυτό δείχνει τη στενή χημική σχέση μεταξύ των δύο κύριων ορυκτολογικών φάσεων. Συνεχίζοντας με το Fe₂O_{3t}, οι τιμές του κυμαίνονται από 2,63 (δείγμα Pil -2) έως 13,78% κ.β. (δείγμα Pil 7A), με μέση τιμή 10,05±2,64% κ.β., και διάμεσο τιμή 9,92% κ.β. Αντίθετα με τη συμπεριφορά του SiO₂, ο Fe₂O_{3t} φαίνεται να καθορίζεται από τη ποσότητα του σμεκτίτη στο δείγμα. Παρουσιάζει υψηλές τιμές σε δείγματα πλούσια σε σμεκτίτη και δευτερευόντως στα μικτά, ενώ οι χαμηλές τιμές εντοπίζονται στα δείγματα πλούσια σε παλυγκορσκίτη. Η χαμηλότερη τιμή εντοπίζεται στο δείγμα Pil-2 το οποίο σύμφωνα με τα ορυκτολογικά αποτελέσματα είναι πλούσιο σε δολομίτη (47% κ.β.). Ο συσχετισμός του Fe₂O_{3t} με τον σμεκτίτη υποδηλώνει την προέλευση του ορυκτού ως προϊόν αποσάθρωσης του σερπεντινίτη και κατά συνέπεια τη σχέση τους με τα υπερβασικά πετρώματα του υποβάθρου. Στη συνέχεια το Al₂O₃ μετρήθηκε σε τιμές από 2,48 (δείγμα Pil-2) έως 11,64% κ.β. (δείγμα Pil5), με μέση τιμή 9,24±2,13% κ.β., και διάμεσο τιμή 9,92% κ.β. Η συμπεριφορά του αργιλίου είναι παρόμοια με του SiO₂. Επίσης σε σχέση με τα δείγματα από τη θέση Πευκάκι, το Al₂O₃ στη θέση εμφανίζει υψηλότερη τιμές (μέση τιμή στη θέση/ορυχείο Πυλωροί 9,24% κ.β., μέση τιμή στη θέση/ορυχείο Πευκάκι 4,50% κ.β.) γεγονός που αποτυπώνει την εντονότερη επιρροή των Μολασσικών ιζημάτων στην ιζηματογένεση της θέσης Πυλωροί αντίθετα με τις θέσεις Πευκάκι (Πιν. 21) και Χαραμή (Πιν. 29).

Πίνακας 25 Χημική ανάλυση (% κ.β.) κύριων στοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων												
από τη θέσ	η/ορυχ	είο Πυ	λωροί									
Δείγμα	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3t}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI ¹	Σύνολο	
Pil9	51,84	0,48	9,92	13,43	0,07	5,57	2,31	0,44	0,63	16,67	101,36	
Pil8	47,53	0,37	7,88	10,05	0,10	7,63	5,14	0,36	0,58	17,83	97,45	
Pil7B	53,63	0,47	10,07	10,49	0,22	6,53	1,23	0,46	0,64	18,15	101,88	
Pil7A	49,86	0,55	10,66	13,78	0,11	5,74	0,67	0,30	0,65	15,77	98,09	
Pil6	55,37	0,37	8,12	8,82	0,06	7,74	0,21	0,30	0,48	14,47	95,95	
Pil5	54,34	0,43	11,64	12,21	0,05	4,79	0,35	0,63	1,05	18,51	104,01	
Pil4	56,21	0,53	10,09	9,92	0,03	5,77	0,29	0,50	0,84	17,66	101,85	
Pil3	55,70	0,43	8,67	8,22	0,05	7,63	0,22	0,34	0,58	16,24	98,07	
Pil2	54,43	0,40	10,34	8,85	0,05	6,58	0,27	0,39	0,84	20,35	102,50	
Pil1	53,95	0,48	11,26	9,89	0,06	5,75	0,34	0,40	1,17	15,28	98,58	
PilOA	54,53	0,35	10,35	10,18	0,08	6,02	0,41	0,43	1,26	16,36	99,97	
PilOB	43,23	0,33	8,73	9,62	0,15	8,57	6,66	0,53	1,22	20,93	99,97	
Pil-1	40,77	0,32	7,48	8,06	0,15	10,50	7,40	0,20	0,87	24,23	99,98	
Pil-2	16,94	0,10	2,48	2,63	0,09	17,08	20,71	0,09	0,22	39,66	99,99	
Pil-3	48,44	0,35	8,65	9,34	0,10	8,34	3,05	0,19	0,72	20,80	99,98	
Pil коккио	52,25	0,52	9,67	13,55	0,12	5,89	1,44	0,40	0,70	15,42	99,97	
Pil πράσινο	50,78	0,52	11,03	11,74	0,13	5,89	0,57	0,32	0,67	18,32	99,97	
Ελάχιστο	16,94	0,10	2,48	2,63	0,03	4,79	0,21	0,09	0,22	16,94		
Μέγιστο	56,21	0,55	11,64	13,78	0,22	17,08	20,71	0,63	1,26	56,21		
Μέση τιμή	49,40	0,41	9,24	10,05	0,10	7,41	3,02	0,37	0,77	49,40		
Τυπική απόκλιση	9,43	0,11	2,13	2,64	0,05	2,87	5,12	0,13	0,28	9,43		
Διάμεσος τιμή	52,25	0,43	9,92	9,92	0,09	6,53	0,67	0,39	0,70	52,25		
¹ LOI: 1050	°C/2,5ł	1.										

Οι τιμές του MgO μετρήθηκαν από 4,79 (δείγμα Pil5) έως 17,08% κ.β. (δείγμα Pil-2), με μέση τιμή 7,41±2,87% κ.β. και διάμεσο τιμή 6,53% κ.β. Η χαμηλότερη τιμή SiO₂, μετρήθηκε στο δείγμα Pil-2 το οποίο περιέχει 27% κ.β. δολομίτη (Πιν. 13). Όσον αφορά το MgO φαίνεται να σχετίζεται θετικά με τη παρουσία του παλυγκορσκίτη ενώ παρουσιάζει μικρότερα ποσοστά στα πλούσια σε σμεκτίτη και μικτά δείγματα.

Το CaO κυμαίνεται μεταξύ 0,21 (δείγμα Pil6) και 20,71% κ.β. (δείγμα Pil-2), με μέση τιμή 3,02±5,12% κ.β. και διάμεσο τιμή 0,67% κ.β. Είναι προφανές πως οι τιμές του CaO επηρεάζονται από τα περιεχόμενα ανθρακικά ορυκτά ενώ τις αμέσως επόμενες τιμές τις παρουσιάζουν δείγματα πλούσια σε σμεκτίτη ή/και μικτά ενώ είναι φτωχότερο στα πλούσια σε παλυγκορσκίτη δείγματα. Εξαίρεση αποτελεί το πλούσιο σε παλυγκορσκίτη δείγμα (Pil0B) το οποίο εμφανίζει τιμή CaO 6,66% κ.β. Ωστόσο δεν αποκλείεται η συνεισφορά σε CaO, από δευτερογενή ανθρακικά ορυκτά, τα οποία αναπτύσσονται στις διακλάσεις των υπερβασικών πετρωμάτων.

Τα υπόλοιπα οξείδια κύριων στοιχείων (K2O, TiO2, MnO και Na2O) μετρήθηκαν σε μικρότερες συγκεντρώσεις με το K2O να παρουσιάζει ελαφρώς αυξημένες τιμές σε σχέση με τα υπόλοιπα. Πιο συγκεκριμένα οι τιμές του μετρήθηκαν από 0,22 (δείγμα Pil-2) έως 1,26% κ.β. (δείγμα Pil0A), με μέση τιμή 0,77±0,28% κ.β. και διάμεσο τιμή 0,7% κ.β. Συγκρίνοντας τις τιμές του Κ2Ο από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί με τις άλλες δυο θέσεις (Πιν.21,29) δειγματοληψίας, παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με το Al₂O₃. Οι αυξημένες τιμές στη θέση/ορυχείο Πυλωροί είναι ένας ακόμη παράγοντας που υποδηλώνει την εντονότερη συμμετοχή των Μολασσικών σχηματισμών στη κλαστική ιζηματογένεση της θέσης. Έπειτα, οι τιμές του TiO₂ κυμαίνονται από 0,1 (δείγμα Pil-2) έως 0,55 % κ.β. (δείγμα Pil7A), με μέση τιμή 0,41±9,43% κ.β., με ενδιάμεσο τιμή 52,25% κ.β. Οι τιμές του MnO μετρήθηκαν σε ποσοστά από 0,03 (δείγμα Pil4) έως 0,22% κ.β. (δείγμα Pil7B), με μέση τιμή 0,1±0,05% κ.β. και ενδιάμεσήο τιμή 0,09% κ.β. Τέλος το Na₂O κυμαίνεται μεταξύ 0,09 (δείγμα Pil-2) και 0.63% K.B. ($\delta\epsilon$ iyµa Pil5), µε µέση τιμή $0.37\pm0.13\%$ K.B., και ενδιάμεσο τιμή 0.39%κ.β. Οι τιμές τις απώλειας πύρωσης συνδέονται με την περιεκτικότητα σε ανθρακικά ορυκτά, με υψηλότερες τιμές να εμφανίζονται στα πλούσια σε ανθρακικά ορυκτά (π.χ. Pil-2, Πιν. 13)

Στο Πίνακα 26 παρουσιάζονται οι συντελεστές των οξειδίων των κύριων στοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων της θέσης Πυλωροί, όπως αυτοί υπολογίστηκαν με τη χρήση των βιβλιογραφικών τιμών (Rudnick & Gao, 2003) για τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού. Από το Πίνακα 26 προκύπτει ότι τα όλα τα δείγματα από τη θέση Πυλωροί, εκτός από το δολομιτικό Pil-2, παρουσιάζουν εμπλουτισμό ως το Fe₂O_{3t} με μέση τιμή εμπλουτισμού 1,99 και ως προς το MgO με μέση τιμή εμπλουτισμού 2,99. Πιο αναλυτικά οι τιμές εμπλουτισμού για το Fe₂O_{3t} μετρήθηκαν από 0,52 (δείγμα Pil-2) έως 2,73 (δείγμα Pil7A) και για το MgO από 1,93 (δείγμα Pil5) έως 6,89 (δείγμα Pil-2). Όπως έδειξαν και τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων κύριων οξειδίων (Πιν. 26), οι συντελεστές εμπλουτισμού για το Fe₂O_{3t} και MgO ακολουθούν την ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων, όπου ο Fe₂O_{3t} επηρεάζεται θετικά με την αύξηση του ποσοστού του σμεκτίτη, ενώ το MgO δεν παρουσιάζει κάποια συσχέτιση μεταξύ των δύο κύριων ορυκτολογικών φάσεων. Εξαίρεση αποτελούν τα δείγματα τα οποία περιέχουν δολομίτη με αποτέλεσμα ο συντελεστής εμπλουτισμού του MgO να είναι αυξημένος (δείγματα Pil8, PilOA, Pil-2). Ελαφρώς εμπλουτισμού του MgO να τον ηπειρωτικό φλοιό εμφανίζουν το MnO με τιμές από 0,34 (δείγμα Pil4) έως 2,18 (δείγμα Pil7B) με μέση τιμή 0,96, το CaO με τιμές από 0,06 (δείγμα Pil 3,6) έως 5,77 (δείγμα Pil -2) με μέση τιμή 0,84.

Πίνακας 26 Συντελεστές εμπλουτισμού των οξειδίων των κύριων στοιχείων των												
εξεταζόμενο	ον δειγμ ό αλοιοό	άτων απο (Dudnia	ό τη θέσι Ικ & Caa	η/ορυχεία 2003)	ο Πυλωρ	οί ως πρ	ος τη μέ	ση σύστα	ιση του			
ηπειρωτικο	υ φλοιου			, 2003).	MO	MO	0.0	NO	V O			
Δειγμα	S1O ₂	11O ₂	AI_2O_3	Fe_2O_{3t}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O			
Pil9	0,78	0,76	0,64	2,66	0,73	2,25	0,64	0,14	0,22			
Pil8	0,71	0,57	0,51	1,99	0,98	3,08	1,43	0,11	0,21			
Pil7B	0,81	0,73	0,65	2,08	2,18	2,63	0,34	0,14	0,23			
Pil7A	0,75	0,86	0,69	2,73	1,07	2,31	0,19	0,09	0,23			
Pil6	0,83	0,57	0,53	1,75	0,61	3,12	0,06	0,09	0,17			
Pil5	0,82	0,68	0,76	2,42	0,50	1,93	0,10	0,19	0,37			
Pil4	0,84	0,83	0,66	1,97	0,34	2,33	0,08	0,15	0,30			
Pil3	0,84	0,68	0,56	1,63	0,47	3,08	0,06	0,10	0,21			
Pil2	0,82	0,63	0,67	1,76	0,54	2,65	0,07	0,12	0,30			
Pil1	0,81	0,76	0,73	1,96	0,56	2,32	0,09	0,12	0,42			
PilOA	0,82	0,55	0,67	2,02	0,81	2,43	0,11	0,13	0,45			
PilOB	0,65	0,52	0,57	1,91	1,51	3,46	1,86	0,16	0,43			
Pil-1	0,61	0,50	0,49	1,60	1,46	4,23	2,06	0,06	0,31			
Pil-2	0,25	0,16	0,16	0,52	0,92	6,89	5,77	0,03	0,08			
Pil-3	0,73	0,55	0,56	1,85	1,01	3,36	0,85	0,06	0,26			
Pil ко́ккıvo	0,78	0,81	0,63	2,69	1,23	2,37	0,40	0,12	0,25			
Pil πράσινο	0,76	0,81	0,72	2,33	1,33	2,37	0,16	0,10	0,24			
Ελάχιστο	0,25	0,16	0,16	0,52	0,34	1,93	0,06	0,03	0,08			
Μέγιστο	0,84	0,86	0,76	2,73	2,18	6,89	5,77	0,19	0,45			
Μέση τιμή	0,74	0,64	0,60	1,99	0,96	2,99	0,84	0,11	0,28			

Όσον αφορά το CaO αυξημένες τιμές εμπλουτισμού εμφανίζει στα δείγματα που περιέχουν ανθρακικά ορυκτά. Επόμενο οξείδιο που παρουσιάζει ελαφρώς εμπλουτισμό είναι το SiO₂ με τιμές από 0,25 (δείγμα Pil-2) έως 0,84 (δείγμα Pil 3,4) και μέση τιμή 0,74, το TiO₂ με τιμές που κυμαίνονται από 0,16 (δείγμα Pil-2) μέχρι 0,86 (δείγμα Pil 7A) και μέση τιμή 0,64 και το Al₂O₃ με τιμές που μετρήθηκαν από 0,16 (δείγμα Pil-2) έως 0,76 (δείγμα Pil5) με μέση τιμή 0,6. Οι συντελεστές εμπλουτισμού των SiO₂, TiO₂ και Al₂O₃ παρουσιάζουν ίδια συμπεριφορά με το MgO δείχνοντας τη στενή χημική σχέση των δυο αργιλικών ορυκτών. Επίσης οι αυξημένες τιμές των συντελεστών εμπλουτισμού σε Fe₂O_{3t}, MgO και Al₂O₃ υποδεικνύουν τη συμμετοχή τόσο των υπερβασικών όσο και των Μολασσικών σχηματισμό στην ιζηματογένεση. Τέλος πτωχά ως προς τη σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού εμφανίζονται τα Na₂O και K₂O.

4.3.2.2.1.1. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ ΚΥΡΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ

Στη συνέχεια ακολουθούν τα διαγράμματα για τη παρατήρηση των μεταβολών των κύριων οξειδίων και τη μεταξύ τους σχέση. Στο διάγραμμα 6 προβάλλεται η μεταβολή των οξειδίων του μαγνησίου, του τρισθενούς σιδήρου και του αργιλίου με το οξείδιο του πυριτίου. Όπως και στο Πευκάκι έτσι και σε αυτή τη περίπτωση παρατηρείται ότι το μαγνήσιο συσχετίζεται αρνητικά με το διοξείδιο του πυριτίου σε αντίθεση με το αργίλιο και τον τρισθενή σίδηρο. Τα δείγματα με παρουσία δολομίτη και σερπεντίνη είναι αυτά που παρουσιάζουν τις μικρότερες ποσότητες και στα τρία οξείδια. Στα υπόλοιπα δείγματα, για το λόγο ότι αποτελούνται κυρίως από τα αργιλικά ορυκτά, δεν εντοπίζεται κάποια ομαδοποίηση μεταξύ τους.



Διάγραμμα 6. Μεταβολή των οξειδίων του μαγνησίου, του τρισθενούς σιδήρου και του αργιλίου ως προς το διοξείδιο του πυριτίου των ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί

Στο επόμενο διάγραμμα 7, όπου συσχετίζεται το οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου με το οξείδιο του αργιλίου διακρίνεται μια ομαδοποίηση μεταξύ των δειγμάτων. Το δείγμα Pil-2, ως δολομιτικό ξεχωρίζει από το σύνολο. Τα ανώτερα σημεία, με πράσινο χρώμα, είναι εκείνα τα δείγματα στα οποία επικρατεί ο σμεκτίτης ως ορυκτολογική φάση και παρουσιάζουν αυξημένα ποσοστά σιδήρου και αργιλίου. Τα μικτά δείγματα σημειώνονται με μωβ χρώμα και προβάλλονται σε ενδιάμεση θέση, ενώ με μπλε χρώμα σημειώνονται τα πλούσια σε παλυγκορσκίτη. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τη θέση Πευκάκι καθώς εκεί πλούσια σε παλυγκορσκίτη-σμεκτίτη ή μικτά δείγματα δεν παρουσίασαν κάποια ομαδοποίηση. Τέλος, παρατηρείται ότι στις δυο τελευταίες ομάδες τα όρια διαχωρισμού τους δεν είναι σαφή.



Διάγραμμα 7. Μεταβολή του οξειδίου του τρισθενούς σιδήρου ως προς το διοξείδιο του αργιλίου των ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί

Αντίθετα με το διάγραμμα 7 στο διάγραμμα 8 δεν παρατηρείται κάποιο μοτίβο. Στη συνέχεια στο διάγραμμα 9, στη συσχέτιση του οξειδίου το μαγνησίου με το τρισθενή σίδηρο παρατηρούνται τρεις διακριτές ομάδες. Με αυξημένα ποσοστά σιδήρου αλλά χαμηλές τιμές μαγνησίου και σημειωμένα με χρώμα πράσινο, εντοπίζονται τα σμεκτιτικά δείγματα. Αντιδιαμετρικά με αυτά, με χρώμα μπλε σημειώνονται τα δείγματα παλυγκορσκίτη με αυξημένα ποσοστά μαγνησίου αλλά χαμηλότερα ποσοστά

σιδήρου. Τέλος, ενδιάμεσα αυτών των ακραίων ομάδων, εντοπίζονται τα μικτά δείγματα. Εξαίρεση αποτελούν τα δείγματα PilOA και Pil4. Τέλος στο διάγραμμα 10, το οποίο παρουσιάζει τη μεταβολή του καλίου με το αργίλιο δεν παρατηρήθηκε καμία ομαδοποίηση μεταξύ των δειγμάτων, σε αντίθεση με το δείγμα Πευκάκι όπου ο διαχωρισμός ήταν σαφής.



Διάγραμμα 8. Μεταβολή του οξειδίου του τρισθενούς σιδήρου ως προς το διοξείδιο του αργιλίου των ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί



Διάγραμμα 9. Μεταβολή του οξειδίου του μαγνησίου ως προς το διοξείδιο του τρισθενούς σιδήρου των ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί



Διάγραμμα 10. Μεταβολή του οξειδίου καλίου ως προς το διοξείδιο του αργιλίου των ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί

4.3.2.2.1.2. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΝΟΝΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΥΡΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι κανονικοποιήσεις των κύριων οξειδίων σύμφωνα με α) τη μέση σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού (Taylor and McLennan, 1985), β) τη μέση σύσταση του ανώτερου φλοιού (Rudnick and Gao, 2003), γ) με τη μέση σύσταση σχιστοπηλού βορείου Αμερικής (NASC: North American Shale Composite) (Gormet et al., 1984), δ) με τη μέση σύσταση του ψαμμίτη (Turekian and Wedepohl, 1961), ε) με τη μέση σύσταση του Αυστραλιανού μετά-Αρχαϊκού σχιστοπηλού (PAAS: Post Archean Australian Shale) (Taylor and McLennan, 1985), στ) τη μέση σύσταση των αργίλων βαθιάς θάλασσας (Deep Sea Clay), (Turekian and Wedepohl, 1961), και ζ) με τη μέση σύσταση του σχιστοπηλού (Turekian and Wedepohl, 1961).

Αντίστοιχα με τις κανονικοποιήσεις των κύριων στοιχείων στη θέση Πευκάκι, ανάλογη κατανομή παρουσιάζουν τα κύρια στοιχεία στη θέση Πυλωροί. Ομοίως παρατηρείται εμπλουτισμός, κυρίως στα οξείδια σιδήρου και μαγνησίου τα οποία συσχετίζονται με τα υπερβασικά πετρώματα. Συγκρίνοντας τα υπόλοιπα οξείδια, αν και οι χημικές αναλύσεις έδειξαν πως τα ποσοστά του οξειδίου του αργιλίου είναι αυξημένα στη συγκεκριμένη θέση δεν παρατηρείται καθολικός εμπλουτισμός σύμφωνα με τα διαγράμματα κανονικοποιήσεων παρά μόνο στο (δ). Αντίθετα το οξείδιο του ασβέστιο παρουσιάζει εμπλουτισμό σε σύγκριση με το Πευκάκι.



151









Εικόνα 52. Διαγράμματα κανονικοποίησης οξειδίων κύριων στοιχείων, των ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί, ως προς διάφορες παγκόσμιες συγκεντρώσεις αναφοράς.

4.3.2.2.2. ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ

4.3.2.2.2.1. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΝΟΝΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Η περιεκτικότητα, είναι εκφρασμένη σε μονάδες ppm (mg/kg), των ιχνοστοιχείων που μετρήθηκαν με τη μέθοδο XRF στα εξεταζόμενα δείγματα από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι παρουσιάζεται στο Πίνακα 27.

Από τα ιχνοστοιχεία που μετρήθηκαν, τις υψηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζουν το χρώμιο, το μαγγάνιο και το βάριο υποδεικνύοντας την επίδραση των υπερβασικών, όπως και στο Πευκάκι, και Μολασσικών σχηματισμών στην διαδικασία της ιζηματογένεσης. Αναλυτικά οι τιμές του χρωμίου μετρήθηκαν από 271 (δείγμα Pil-2) έως 4440 ppm (δείγμα Pil9) με μέση τιμή 1819±1315 ppm και ενδιάμεση τιμή 1170 ppm ενώ το βάριο με τιμές από 96 (δείγμα Pil6) έως 215 ppm (δείγμα Pil5) με μέση τιμή 150±37 ppm και ενδιάμεση τιμή 164 ppm. Με σειρά αφθονίας ακολουθούν τα ιχνοστοιχεία κοβάλτιο, βανάδιο, ψευδάργυρος, στρόντιο, ζιρκόνιο και ρουβίδιο. Οι μετρήσεις του κοβαλτίου κυμαίνονται από 48 (δείγμα Pil-2) έως 193 ppm (δείγμα Pilkόκκινο) με μέση τιμή 95±37 ppm και ενδιάμεση τιμή 83 ppm ενώ το βανάδιο μετρήθηκε με τιμές από 26 (δείγμα Pil-2) έως 125 ppm (δείγμα Pil7A) με μέση τιμή 87±25 ppm και ενδιάμεση τιμή 85 ppm.

Πίνακας 27 Περιεκτικότητα (ppm) ιχνοστοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων από τη

θέση/ορυχείο Πυλωροί														
Δείγμα	Ag	Ba	Be	Bi	Cd	Со	Cr	Cs	Cu	Ga	Ge	Hf	Li	Nb
O.A. (ppm)	0,05	1	0,1	0,1	0,1	0,1	1	0,05	0,2	0,1	0,1	0,1	1	0,1
Pil9	0,09	102	1,3	0,2	-	115	4440	3,2	27,7	13,3	0,2	1,8	17	9,4
Pil8	-	106	1,1	0,2	-	77	3340	3,2	19,6	10,4	0,4	1,6	13	3,7
Pil7B	0,07	176	1,6	0,2	0,3	153	2910	3,9	22,5	14,1	0,6	1,9	17	5,2
Pil7A	0,11	120	2,5	0,3	0,1	123	2990	6,2	22,7	14,7	0,6	2,6	16	10,9
Pil6	0,05	96	2,0	0,2	-	78	1270	4,5	17,1	11,5	0,4	2,1	12	3,2
Pil5	-	215	2,0	0,3	0,1	79	838	5,5	19,1	16,2	0,4	2,1	30	1,5
Pil4	0,11	158	1,8	0,2	-	75	803	4,9	17,5	14,4	0,2	2,1	24	10,4
Pil3	0,07	118	1,7	0,2	0,1	61	828	4,4	12,8	13,0	0,2	1,9	16	4,7
Pil2	0,12	164	2,1	0,3	0,3	68	980	5,6	31,5	14,5	0,8	2,1	17	9,6
Pil1	0,09	175	2,1	0,3	0,1	84	1170	6,0	32,6	16,3	0,5	2,0	19	5,6
PilOA	-	167	2,1	0,3	0,2	83	1260	5,4	24,6	14,8	0,4	2,0	18	0,8
PilOB	-	207	1,6	0,2	0,3	86	1140	4,1	27,1	11,0	0,4	1,6	20	1,9
Pil-1	0,08	172	1,3	0,2	0,2	78	836	3,6	29,0	9,5	0,6	1,3	17	6,0
Pil-2	-	166	0,4	-	-	48	271	1,1	11,6	2,5	-	0,4	8	2,3
Pil-3	0,10	166	1,3	0,2	0,1	86	905	3,6	32,5	11,4	0,6	1,5	16	7,2
Pil кóккıvo	0,10	112	1,4	0,2	0,1	193	4210	3,6	28,7	13,1	0,4	1,9	17	10,1
Pil πράσινο	0,06	123	2,6	0,3	-	131	2730	6,5	24,5	14,9	0,7	2,6	17	4,9
Ελάχιστο	0,5	96	0,4	0,2	0,1	48	271	1,1	11,6	2,5	0,2	0,4	8	0,8
Μέγιστο	0,12	215	2,6	0,3	0,3	193	4440	6,5	32,6	16,3	0,8	2,6	30	10,9
Μέση τιμή	0,09	150	1,7	0,2	0,2	95	1819	4,4	23,6	12,7	0,5	1,9	17	5,7
Τυπική απόκλιση	0,02	37	0,5	0,1	0,1	37	1315	1,4	6,6	3,3	0,2	0,5	5	3,3
Διάμεσος τιμή	0,09	164	1,7	0,2	0,1	83	1170	4,4	24,5	13,3	0,4	1,9	17	5,2
Ο.Α.: Όριο αν	νίγνευσ	της.												

Συνεχίζοντας στο ψευδάργυρο εντοπίστηκε με τιμές από 25,3 (δείγμα Pil-2) έως 103 ppm (δείγμα Pil9) με μέση τιμή 82,1±18,5 ppm και ενδιάμεση τιμή 86,1 ppm. Όσον αφορά το στρόντιο μετρήθηκε με τιμές που κυμαίνονται από 35,4 (δείγμα Pil6) έως 258 ppm (δείγμα Pil-2), με μέση τιμή 67,1±51,9 ppm και ενδιάμεση τιμή 48,8 ppm, ενώ το ζιρκόνιο με τιμές από 14 (δείγμα Pil-2) έως 92 ppm (δείγμα Pil3), με μέση τιμή 64±18 ppm και ενδιάμεση τιμή 64 ppm.

απο τη θεση/ορυχειο Πυλωροι.															
Δείγμα	Ni	Pb	Rb	Sc	Se	Sn	Sr	Tlc	Th	Tl	U	V	Y	Zn	Zr
O.A. (ppm)	0,5	0,5	0,2	0,1	0,1	1	0,2	0,1	0,1	0,05	0,1	2	0,1	0,5	1
Pil9	1410	13,8	50,4	31,3	0,7	2,0	53,6	0,7	9,4	0,3	1,2	99	10,4	103,0	61
Pil8	871	10,2	47,5	28,1	0,4	-	71,0	0,3	7,2	0,3	1,1	78	12,2	75,4	55
Pil7B	1000	16,4	60,1	29,5	0,4	-	48,8	0,2	8,7	0,5	1,2	124	11,7	86,1	63
Pil7A	1340	23,1	68,0	28,7	0,6	2,0	47,9	0,7	16,3	0,7	1,1	125	16,6	93,6	90
Pil6	1080	16,0	36,0	11,9	0,5	-	35,4	-	16,6	0,5	0,8	55	17,8	73,3	77
Pil5	1280	18,2	69,9	16,8	0,4	-	60,6	-	11,7	0,6	1,3	85	14,2	87,6	69
Pil4	1050	15,0	59,2	15,0	0,4	2,0	48,7	0,8	10,6	0,5	1,1	84	18,3	83,6	66
Pil3	898	13,1	46,9	11,9	0,5	1,0	40,7	0,4	10,0	0,5	0,9	74	16,3	78,5	64
Pil2	1100	17,0	69,2	14,9	0,6	2,0	47,3	0,7	13,2	0,6	1,1	86	16,9	86,1	72
Pil1	1260	19,5	92,1	19,0	0,6	1,0	47,9	0,2	15,3	0,7	1,1	95	18,8	101,0	73
PilOA	1360	17,9	86,0	19,4	0,8	-	51,8	0,1	10,5	0,6	1,1	90	15,8	91,2	72
PilOB	1170	13,1	69,6	17,6	0,5	-	103,0	-	8,0	0,5	1,0	69	14,8	73,7	55
Pil-1	1050	11,4	63,7	14,5	0,4	1,0	80,7	0,4	6,3	0,4	0,8	79	12,7	68,4	43
Pil-2	462	3,8	18,1	4,5	0,4	-	258,0	0,2	2,0	0,1	0,4	26	4,9	25,3	14
Pil-3	1190	11,3	54,4	16,9	0,5	1,0	56,7	0,5	5,8	0,4	0,8	84	11,9	69,6	50
Pil кóккivo	1470	17,0	56,9	31,1	0,8	2,0	46,4	0,7	9,9	0,3	1,2	107	9,4	101,0	64
Pil πράσινο	1400	26,8	72,4	26,6	0,8	-	41,4	0,1	17,1	0,7	1,1	118	17,2	98,2	92
Ελάχιστο	462	3,8	18,1	4,5	0,4	1,0	35,4	0,1	2,0	0,1	0,4	26	4,9	25,3	14
Μέγιστο	1470	26,8	92,1	31,3	0,8	2,0	258,0	0,8	17,1	0,7	1,3	125	18,8	103,0	92
Μέση τιμή	1141	15,5	60,0	19,9	0,5	1,6	67,1	0,4	10,5	0,5	1,0	87	14,1	82,1	64
Τυπική απόκλιση	251	5,2	17,7	7,9	0,2	0,5	51,9	0,3	4,2	0,2	0,2	25	3,7	18,5	18
Διάμεσος τιμή	1170	16,0	60,1	17,6	0,5	2,0	48,8	0,4	10,0	0,5	1,1	85,0	14,8	86,1	64

Συνέχεια Πιν.27. Περιεκτικότητα (ppm) ιχνοστοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί.

Επίσης το ρουβίδιο μετρήθηκε μεταξύ των τιμών 18,1 (δείγμα Pil-2) και 92,1 ppm (δείγμα Pil1), με μέση τιμή 60±17,7 ppm και ενδιάμεση τιμή 60,1 ppm. Στη συνέχεια ακολουθούν σε μικρότερα ποσοστά συγκέντρωσης τα ιχνοστοιχεία όπως το γάλλιο, το νιόβιο, το καίσιο, το χάφνιο, ο κασσίτερος και το βηρύλλιο. Πιο αναλυτικά το γάλλιο μετρήθηκε με τιμές από 2,5 (δείγμα Pil-2) έως 16,3 ppm (δείγμα Pil1) με μέση τιμή 12,7±3,3 ppm και ενδιάμεση τιμή 13,3 ppm. Το νιόβιο παρουσιάζει τιμές από 0,8 (δείγμα Pil0A) έως 10,9 ppm (δείγμα Pil7A) με μέση τιμή 5,7±3,3 ppm και ενδιάμεση τιμή 5,2 ppm, ενώ καίσιο από 1,1 (δείγμα Pil-2) έως 6,5 ppm (δείγμα Pilπράσινο) με μέση τιμή 4,4±1,4 ppm και ενδιάμεση τιμή 4,4ppm. Ακολουθεί το χάφνιο με τιμές που

κυμαίνονται από 0,4 (δείγμα Pil-2) έως 2,6 ppm (δείγμα Pilπράσινο) με μέση τιμή1,9±0,5ppm και ενδιάμεση τιμή 1,9 ppm και ο κασσίτερος με τιμές μεταξύ 1 και 2 ppm, μέση τιμή 1,6±0,5ppm και ενδιάμεση τιμή 2ppm. Τέλος ακολουθεί το βηρύλλιο με τιμές από 0,4 (δείγμα Pil-2) έως 2,6 ppm (δείγμα Pil πράσινο) με μέση τιμή 1,7±0,5 ppm και ενδιάμεση τιμή 1,7 ppm. Τα ιχνοστοιχεία που ακολουθούν παρουσιάζουν τιμές συγκέντρωσης \leq 1ppm όπως ο άργυρος με 0,1 ppm, το βισμούθιο και το κάδμιο με 0,2 ppm, το ταντάλιο με 0,4 ppm, το γερμάνιο, θάλλιο και το σελήνιο με 0,5 ppm και το ουράνιο με 1 ppm.

Από τη κατανομή αυτών των στοιχείων στα δείγματα της θέσης Πυλωροί μπορεί να διακριθεί η σύνδεση συγκεκριμένων ιχνοστοιχείων με τα μητρικά πετρώματα και τα συ σχετιζόμενα ορυκτά. Ιχνοστοιχεία όπως το χρώμιο, το νικέλιο, το κοβάλτιο και το μαγγάνιο έχουν γεωγενή τρόπο σύνδεσης μεταξύ τους λόγω των υπερβασικών πετρωμάτων. Για παράδειγμα, τα δείγματα Pilκόκκινο και Pil9 έχουν παρόμοια ορυκτολογική σύσταση κι έτσι αντίστοιχα οι τιμές τους σε κοβάλτιο και χρώμιο είναι παρόμοιες. Η ορυκτολογική σύσταση και των δυο περιέχει αυξημένα ποσοστά σμεκτίτη και σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών, γεγονός που ευνοεί την αυξημένη συγκέντρωση των σχετικών ιχνοστοιχείων.

Διαφορά, από τη θέση Πευκάκι και Χαραμή παρατηρείται στο βάριο, το οποίο εμφανίζεται με μεγαλύτερα ποσοστά στη θέση Πυλωροί. Αντίστοιχα το οξείδιο του καλίου, αν και διατηρείται σε μικρά ποσοστά και στις τρεις θέσεις, παρουσιάζει ελαφρώς πιο αυξημένες τιμές στη θέση Πυλωροί παρά στο Πευκάκι. Το βάριο σχετίζεται θετικά με το κάλιο (Εικ. 51), καθώς λόγο παρόμοιας ιοντικής ακτίνας, συχνά το αντικαθιστά στη χημική σύσταση των ορυκτών (Wedepohl, 1972). Ένας ακόμη μηχανισμός της συγκέντρωσης βαρίου σε ιζήματα, είναι η προσρόφησή του από αργιλικά ορυκτά και οξείδια/υδροξείδια σιδήρου. Οι σμεκτίτες και τα οξείδια/ υδροξείδια σιδήρου. Οι σμεκτίτες και τα οξείδια/ υδροξείδια σιδήρου μπορούν να λειτουργήσουν ως παγίδες για τη δέσμευση βαρίου. Σύμφωνα με τους Turekian and Wedepohl (1961), το βάριο εντοπίζεται με υψηλές τιμές συγκέντρωσης σε συηνίτες (1600 ppm) και γρανιτικά πετρώματα (420-840 ppm), σε βασάλτες με τιμές ~330 ppm, ενώ με χαμηλότερες τιμές <200 ppm σε υπερβασικά πετρώματα.

Γεωχημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα υπερβασικά πετρώματα της περιοχής (Τζάμος, 2016) έδειξαν τη παρουσία βαρίου. Λόγω των αυξημένων τιμών καλίου στη θέση Πυλωροί, σε σύγκριση με τις άλλες δύο θέσεις εξαιτίας της γειτνίασης της με τα ιζήματα της Μολάσσας και λόγω της αντικατάστασης του καλίου από το βάριο λόγω παρόμοιας ιοντικής ακτίνας, έχουν προκύψει και οι αυξημένες τιμές βαρίου στη θέση Πυλωροί σε σχέση με τις άλλες θέσεις/ορυχεία.



Εικόνα 53 Γραμμική συσχέτιση Βα-Κ

Στα παρακάτω διαγράμματα της Εικόνας 54, προβάλλονται οι κανονικοποημένες συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων ως προς α) τη μέση σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού (Rudnick και Gao, 2003), β) τη μέση σύσταση του σχιστοπηλού (Turekian and Wedepohl, 1961), γ) τη μέση σύσταση του ψαμμίτη (Turekian and Wedepohl, 1961) και δ) τη μέση σύσταση των αργίλων βαθιάς θάλασσας (Turekian and Wedepohl, 1961).

Στο διάγραμμα (α) (Εικ. 54) το νικέλιο, το χρώμιο και το κοβάλτιο εμφανίζουν εμπλουτισμό από 2 έως 60 φορές. συνεχίζουν να εμφανίζουν τις υψηλότερες τιμές, ενώ από 2 έως 10 φορές εμπλουτισμό παρουσιάζουν το σελήνιο, ο άργυρος (12 δείγματα), ο χαλκός (5 δείγματα), ο ψευδάργυρος (16 δείγματα), το βηρύλλιο (5 δείγματα), το βισμούθιο (16 δείγματα), το καίσιο (6 δείγματα), το λίθιο (2 δείγματα), το σκάνδιο (14 δείγματα), το θόριο (8 δείγματα) και το βανάδιο (5 δείγματα).

Στο διάγραμμα (β) (Εικ. 54) τα τρία κυρίαρχα ιχνοστοιχεία είναι εμπλουτισμένα από 2 έως 60 φορές. Ενώ μικρό εμπλουτισμό παρουσιάζει ο άργυρος (9 δείγματα), το κάδμιο (3 δείγματα), ο μόλυβδος (2 δείγματα), ο ψευδάργυρος (3 δείγματα), το καίσιο (6 δείγματα), το σκάνδιο (14 δείγματα), το σελήνιο (7 δείγματα) και το θόριο (5 δείγματα)

Στο διάγραμμα (γ) (Εικ. 54) η κατανομή του εμπλουτισμού είναι εμφανώς διαφορετική. Βέβαια το νικέλιο, το κοβάλτιο και το χρώμιο συνεχίζουν να παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές εμπλουτισμού από 8 έως 1000 φορές. Ενώ από 2 έως 100 φορές εμφανίζουν εμπλουτισμό ο ψευδάργυρος, το βάριο, το καίσιο, το σκάνδιο, το σελήνιο, το στρόντιο, το ταντάλιο, το θόριο το βανάδιο. Ωστόσο μετά ακολουθούν ο άργυρος (12 δείγματα), ο μόλυβδος (16 δείγματα), το γάλλιο (11 δείγματα), το γερμάνιο (1 δείγμα), το λίθιο (14 δείγματα), το ρουβίδιο (9 δείγματα), το ουράνιο (16 δείγματα), και ο κασσίτερος (9 δείγματα).

Τέλος στο διάγραμμα (δ) (Εικ.54), τα στοιχεία που παρουσιάζουν εμπλουτισμό είναι και πάλι το νικέλιο, το χρώμιο, το κοβάλτιο, το σκάνδιο, το σελήνιο και το ταντάλιο.









Εικόνα 54 Διαγράμματα κανονικοποίησης ιχνοστοιχείων, των ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί, ως προς διάφορες παγκόσμιες συγκεντρώσεις αναφοράς.

4.3.2.2.3. $\Sigma\Pi$ ANIE Σ FAIE Σ

4.3.2.2.3.1. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΝΟΝΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

Στο Πίνακα 28 παρουσιάζονται οι τιμές των σπανίων γαιών των ολικών δειγμάτων από τη θέση Πυλωροί και ακολουθούν τα διαγράμματα κανονικοποίησης.

Στα διαγράμματα (α και β) της Εικόνας 55, παρουσιάζεται η κανονικοποίηση των τιμών με τις τιμές του χονδρίτη από τους McDonough and Sun (1995) και χονδρίτη από τον Boyton (1984). Τα δείγματα παρουσιάζουν εμπλουτισμό στις ελαφριές σπάνιες γαίες σε σύγκριση με της βαριές και στα δυο διαγράμματα, όπως παρατηρήθηκε και στη θέση Πευκάκι.

Στη συνέχεια προβάλλονται τα οι κανονικοποιήσεις σύμφωνα γ) τη μέση σύσταση των παγκόσμιων ιζημάτων (Kabata and Pendias, 1995), δ) και ε) τη μέση σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού (Taylor and McLennan, 1985), (Rudnick and Gao, 2003), στ) τη μέση σύσταση του σχιστοπηλού της Β. Αμερικής (Gromet et al., 1984), ζ) τη μέση σύσταση του σχιστοπηλού (Turekian and Wedepohl, 1961), η) τη μέση σύσταση του Αυστραλιανού μετά Αρχαϊκού σχιστοπηλού (Taylor and McLennan, 1985), θ) του ψαμμίτη (Turekian and Wedepohl 1961) και ι) των αργίλων βαθιάς θάλασσας (Taylor and McLennan, 1985) (Εικ.55). Σε όλα τα διαγράμματα παρατηρείται η τάση τα δείγματα να είναι πτωχευμένα σε σπάνιες γαίες. Εξαίρεση αποτελούν τα διαγράμματα (γ, δ, ε) και (στ) όπου παρατηρείται, σε μερικά δείγματα εμπλουτισμός στις ελαφριές και μεσαίες σπάνιες γαίες.

Πίνακας	Πίνακας 28 Περιεκτικότητα (ppm) των εξεταζόμενων δειγμάτων σε σπάνιες γαίες από													
τη θέση/	ορυχε	ίο Πυί	λωροί	•										
Δείγμα	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb
O.A. (ppm)	0,1	0,1	0,1	0,05	0,1	0,1	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Pil9	41,7	1,9	1,2	0,6	2,5	0,4	19,9	0,2	14,2	4,2	3.0	0,4	0,2	1,2
Pil8	35,8	2,3	1,4	0,6	2,6	0,4	20,0	0,2	14,6	4,3	3,1	0,4	0,2	1,3
Pil7B	55,1	2,5	1,5	0,7	3,1	0,4	24,8	0,2	17,3	5,1	3,8	0,5	0,2	1,5
Pil7A	66,3	3,4	2,0	1,0	4,2	0,6	33,6	0,3	24,8	7,1	5,4	0,6	0,3	1,8
Pil6	47,4	2,8	1,6	0,7	3,4	0,5	25,1	0,2	18,1	5,2	4,3	0,5	0,2	1,4
Pil5	50,1	3,0	1,7	0,9	3,9	0,6	28,6	0,2	21,8	6,1	4,8	0,5	0,2	1,6
Pil4	49,1	3,4	1,8	1,0	4,5	0,6	30,6	0,2	23,7	6,6	5,9	0,6	0,2	1,7
Pil3	44,6	2,9	1,6	0,8	3,2	0,5	26,0	0,2	19,1	5,4	3,9	0,5	0,2	1,5
Pil2	52,8	3,1	1,8	0,9	3,7	0,6	29,8	0,2	22,0	6,1	4,8	0,5	0,2	1,6
Pil1	61,6	3,5	2,0	1,0	4,4	0,7	32,1	0,3	24,3	6,9	4,9	0,6	0,3	1,8
PilOA	59,1	3,4	1,8	1,0	4,2	0,6	29,4	0,2	24,2	7,0	5,2	0,6	0,2	1,7
PilOB	42,8	2,8	1,6	0,8	3,3	0,5	23,5	0,2	18,1	4,9	3,9	0,5	0,2	1,5
Pil-1	36,7	2,3	1,3	0,6	2,8	0,4	20,7	0,2	15,6	4,2	3,3	0,4	0,2	1,2
Pil-2	12,8	0,8	0,5	0,2	1,0	0,1	7,0		5,5	1,5	1,1	0,1		0,5
Pil-3	40,4	2,4	1,3	0,7	3,0	0,4	20,8	0,2	16,3	4,5	3,2	0,5	0,2	1,2
Pil кóккivo	54,7	2,1	1,2	0,6	2,6	0,4	19,1	0,2	16,1	4,5	3,0	0,4	0,2	1,3
Pil πράσινο	72,3	3,5	1,8	1,1	4,6	0,6	39,6	0,3	28,7	8,5	5,5	0,6	0,3	1,8
Ελάχιστο	12,8	0,8	0,5	0,2	1,0	0,1	7,0	0,2	5,5	1,5	1,1	0,1	0,2	0,5
Μέγιστο	72,3	3,5	2,0	1,1	4,6	0,7	39,6	0,3	28,7	8,5	5,9	0,6	0,3	1,8
Μέση τιμή	48,4	2,7	1,5	0,8	3,4	0,5	25,3	0,2	19,1	5,4	4,1	0,5	0,2	1,4
Τυπική απόκλιση	13,7	0,7	0,4	0,2	0,9	0,1	7,4	0,0	5,5	1,6	1,2	0,1	0,0	0,3
Διάμεσος τιμή	49,1	2,8	1,6	0,8	3,3	0,5	25,1	0,2	18,1	5,2	3,9	0,5	0,2	1,5
Ο.Α.: Όριο	ανίχνε	υσης.												



















Εικόνα 55. Διαγράμματα κανονικοποίησης σπάνιων, των ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί, ως προς τη μέση τιμή του χονδρίτη και τις διάφορες παγκόσμιες συγκεντρώσεις αναφοράς.
4.3.2.3. XAPAMH

4.3.2.3.1. KYPIA Σ TOIXEIA

Στο Πίνακα 29 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των κύριων οξειδίων των δειγμάτων από τα διάφορα στρώματα ιζημάτων στη θέση/ορυχείο Χαραμή.

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 29, το SiO₂, το MgO, το Fe₂O_{3t} και το Al₂O₃ είναι κατά σειρά αφθονίας τα οξείδια με την υψηλότερη συγκέντρωση στα εξεταζόμενα δείγματα. Συγκεκριμένα, οι τιμές του SiO₂ κυμαίνονται μεταξύ 38,88 (δείγμα Har20) και 57,30% κ.β. (δείγμα Har2), με μέση τιμή 52,53±3,47% κ.β. και ενδιάμεση τιμή 53,65% κ.β. Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των δειγμάτων της θέσης Χαραμή (Πιν. 14) το SiO₂ σχετίζεται θετικά με την παρουσία του παλυγκορσκίτη. Εμφανίζει χαμηλές τιμές στα δείγματα Har81A και 81B τα οποία αφορούν τους δύο ρεγκόλιθους με αυξημένα ποσοστά των ορυκτών του σερπεντίνη, του σμεκτίτη και χρωμίτη (Πιν. 14) και αυξημένες τιμές όσο τα δείγματα είναι απαλλαγμένα από αυτές τις ορυκτολογικές φάσεις και πλούσια σε παλυγκορσκίτη.

Ομοίως με τη θέση Πευκάκι, το φαινόμενο αυτό υποδεικνύει το καθοριστικό ρόλο του SiO₂ στο σχηματισμό του παλυγκορσκίτη. Συνεχίζοντας με το MgO, μετρήθηκε με τιμές από 10,16 (δείγμα Har1) έως 24,04 ppm (δείγμα Har81B), με μέση τιμή 15,21±3,9% κ.β. και διάμεση τιμή 13,72% κ.β. Η συγκέντρωση του MgO, επαναλαμβάνει την ομοιότητα με τη θέση Πευκάκι, δηλαδή σχετίζεται με τη παρουσία σερπεντίνη αλλά και του χρωμίτη (Πιν. 14). Το Fe₂O_{3t} παρουσιάζει τιμές από 8,86 (δείγμα Har3) έως 17,44 % κ.β. (δείγμα Har22,23), με μέση τιμή 12,44±2,34 % κ.β. και ενδιάμεση τιμή 12,71% κ.β. Οι τιμές του Fe₂O_{3t} επηρεάζονται θετικά από την αύξηση του ποσοστού του σμεκτίτη και κατά δεύτερο λόγο του σερπεντίνη.

Όσον αφορά το Al₂O₃ παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές σε σχέση με τα άλλα οξείδια με τιμές από 0,55 (δείγμα Har81A) έως 5,88% κ.β. (δείγμα Har7) με μέση τιμή 2,89±1,42% κ.β. και ενδιάμεση τιμή 2,8% κ.β. οι συγκεντρώσεις του Al₂O₃ σχετίζονται πρωτίστως με τη παρουσία σμεκτίτη αλλά και με τα μικτά δείγματα. Τα υπόλοιπα οξείδια μετρήθηκαν σε χαμηλότερες τιμές με το CaO να κυμαίνεται από 0,13 (δείγμα Har8) έως 3,18% κ.β. (δείγμα Har25) με μέση τιμή 0,51±0,05 % κ.β. και ενδιάμεση τιμή 0,31% κ.β. Τα υπόλοιπα οξείδια των κύριων στοιχείων (TiO₂, MnO, Na₂O και K₂O) μετρήθηκαν σε πολύ μικρές ποσότητες, λιγότερο από 0,20% κ.β. κατά μέση τιμή. Τέλος η απώλεια πύρωσης παρουσιάζει υψηλές τιμές στα πλούσια σε παλυγκορσκίτη δείγματα και χαμηλές στα πλούσια με σερπεντίνη.

Πίνακας	Πίνακας 29. Χημική ανάλυση (% κ.β.) κύριων στοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Χαραμή.										
οειγματων	απο τη	θεση/0	ορυχειο	Χαραμ	ւղ.	1.	<i>a</i> a	11 0	TT O	T 0-1	51
Δείγμα	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3t}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI	Σύνολο
HAR 1	54,77	0,23	5,59	14,73	0,13	10,16	0,73	0,13	0,35	13,16	99,98
HAR 2	57,30	0,13	2,82	9,39	0,12	13,53	0,46	0,05	0,13	16,05	100,00
HAR 3	55,91	0,13	2,82	8,86	0,14	13,31	0,15	0,04	0,12	18,50	99,99
HAR 4	55,11	0,15	3,76	9,97	0,14	12,75	0,32	0,04	0,18	17,57	100,00
HAR 5	54,62	0,23	5,21	11,39	0,15	12,07	0,67	0,16	0,33	15,14	99,99
HAR 6	53,63	0,18	5,50	14,03	0,20	12,44	1,29	0,22	0,28	12,23	99,99
HAR 7	54,43	0,18	5,88	13,38	0,13	11,89	1,72	0,23	0,29	11,86	99,99
HAR 8	54,96	0,12	2,36	9,25	0,04	14,54	0,13	0,03	0,06	18,51	99,99
HAR 9	55,05	0,15	2,93	11,17	0,03	12,80	0,15	0,04	0,08	17,59	100,00
HAR 10	53,67	0,13	2,93	13,98	0,02	11,51	0,20	0,04	0,08	17,43	100,00
HAR 11	50,53	0,18	4,01	10,32	0,03	13,10	0,20	0,16	0,16	21,31	99,99
HAR 12	55,14	0,12	2,78	9,71	0,03	14,52	0,15	0,11	0,08	17,36	100,00
HAR 13	53,83	0,15	3,42	12,94	0,03	12,24	0,18	0,08	0,13	17,00	100,00
HAR 14	52,89	0,12	2,59	14,58	0,22	13,60	0,24	0,07	0,13	15,56	100,00
HAR 15	48,98	0,05	1,64	12,78	0,23	21,89	0,45	0,07	0,10	13,81	100,00
HAR 16	52,32	0,17	3,78	12,64	0,19	13,85	0,27	0,11	0,18	16,50	100,00
HAR 17	52,66	0,12	2,57	12,41	0,06	14,46	0,22	0,08	0,07	17,34	100,00
HAR 17A	50,59	0,02	1,04	12,90	0,12	22,22	0,53	0,07	0,02	12,49	100,00
HAR 18	53,79	0,12	3,25	11,07	0,16	14,72	0,27	0,07	0,10	16,45	99,99
HAR 19	53,71	0,12	3,27	14,17	0,13	13,86	0,35	0,07	0,11	14,20	99,99
HAR 20	38,88	0,07	1,59	10,62	0,04	17,74	0,28	0,07	0,04	30,67	100,00
HAR 21	51,59	0,05	1,38	15,16	0,51	17,24	0,50	0,07	0,02	13,47	100,00
HAR 22	51,16	0,12	2,27	17,44	0,28	12,67	0,36	0,07	0,05	15,58	100,00
HAR 23	52,70	0,12	2,59	17,44	0,29	12,02	0,38	0,07	0,05	14,34	100,00
HAR 24	54,57	0,08	1,61	9,26	0,13	19,07	0,32	0,05	0,02	14,88	100,00
HAR 25	50,00	0,07	2,17	11,71	0,18	20,89	3,18	0,07	0,04	11,70	100,00
HAR 81A	49,27	-	0,55	14,04	0,12	22,72	0,24	0,07	-	13,00	100,00
HAR 81B	48,69	-	0,72	13,08	0,13	24,04	0,29	0,07	-	12,97	100,00
Ελάχιστο	38,88	0,02	0,55	8,86	0,02	10,16	0,13	0,03	0,02	11,70	
Μέγιστο	57,30	0,23	5,88	17,44	0,51	24,04	3,18	0,23	0,35	30,67	
Μέση τιμή	52,53	0,13	2,89	12,44	0,14	15,21	0,51	0,09	0,12	15,95	
Τυπική		0.0-			0.10		0.50	0.0-	0.00		
απόκλιση	3,47	0,05	1,42	2,34	0,10	3,90	0,63	0,05	0,09	3,73	
Διαμεσος τιμή	53.65	0,12	2,80	12.71	0,13	13.72	0.31	0,07	0,10	15.57	
¹ LOI: Απώλε	ια πύρω	σης στο	υς 1050	°C/2,5h	•,••	,-=	, - -	•,•.	0,20	;-	

Στο Πίνακα 30 παρουσιάζονται οι συντελεστές των οξειδίων των κύριων στοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων της θέσης Χαραμή, όπως αυτοί υπολογίστηκαν με τη χρήση των βιβλιογραφικών τιμών (Rudnick & Gao, 2003) για τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού.

Πίνακας 30 Συντελεστές εμπλουτισμού των οξειδίων των κύριων στοιχείων των										
εξεταζόμενο	ων δειγμ	ιάτων απ	ό τη θέα	5η/ορυχεί	ίο Χαραι	μή ως πρ	ος τη μέ	ση σύστα	ιση του	
ηπειρωτικο		(Rudnie T:O	CK & Ga	o, 2003). Ee O	MnO	Ma	CaO	No O	K O	
Δειγμα	SIO ₂		Al_2O_3	$\mathbf{F}\mathbf{e}_2\mathbf{O}_{3t}$		MgO			$\mathbf{K}_{2}\mathbf{O}$	
HARI	0,82	0,36	0,36	2,92	1,34	4,10	0,20	0,04	0,12	
HAR 2	0,86	0,21	0,18	1,86	1,22	5,46	0,13	0,02	0,05	
HAR 3	0,84	0,21	0,18	1,76	1,36	5,37	0,04	0,01	0,04	
HAR 4	0,83	0,23	0,24	1,98	1,45	5,14	0,09	0,01	0,06	
HAR 5	0,82	0,36	0,34	2,26	1,51	4,87	0,19	0,05	0,12	
HAR 6	0,81	0,29	0,36	2,78	2,04	5,01	0,36	0,07	0,10	
HAR 7	0,82	0,29	0,38	2,66	1,28	4,79	0,48	0,07	0,10	
HAR 8	0,83	0,18	0,15	1,84	0,35	5,86	0,04	0,01	0,02	
HAR 9	0,83	0,23	0,19	2,22	0,29	5,16	0,04	0,01	0,03	
HAR 10	0,81	0,21	0,19	2,77	0,25	4,64	0,05	0,01	0,03	
HAR 11	0,76	0,29	0,26	2,05	0,29	5,28	0,05	0,05	0,06	
HAR 12	0,83	0,18	0,18	1,93	0,27	5,86	0,04	0,03	0,03	
HAR 13	0,81	0,23	0,22	2,57	0,32	4,93	0,05	0,02	0,05	
HAR 14	0,79	0,18	0,17	2,89	2,20	5,48	0,07	0,02	0,05	
HAR 15	0,74	0,08	0,11	2,54	2,34	8,83	0,12	0,02	0,03	
HAR 16	0,79	0,26	0,25	2,51	1,89	5,58	0,07	0,03	0,06	
HAR 17	0,79	0,18	0,17	2,46	0,58	5,83	0,06	0,02	0,03	
HAR 17A	0,76	0,03	0,07	2,56	1,19	8,96	0,15	0,02	0,01	
HAR 18	0,81	0,18	0,21	2,20	1,61	5,94	0,07	0,02	0,03	
HAR 19	0,81	0,18	0,21	2,81	1,32	5,59	0,10	0,02	0,04	
HAR 20	0,58	0,10	0,10	2,11	0,44	7,15	0,08	0,02	0,01	
HAR 21	0,77	0,08	0,09	3,01	5,13	6,95	0,14	0,02	0,01	
HAR 22	0,77	0,18	0,15	3,46	2,76	5,11	0,10	0,02	0,02	
HAR 23	0,79	0,18	0,17	3,46	2,91	4,85	0,11	0,02	0,02	
HAR 24	0,82	0,13	0,10	1,84	1,26	7,69	0,09	0,02	0,01	
HAR 25	0,75	0,10	0,14	2,32	1,79	8,42	0,88	0,02	0,01	
HAR 81A	0,74	0,00	0,04	2,79	1,16	9,16	0,07	0,02	0,00	
HAR 81B	0,73	0,00	0,05	2,60	1,34	9,69	0,08	0,02	0,00	
Ελάχιστο	0,58	0,00	0,04	1,76	0,25	4,10	0,04	0,01	0,00	
Μέγιστο	0,86	0,36	0,38	3,46	5,13	9,69	0,88	0,07	0,12	
Μέση τιμή	0,79	0,18	0,19	2,47	1,42	6,13	0,14	0,03	0,04	

Από το Πίνακα 30 προκύπτει ότι τα δείγματα από τη θέση Χαραμή εμφανίζουν ισχυρό εμπλουτισμό ως προς το MgO με μέση τιμή 6,13, ενώ ακολουθούν ο Fe₂O_{3t} με μέση τιμή 2,47 και το MnO με αντίστοιχη τιμή 1,42. Πιο αναλυτικά οι τιμές των συντελεστών για το MgO κυμαίνονται από 4,10 (δείγμα Har1) έως 9,69 (δείγμα Har81B). Αντίστοιχα οι τιμές για το Fe₂O_{3t} κυμαίνονται από 1,76 (δείγμα Har3) έως 3,46 (δείγμα Har22,23) ενώ για το MnO οι τιμές των συντελεστών εμπλουτισμού κυμαίνονται από 0,25 (δείγμα Har10) έως 5,13 (δείγμα Har21). Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών αναλύσεων για τα δείγματα από τη θέση Χαραμή (Πιν. 14) παρατηρείται πως οι αυξημένες τιμές των συντελεστών του MgO ορίζονται από αντίστοιχα αυξημένα ποσοστά του σερπεντίνη και ορυκτών που προέρχονται από τα υπερβασικά πετρώματα όπως ο χρωμίτης (Πιν.14) και δευτερευόντως από τη παρουσία του σμεκτίτη και παλυγκορσκίτη καθώς δεν παρατηρείται κάποιος διαχωρισμός μεταξύ τους ως προς τους συντελεστές. Οι συντελεστές εμπλουτισμού για το Fe₂O_{3t} φαίνεται να καθορίζονται από την παρουσία σερπεντίνη και σμεκτίτη και λιγότερο από το παλυγκορσκίτη. Το MnO παρουσιάζει ίδια συμπεριφορά με το Fe₂O_{3t}. Ο εμπλουτισμός των δειγμάτων σε MgO, Fe₂O_{3t} και MnO υποδηλώνουν την στενή σχέση των ιζημάτων με τα οφιολιθικά-υπερβασικά πετρώματα του υποβάθρου.

Συνεχίζοντας, τα SiO₂, και του Al₂O₃ εμφανίζονται ελαφρώς εμπλουτισμένα. Συγκεκριμένα η μέση τιμή του συντελεστή εμπλουτισμού για το SiO₂ είναι 0,0.79 ενώ για το Al₂O₃ 0,19. Οι τιμές του SiO₂ κυμαίνονται από 0,58 (δείγμα Har 20) έως 0,86 (δείγμα Har 2), ενώ για το Al₂O₃ από 0,04 (δείγμα Har81A) έως 0,38 (δείγμα Har 7). Τέλος όσον αφορά τα υπόλοιπα οξείδια των κύριων στοιχείων του TiO₂, CaO, Na₂O και K₂O εμφανίζονται πτωχευμένα ή ελαφρώς εμπλουτισμένα με μέσες τιμές 0,18, 0,14, 0,03 και 0,04 αντίστοιχα

4.3.2.3.1.1. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ ΚΥΡΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ

Στη συνέχεια ακολουθούν διαγράμματα για τη παρατήρηση των μεταβολών και τη μεταξύ τους σχέση των κύριων οξειδίων. Στο διάγραμμα 11 προβάλλεται η μεταβολή των οξειδίων του μαγνησίου, τρισθενούς σιδήρου και αργιλίου ως προς το διοξείδιο του πυριτίου. Όπως και στη θέση Πευκάκι παρατηρείται παρόμοια συσχέτιση μεταξύ των τεσσάρων βασικών κύριων στοιχείων. Το μαγνήσιο, καθώς αναμενόταν παρουσιάζει αρνητική συσχέτιση ως προς το οξείδιο του πυριτίου. Παράδειγμα είναι τα δείγματα Har 81A,B, 17A, 15 και 25 τα οποία ορυκτολογικά χαρακτηρίζονται από υψηλά ποσοστά σερπεντίνη (από 44 έως >98% κ.β.). Γενικά δείγματα με μεγαλύτερο

ποσοστό παλυγκορσκίτη παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές πυριτίου ενώ τα μικτά δείγματα ή τα πλούσια σε σμεκτίτη εμφανίζουν ελαφρώς μικρότερες τιμές. Ωστόσο αυτό δεν αποτελεί κανόνα καθώς υπάρχουν δείγματα που δεν ακολουθούν αυτή τη τάση όπως το δείγμα Har 17. Αντίστοιχα με το μαγνήσιο συμπεριφέρεται και το οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου. Δείχνει αρνητική συσχέτιση με το πυρίτιο αν και με μικρότερη κλίση στη γραμμή τάσης του. Η παρόμοια συμπεριφορά αυτών των δυο κύριων στοιχείων οφείλεται στο γεγονός ότι σχετίζονται έντονα με την αποσάθρωση των υπερβασικών πετρωμάτων, δηλαδή τον σερπεντίνη και κατ' επέκταση τον σμεκτίτη. Αντίθετα το οξείδιο του αργιλίου παρουσιάζει θετική συσχέτιση με το πυρίτιο. Δεν παρατηρείται κάποιος σαφής διαχωρισμός στη κατανομή του, ωστόσο γενικά θα μπορούσε να σημειωθεί ότι επικρατεί η τάση τα δείγματα με παλυγκορσκίτη να εμφανίζουν αυξημένες τιμές και στα δυο οξείδια σε αντίθεση με τα σερπεντινικά δείγματα που εμφανίζουν τις πιο χαμηλές τιμές.



Διάγραμμα 11. Μεταβολή των οξειδίων του μαγνησίου, του τρισθενούς σιδήρου και του αργιλίου ως προς το διοξείδιο του πυριτίου των ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Χαραμή

Στο διάγραμμα 12 παρατίθεται η σχέση μεταξύ του τρισθενούς σιδήρου και του αργιλίου. Δεν παρατηρείται κάποια τάση αύξησης ή μείωσης του σιδήρου με την αύξηση του αργιλίου. Ωστόσο μπορεί να γίνει διαχωρισμός των δειγμάτων ανάλογα με την ορυκτολογική τους σύσταση. Αρχικά με κόκκινο χρώμα σημειώνονται τα πλούσια σε σερπεντίνη δείγματα τα οποία καταλαμβάνουν την περιοχή με τα χαμηλότερα ποσοστά αργιλίου ενώ ο σίδηρος κυμαίνεται από 5 έως 15%. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα Har25, που ενώ περιέχει 44% σερπεντίνη, περιέχει επιπλέον 56% σμεκτίτη έτσι μετατοπίζεται πιο δεξιά στο διάγραμμα. Όσον αφορά τα δείγματα με σμεκτίτη, υπάρχει ανομοιομορφία μεταξύ των ομαδοποιήσεων. Σημειώνονται με πράσινο και σχηματίζουν δύο ομάδες, η πρώτη στις μεσαίες προς χαμηλές τιμές του αργιλίου και η άλλη στις υψηλότερες τιμές. Αντίθετα τα δείγματα παλυγκορσκίτη, σημειώνονται με μπλε χρώμα, καταλαμβάνουν τη περιοχή με της μεσαίες και υψηλές τιμές οξειδίου του σιδήρου. Διακρίνεται μια μικρή περιοχή μεταξύ των ορίων του παλυγκορσκίτη, με κίτρινο όπου πρόκειται για τα μικτά δείγματα. Σε σύγκριση με τη θέση Πευκάκι, εκεί δεν υπήρχε σαφής διαχωρισμός των δειγμάτων ανάλογα της επικρατούσας αργιλικής φάσης όπως παρατηρείται εδώ.



Διάγραμμα 12. Μεταβολή του οξειδίου του τρισθενούς σιδήρου ως προς το διοξείδιο του αργιλίου των ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Χαραμή.

Στο διάγραμμα 13 παρατηρείται η αρνητική συσχέτιση του οξειδίου μαγνησίου με το αργίλιο. Ξεχωρίζουν εύκολα τα δείγματα με τον σερπεντίνη και το κόκκινο χρώμα, όπως και τρία δείγματα με σμεκτίτη και πράσινο χρώμα. Ωστόσο στην ενδιάμεση περιοχή δεν μπορεί να γίνει κάποιος διαχωρισμός των δειγμάτων όπως και στη θέση Πευκάκι. Αντίθετα στη συσχέτιση μεταξύ του οξειδίου του μαγνησίου και του τρισθενούς σιδήρου διάγραμμα 14, διακρίνονται πιο εύκολα οι επιμέρους ομάδες. Ξεχωρίζουν από τα υπόλοιπα δείγματα, με κόκκινο όσα περιέχουν αυξημένο ποσοστό σερπεντίνη. Τα δείγματα με σμεκτίτη, πράσινο χρώμα, καταλαμβάνουν την περιοχή των υψηλών τιμών σιδήρου ενώ αντίθετα τα δείγματα με παλυγκορσκίτη, μπλε, τοποθετούνται στην άλλη άκρη από τη γραμμή τάσης. Τα μικτά δείγματα, με κίτρινο, τοποθετούνται ανάμεσα από τις ομάδες των κύριων αργιλικών ορυκτών. Ωστόσο υπάρχουν κάποια μεμονωμένα δείγματα παλυγκορσκίτη που πλησιάζουν τη περιοχή με τις υψηλές τιμές σιδήρου. Στη θέση Πευκάκι υπήρχε ομαδοποίηση των δειγμάτων κυρίως αυτών με σερπεντίνη και αυτών με παλυγκορσκίτη, ωστόσο η ομαδοποίηση για τον σμεκτίτη δεν ήταν τόσο σαφής.



Διάγραμμα 13. Μεταβολή του οξειδίου του μαγνησίου ως προς το διοξείδιο του αργιλίου των ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Χαραμή.

Τέλος, στο διάγραμμα 15 προβάλλεται ο συσχετισμός μεταξύ του καλίου και του αργιλίου. Σε αντίθεση με τα θέση Πευκάκι, δεν υπάρχει διαχωρισμός μεταξύ των δειγμάτων εκτός από τα δείγματα με σερπεντίνη και τρία δείγματα με σμεκτίτη. Ωστόσο παρατηρείται, όπως και στη θέση Πευκάκι, η θετική συσχέτιση του οξειδίου του καλίου με το αργίλιο. Η εξαλλοίωση υπερβασικών πετρωμάτων οδηγεί στην προσφορά καλίου και την απορρόφηση του από τα παραγόμενα αργιλικά ορυκτά, όπως ο σμεκτίτης ή/και από μαρμαρυγίες αν αυτοί υπάρχουν στο σύστημα.



Διάγραμμα 14. Μεταβολή του οξειδίου του μαγνησίου ως προς το διοξείδιο του τρισθενούς σιδήρου των ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Χαραμή.



Διάγραμμα 15. Μεταβολή του οξειδίου καλίου ως προς το διοξείδιο του αργιλίου των ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Χαραμή.

4.3.2.3.1.2. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΝΟΝΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΥΡΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ

Παρακάτω παρουσιάζονται οι κανονικοποιήσεις των κύριων οξειδίων σύμφωνα με α) τη μέση σύσταση ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού (Taylor and McLennan, 1985), β) τη μέση σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού (Rudnick and Gao, 2003), γ) τη μέση σύσταση του σχιστοπηλού βορείου Αμερικής (NASC: North American Shale Composite) (Gormet et al., 1984), δ) τη μέση σύσταση του ψαμμίτη (Turekian and Wedepohl, 1961), ε) τη μέση σύσταση του Αυστραλιανού μετά Αρχαϊκού σχιστοπηλού (PAAS: Post Archean Australian Shale) (Taylor and McLennan, 1985) στ) τη μέση σύσταση των αργίλων βαθιάς θάλασσας (Deep Sea Clay) (Turekian and Wedepohl, 1961) και ζ) τη μέση σύσταση σχιστοπηλού (Turekian and Wedepohl, 1961) (Εικ.56).















Εικόνα 56 Διαγράμματα κανονικοποίησης οξειδίων κύριων στοιχείων, των ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Χαραμή, ως προς διάφορες παγκόσμιες συγκεντρώσεις αναφοράς.

Στο σύνολο των διαγραμμάτων της Εικόνας 56 παρατηρείται εμπλουτισμός στα οξείδια σιδήρου και μαγνησίου, το οποίο οφείλεται στη συμβολή των υπερβασικών πετρωμάτων και τις εξαλλοιώσεις αυτών ως μητρικά πετρώματα τροφοδοσίας για το σχηματισμό των εξεταζόμενων ιζημάτων. Επίσης στα διαγράμματα (α-γ,ε-ζ) (Εικ.56) παρατηρείται εμπλουτισμός στο οξείδιο του μαγγανίου συγκεκριμένα στα δείγματα Har1-7, Har14-16, Har17A-19 και Har21-25. Στο διάγραμμα (δ) (Εικ.56) παρατηρείται επιπλέον εμπλουτισμός στο οξείδιο του αργίλιου στα δείγματα Har1 και Har5-7 ενώ στο διάγραμμα (ε) (Εικ.56) εντοπίζεται επιπλέον εμπλουτισμός στο οξείδιο του ασβεστίου στα δείγματα Har7 και Har25. Τέλος, στο διάγραμμα (ζ) (Εικ.56) εκτός των οξειδίων σιδήρου, μαγνησίου και μαγγανίου εντοπίζεται εμπλουτισμός στο οξείδιο του πυριτίου

4.3.2.3.2. ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ

4.3.2.3.2.1. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΝΟΝΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Η περιεκτικότητα, είναι εκφρασμένη σε μονάδες ppm (mg/kg), των ιχνοστοιχείων που μετρήθηκαν με τη μέθοδο XRF στα εξεταζόμενα δείγματα από τη θέση/ορυχείο Χαραμή παρουσιάζεται στο Πίνακα 31.

Από τα ιχνοστοιχεία που μετρήθηκαν, τις ισχυρά υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης εμφανίζουν το χρώμιο, το νικέλιο και το κοβάλτιο υποδεικνύοντας την επίδραση των υπερβασικών πετρωμάτων του υποβάθρου στην ιζηματογένεση της περιοχής μελέτης (Καψιώτης 2008, Filippidis 1996) όπως παρατηρήθηκε και στη θέση Πευκάκι. Αναλυτικά, το χρώμιο μετρήθηκε σε τιμές από 1390 ppm (δείγμα Har18) έως 10000 ppm (δείγμα Har7, πλούσιο σε σμεκτίτη) με μέση τιμή 3666±2006 ppm και ενδιάμεση τιμή 3135 ppm, το νικέλιο από 1530 (δείγμα Har8) έως 4450 ppm (δείγμα Har81A, στο ρεγκόλιθο) με μέση τιμή 2625±754 ppm και ενδιάμεση τιμή 2360 ppm. Επίσης το κοβάλτιο μετρήθηκε σε τιμές από 74 (δείγμα Har9) έως 379 ppm(δείγμα Har21, πλούσιο σε σμεκτίτη) με μέση τιμή 168±70 ppm και ενδιάμεσο τιμή 155 ppm. Χαμηλότερες συγκεντρώσεις με σειρά αφθονίας εμφανίζουν ο ψευδάργυρος με τιμές από 39 (δείγμα Har8) έως 102 ppm (δείγμα Har6) με μέση τιμή 67±15 ppm και ενδιάμεση τιμή 64 ppm, το βανάδιο με τιμές που μετρήθηκαν από 31 (δείγμα Har 25) έως 84 ppm (δείγμα Har11) με μέση τιμή 55±16 ppm και ενδιάμεση τιμή 56 ppm. Συνεχίζοντας, αυξημένες τιμές παρουσιάζει το βάριο από 3 (δείγμα Har81A,B) έως 92 ppm (δείγμα Har 16) με μέση τιμή 37±22 ppm και ενδιάμεσο τιμή 39 ppm. Έπειτα ακολουθεί το σκάνδιο με τιμές από 9,7 (δείγμα Har24) έως 28,6 ppm (δείγμα Har7) με μέση τιμή 14,7±4,8 ppm και ενδιάμεσο τιμή 13,2 ppm. Όσον αφορά το ζιρκόνιο οι τιμές του κυμαίνονται από 1 (δείγμα Har81A) έως 27 ppm (δείγμα Har16) με μέση τιμή 14±7 ppm και ενδιάμεση τιμή 16ppm.

θέση/ορυχείο Χαραμή.														
Δείγμα	Ba	Be	Со	Cr	Cs	Cu	Ga	Hf	Li	Nb	Ni	Pb	Rb	Sc
O.A. (ppm)	0,0 5	1	0,1	0,1	0,1	1	0,05	0,2	0,1	0,1	1	0,5	0,5	0,5
HAR 1	64	0,5	156	4700	1,42	16,7	6,7	0,6	7	4,3	3260	5,2	22,4	23,2
HAR 2	35	0,3	103	2220	0,75	12,2	3,7	0,4	3	3	2130	3,9	10,7	10,8
HAR 3	50	0,3	102	1950	0,98	11,7	3,9	0,5	3	2,9	1790	4,2	11,5	10,6
HAR 4	50	0,4	119	3530	1,12	16,6	4,8	0,5	4	2,8	2160	4,6	14,5	14
HAR 5	62	0,5	126	4830	1,37	19,1	6,6	0,6	6	4,2	2250	5,2	21,2	19
HAR 6	48	0,4	188	9220	0,72	16	6	0,3	6	2,9	2580	3,8	13,1	26,5
HAR 7	42	0,3	165	10000	0,77	13,2	6,4	0,3	6	2,7	2090	7,8	13,2	28,6
HAR 8	15	0,3	83	2650	0,44	7,5	3,5	0,4	3	2,8	1530	2,6	4,8	10,2
HAR 9	19	0,5	74	3440	0,72	8,7	4,3	0,5	4	3,4	1890	3,3	7,2	13,9
HAR 10	20	0,4	102	3380	0,67	7,2	4,3	0,5	4	3,2	1960	3,1	6,1	14,6
HAR 11	33	0,5	105	2500	1,15	10,1	6	0,7	5	4,1	1710	3,9	10,4	13,5
HAR 12	25	0,4	119	2320	0,78	9,2	3,9	0,5	4	2,8	2080	2,9	6,7	12,4

Πίνακας 31 Περιεκτικότητα (ppm) ιχνοστοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Χαραμή.

Δείγμα	Ba	Be	Со	Cr	Cs	Cu	Ga	Hf	Li	Nb	Ni	Pb	Rb	Sc
HAR 13	41	0,5	149	2600	1,37	8,4	4,9	0,7	4	3,7	2430	5,1	10,8	13,1
HAR 14	68	0,3	239	3920	1	13,7	4	0,5	4	2,6	3490	7,3	12,3	13,9
HAR 15	58	0,1	250	5240	0,51	9,9	2,2	0,2	3	1,2	2950	4,5	6,5	13,2
HAR 16	92	0,6	236	2130	1,78	9,7	5,6	0,8	4	4,1	2770	10,9	15,2	12,6
HAR 17	19	0,5	115	2020	0,97	7,9	3,8	0,5	3	2,7	2110	4,6	8,3	10,8
HAR 17A	8	0,2	168	5340	0,27	6,3	1,5	-	2	0,5	2290	4,9	2,4	12,6
HAR 18	37	0,6	184	1390	1,34	10,8	4,4	0,6	4	2,7	3010	8,7	9,5	10,8
HAR 19	49	0,4	198	1840	1,28	11,6	4	0,6	5	2,3	3230	5,9	8,6	12,6
HAR 20	7	0,1	143	3040	0,29	12,8	2,3	0,3	3	1,5	2470	1	2,7	11,1
HAR 21	43	-	379	5370	0,23	18	1,9	0,1	3	0,9	3560	1,4	2	14,9
HAR 22	45	0,3	270	3210	0,42	12,9	3,5	0,4	4	2,6	3430	2,7	4,6	16,2
HAR 23	51	0,3	293	3430	0,44	12,4	3,7	0,5	4	2,8	3590	3,1	4,8	17,2
HAR 24	27	0,2	139	2480	0,45	19,2	2,3	0,2	3	1,7	2130	1,7	3,3	9,7
HAR 25	25	0,1	153	3870	0,23	13	3,2	0,1	2	0,7	2150	3	2,3	20
HAR 81A	3	-	176	3060	0,08	14,8	0,8	-	2	-	4450	-	0,4	12,3
HAR 81B	3	-	183	2980	0,12	13,2	1,1	-	2	0,2	4020	-	0,6	13
Ελάχιστο	3	0,10	74	1390	0,08	6,30	0,80	0,10	2,00	0,20	1530	1,00	0,40	9,70
Μέγιστο	92	0,60	379	10000	1,78	19,20	6,70	0,80	7,00	4,30	4450	10,90	22,40	28,60
Μέση τιμή	37	0,36	168,4 8	3666	0,77	12,24	3,90	0,45	3,82	2,57	2625, 36	4,43	8,43	14,69
Τυπική απόκλιση	22	0,15	70,26	2006	0,46	3,61	1,63	0,18	1,31	1,13	753,6 5	2,27	5,71	4,78
Διάμεσος τιμή	39	0,40	154,5 0	3135	0,74	12,30	3,90	0,50	4,00	2,80	2360	4,05	7,75	13,15
Ο.Α.: Όριο α	ανίχν	ευσης	•											
Συνέχεια	Πιν	.31.	Περιεκ	τικότητ	a (p	pm) ı	χνοσι	οιχεί	ων τ	ων εξε	ταζόμ	ενων	δειγμ	άτων
από τη θέ	ση/α	ορυχε	ίο Χαρ	αμή		_						_	_	
Δείγμα	S	e	Sr	Tle	Th	<u> </u>	Tl	U		V	Y	Z	'n	Zr
O.A. (ppm)	0,	1	0,2	0,1	0,1	. (),05	0,1	t	2	0,1	0	,5	1
HAR 1	0,	3	24,1	0,3	3,4	F (),15	0,5	5	56	5,4	82	2,2	17
HAR 2	0,	3	9,3	0,2	1,8	3 (),06	0,3	3	40	3	54	,7	14
HAR 3	0,	2	7,3	0,3	2,1		0,1	0,3	3	38	3,7	53	5,6	16
HAR 4	0,	3	12,2	0,2	2,5	5	0,1	0,4	1	49	4,4	64	,5	17
HAR 5	0,	5	22,6	0,4	2,8	3 (),16	0,5	5	50	6,3	80),8	20
HAR 6	0,	4	24,7	0,3	2	(),09	0,5	5	71	5,5	1)2	9
HAR 7	0,	4	27,7	0,2	1,9) (0,07	0,4	1	77	4,7	94	,6	8
HAR 8	0,	3	5,8	0,2	1,6	5	-	0,2	2	64	1,8	39	9,4	13
HAR 9	0,	3	7,7	0,3	2,3	3	-	0,3	3	76	2,8	55	5,7	17
HAR 10	0,	3	7,7	0,2	2,2	2	-	0,3	3	81	2,4	48	3,1	17
HAR 11	0,	5	11,5	0,3	3,4	+ (),05	0,4	1	84	3,4	56	5,6	26
HAR 12	0,	4	8,3	0,2	2,5	5	-	0,3	3	77	1,9	47	',6	17
HAR 13	0.	5	11,2	0,3	6.7	7 (),06	0,3	3	60	2.7	63	3,4	25
1			,		·						·			

Δείγμα	Se	Sr	Tlc	Th	Tl	U	V	Y	Zn	Zr
HAR 15	0,3	11,4	0,1	1,5	0,08	1	57	1,9	77,2	7
HAR 16	0,3	22,1	0,3	9,1	0,1	0,3	45	3,1	60,9	27
HAR 17	0,1	8,3	0,2	2,7	-	0,2	62	1,9	46,4	16
HAR 17A	0,2	5	-	0,7	-	1,1	62	1,4	73,1	2
HAR 18	0,1	10,5	0,2	5,8	0,07	0,2	33	1,9	54,5	18
HAR 19	-	13	0,3	5,1	0,05	0,3	39	2,1	68,1	19
HAR 20	-	6,1	0,1	0,8	-	0,2	55	1,4	59,5	9
HAR 21	0,2	7,7	•	0,6	0,15	0,3	59	1,7	80,6	5
HAR 22	-	11,5	0,3	1,4	-	0,2	44	2,1	81,9	14
HAR 23	0,2	12,2	0,2	1,6	-	0,2	45	2,3	85,7	16
HAR 24	0,1	8,3	0,1	0,9	-	0,2	31	1,7	60,5	10
HAR 25	-	20,6	•	0,5	-	0,2	72	2,5	64,4	4
HAR 81A	-	4	-	-	-	0,1	34	0,2	72,8	-
HAR 81B	0,1	4	-	-	-	0,1	36	0,3	71,7	1
Ελάχιστο	0,10	4,00	0,10	0,50	0,05	0,10	31	0,20	39,40	1,00
Μέγιστο	0,50	27,70	0,40	9,10	0,16	1,10	84	6,30	102	27
Μέση τιμή	0,29	11,96	0,23	2,64	0,09	0,35	55,07	2,67	67,03	14,07
Τυπική απόκλιση	0,13	6,74	0,08	2,02	0,04	0,23	15,88	1,47	15,22	6,84
Διάμεσος τιμή	0,30	10,25	0,20	2,15	0,09	0,30	55,50	2,25	64,45	16,00
U.A.: Upto C	ινιχνευσι	15.								

Στη συνέχεια ο χαλκός εντοπίστηκε με τιμές από 6 (δείγμα Har17A) έως 19 ppm (δείγμα Har24) με μέση τιμή 12±4 ppm και ενδιάμεσο τιμή 12 ppm. Τέλος το στρόντιο εντοπίστηκε σε τιμές από 4 (δείγμα Har81A,B) έως 27,7 ppm (δείγμα Har7) με μέση τιμή 11,96±6,74 ppm με ενδιάμεση τιμή 10,25 ppm. Τα ιχνοστοιχεία που ακολουθούν παρουσιάζουν τιμές συγκέντρωσης <1 pmm, όπως, το βηρύλλιο 0,36 ppm, το καίσιο 0,77 ppm, το χάφνιο 0,45ppm, το σελήνιο 0,29 ppm, το ταντάλιο 0,23 ppm, το θάλλιο 0,09 ppm και το ουράνιο 0,35 ppm.

Στα διαγράμματα της Εικόνας 57 που ακολουθούν, προβάλλονται οι κανονικοποημένες τιμές των ιχνοστοιχείων ως προς α) τη μέση σύσταση του ανώτερου φλοιού (Rudnick και Gao 2003), β) τη μέση σύσταση του σχιστοπηλού (Turekian and Wedepohl 1961), γ) τη μέση σύσταση του ψαμμίτη (Turekian and Wedepohl, 1961) και δ) τη μέση σύσταση των αργίλων βαθιάς θάλασσας (Turekian and Wedepohl, 1961).

Στο διάγραμμα (α) (Εικ.57) το νικέλιο, το κοβάλτιο και το χρώμιο παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές εμπλουτισμού από 3 έως 100 φορές παραπάνω. Ακολουθεί το σελήνιο, εμπλουτισμένο έως 6 φορές παραπάνω. Ελαφρά εμπλουτισμένα εντοπίζονται το σκάνδιο (10 δείγματα) και ο ψευδάργυρος (13 δείγματα).

Παρόμοια συμπεριφορά εντοπίζεται στο διάγραμμα (β) (Εικ.57). Το νικέλιο, το κοβάλτιο και το χρώμιο βρίσκονται εμπλουτισμένα από 2 έως 100 φορές, ενώ ελαφρύ εμπλουτισμό παρουσιάζει το σκάνδιο (11 δείγματα). Στο διάγραμμα (γ) (Εικ.57) η κατανομή των εμπλουτισμών τροποποιείται. Το νικέλιο, το χρώμιο και το κοβάλτιο διατηρούν τις υψηλές τιμές εμπλουτισμού από 30 έως 1100 φορές παραπάνω. Έπειτα από 2 έως 40 φορές εμπλουτισμένα εντοπίζονται το ταντάλιο, το σελήνιο, ο ψευδάργυρος και το βανάδιο. Σε ορισμένα δείγματα παρουσιάζουν εμπλουτισμό το βάριο (24 δείγματα), το καίσιο (27 δείγματα), το στρόντιο (6 δείγματα), το θόριο (17 δείγματα) και το ουράνιο (5 δείγματα). Τέλος στο διάγραμμα (δ) (Εικ.57), τα ιχνοστοιχεία νικέλιο, κοβάλτιο, χρώμιο εντοπίζονται εμπλουτισμένα έως 100 φορές. Ενώ ελαφρύ εμπλουτισμό παρουσιάζουν το σκάνδιο (5 δείγματα), το σελήνιο (19 δείγματα), το ταντάλιο (23 δείγματα) και το θόριο (1 δείγμα).









Εικόνα 57. Διαγράμματα κανονικοποίησης ιχνοστοιχείων, των ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Χαραμή, ως προς διάφορες παγκόσμιες συγκεντρώσεις αναφοράς.

4.3.2.3.3. $\Sigma\Pi$ ANIE Σ FAIE Σ

4.3.2.3.3.1. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΝΟΝΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

Στο Πίνακα 32 παραθέτονται οι τιμές των ολικών δειγμάτων των σπανίων γαιών για τη θέση Χαραμή και παραθέτονται τα διαγράμματα κανονικοποίησης.

Στα διαγράμματα (α) και (β) παρουσιάζεται η κανονικοποίηση των τιμών με τις τιμές του χονδρίτη από τους McDonough and Sun (1995) και χονδρίτη από τον Boyton (1984). Παρατηρείται πως και στα δύο διαγράμματα μια τάση εμπλουτισμού του συνόλου των σπανίων γαιών ως προς το χονδρίτη.

Στη συνέχεια προβάλλονται τα οι κανονικοποιήσεις σύμφωνα με γ) τη μέση σύσταση των παγκόσμιων ιζημάτων (Kabata and Pendias, 1995), δ) και ε) τη μέση σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού (Taylor and McLennan, 1985), (Rudnick and Gao, 2003), στ) τη μέση σύσταση του σχιστοπηλού της B. Αμερικής (Gromet et al., 1984), ζ) τη μέση σύσταση του σχιστοπηλού (Turekian and Wedepohl, 1961), η) τη μέση σύσταση του Αυστραλιανού μετά Αρχαϊκού σχιστοπηλού (Taylor and McLennan, 1985), θ) τη μέση σύσταση του ψαμμίτη (Turekian and Wedepohl, 1961) και ι) τη μέση

Πίνακας 32 Περιεκτικότητα (ppm) των εξεταζόμενων δειγμάτων σε σπάνιες γαίες από τη θέση/ορυχείο Χαραμή.													
Δείγμα	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Yb
O.A. (ppm)	3	0,1	0,1	0,05	0,1	0,1	0,5	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
HAR 1	43	1	0,6	0,26	1,2	0,2	7,6	0,05	6	1,7	1,1	0,2	0,6
HAR 2	18	0,7	0,4	0,18	0,7	0,1	6,1	-	4,5	1,3	0,9	0,1	0,4
HAR 3	23	0,8	0,5	0,24	0,9	0,1	8,2	0,05	6,3	1,7	1,3	0,1	0,4
HAR 4	31	0,9	0,5	0,24	1	0,2	8,3	0,06	6,3	1,8	1,2	0,1	0,5
HAR 5	35	1,2	0,6	0,3	1,3	0,2	9	0,14	7,1	2	1,5	0,2	0,6
HAR 6	27	1	0,6	0,27	1,2	0,2	6,8	0,22	5,7	1,6	1,1	0,2	0,6
HAR 7	41	1,1	0,5	0,26	1,2	0,2	7,2	0,10	5,9	1,7	1	0,2	0,5
HAR 8	17	0,3	0,2	0,08	0,3	-	3,2	-	2,3	0,6	0,5	-	0,3
HAR 9	22	0,5	0,3	0,13	0,6	-	4,7	-	3,3	0,9	0,8	-	0,4
HAR 10	24	0,4	0,3	0,12	0,5	-	4,8	-	3	0,9	0,6	-	0,3
HAR 11	-	0,6	0,4	0,16	0,7	0,1	9,9	-	4,2	1,2	0,9	0,1	0,4
HAR 12	-	0,3	0,2	0,09	0,4	-	9,3	-	2,4	0,7	0,9	-	0,3
HAR 13	27	0,5	0,3	0,13	0,6	-	8,2	-	3,2	1	0,9	-	0,3
HAR 14	17	0,4	0,2	0,12	0,5	-	7,7	-	3,4	1	0,6	-	0,3
HAR 15	-	0,3	0,2	0,14	0,5	-	7,1	-	3,2	0,9	0,8	-	0,2
HAR 16	47	0,6	0,3	0,19	0,7	0,1	10,1	-	4,8	1,4	1	0,1	0,3
HAR 17	21	0,4	0,2	0,1	0,5	-	6,9	-	2,5	0,7	0,6	-	0,3
HAR 17A	-	0,3	0,1	0,1	0,4	-	5,2	-	2	0,6	0,5	-	0,2
HAR 18	19	0,4	0,2	0,09	0,4	-	5,8	-	2,5	0,7	0,8	-	0,2
HAR 19	25	0,4	0,2	0,12	0,4	-	6,3	-	2,7	0,8	0,8	-	0,2
HAR 20	14	0,2	0,2	0,07	0,3	-	5,4	-	1,5	0,4	0,1	-	0,2
HAR 21	-	0,4	0,2	0,14	0,5	-	6,7	-	4	1,1	0,6	-	0,2
HAR 22	-	0,5	0,2	0,14	0,5	-	8,8	-	3,8	1	0,8	-	0,2
HAR 23	26	0,4	0,3	0,15	0,6	-	7,5	-	4,5	1,2	0,9	-	0,3
HAR 24	10	0,3	0,2	0,11	0,4	-	6,9	-	2,9	0,8	0,6	-	0,2
HAR 25	22	0,5	0,3	0,16	0,6	-	4,8	-	3	0,8	0,6	-	0,3
HAR 81A	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-	0,3	-	-
HAR 81B	-	-	-	-	-	-	3,2	-	0,2	-	0,3	-	-
Ελάχιστο	10	0,20	0,10	0,07	0,30	0,10	3,2	0,05	0,20	0,40	0,10	0,10	0,20
Μέγιστο	47	1,20	0,60	0,30	1,30	0,20	10,1	0,22	7,10	2,00	1,50	0,20	0,60
Μέση τιμή	26	0,55	0,32	0,16	0,65	0,16	6,88	0,10	3,62	1,10	0,79	0,14	0,33
Τυπική απόκλιση	10	0,28	0,15	0,07	0,30	0,05	1,84	0,07	1,76	0,43	0,31	0,05	0,13
Διάμεσος τιμή	24	0,45	0,30	0,14	0,55	0,20	6,90	0,08	3,25	1,00	0,80	0,10	0,30

σύσταση των αργίλων βαθιάς θάλασσας (Taylor and McLennan, 1985). Όπως στις θέσεις Πευκάκι και Πυλωροί, δεν παρατηρείται κανένας εμπλουτισμός στο σύνολο των σπανίων γαιών.









(γ) World-soil average (Kabata-Pendias and Pendias, 1999)











Εικόνα 58. Διαγράμματα κανονικοποίησης σπάνιων γαιών, των ολικών δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Χαραμή, ως προς τη μέση τιμή του χονδρίτη και τις διάφορες παγκόσμιες συγκεντρώσεις αναφοράς.

4.3.3. XHMIKH ANAAY Σ H AP Γ IAIKOY KAA Σ MATO Σ (<2 μ m)

4.3.3.1. ПЕҮКАКІ

4.3.3.1.1. ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Στο Πίνακα 33 αναγράφονται οι τιμές των χημικών αναλύσεων κύριων οξειδίων του αργιλικού κλάσματος (<2μm) από τη θέση Πευκάκι. Από αυτά δεν έχουν μετρηθεί δύο δείγματα το P10 και P25, καθώς χαρακτηρίστηκαν ως λατυποπαγή και όχι ως αργιλικοί ορίζοντες και έτσι δεν συλλέχθηκε το αργιλικό κλάσμα.

Παρατηρείται πως και στο αργιλικό κλάσμα τα κύρια οξείδια που επικρατούν είναι το οξείδιο του μαγνησίου, του σιδήρου, του πυριτίου και σε μικρότερη ποσότητα του αργιλίου, δεδομένα που έρχονται σε συμφωνία με το αντίστοιχο ολικό δείγμα. Πιο αναλυτικά το οξείδιο του μαγνησίου παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή στο δείγμα P3 28,41% κ.β. ενώ την ελάχιστη στο δείγμα P24 5,81% κ.β., μέση τιμή 11,98 ±0,72 % κ.β. και ενδιάμεση τιμή 10,69 % κ.β. Τα αντίστοιχα δείγματα με την υψηλότερη συγκέντρωση MgO στο ολικό δείγμα ήταν το P25 και το P28. Παρατηρείται πως και στις δυο περιπτώσεις η μέγιστη τιμή του MgO εντοπίζεται σε δείγματα με έντονη παρουσία σερπεντίνη, ενώ η χαμηλότερη σε δείγματα πλούσια είτε σε παλυγκορσκίτη (P28 ολικό) είστε σε σμεκτίτη (P24 αργιλικό).

Πίνακας 33 Χημική ανάλυση (%κ.β.) κύριων στοιχείων του αργιλικού κλάσματος (<2μm) των εξεταζόμενων δειγμάτων από τη θέση ορυχείο Πευκάκι.											
Δείγμα	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3t}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI ¹	Σύνολο
P1	47,80	0,30	5,06	8,03	0,18	21,36	3,57	0,07	0,17	13,65	100,18
P2	51,04	0,24	4,62	6,27	0,17	23,43	1,58	0,04	0,08	12,74	100,20
P3	47,84	0,17	4,29	5,73	0,20	28,41	1,64	0,03	0,05	11,87	100,22
P4	54,78	0,25	5,43	11,27	0,06	13,26	0,39	0,11	0,28	14,34	100,17
P5	57,95	0,29	5,45	10,77	0,07	10,83	0,34	0,09	0,23	14,15	100,17
P6	56,57	0,30	5,70	10,96	0,13	11,26	0,32	0,08	0,21	14,68	100,21
P7	56,02	0,26	5,40	10,28	0,10	12,29	0,26	0,08	0,21	15,28	100,18
P8	55,69	0,29	5,84	10,29	0,10	12,70	0,31	0,09	0,23	14,64	100,19
P9	52,54	0,17	4,62	12,84	0,31	13,94	0,32	0,06	0,13	15,43	100,36
P11	56,23	0,38	6,73	10,27	0,08	10,56	0,26	0,12	0,32	15,26	100,20
P12	57,23	0,40	7,34	10,81	0,06	10,37	0,26	0,14	0,37	13,22	100,20
P13	52,54	0,35	5,78	10,52	0,09	14,59	0,34	0,17	0,44	15,43	100,26
P14	54,76	0,44	7,28	10,93	0,12	10,11	0,27	0,14	0,37	15,85	100,26
P15	49,80	0,20	4,39	12,14	0,09	15,30	0,89	0,08	0,21	17,07	100,17
P16A	56,17	0,41	5,87	11,32	0,08	10,17	0,22	0,13	0,34	15,50	100,21
P16C	57,35	0,44	7,91	11,04	0,13	9,85	0,18	0,20	0,53	12,68	100,33

193

Δείγμα	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3t}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI ¹	Σύνολο
P17	52,14	0,29	4,96	13,88	0,10	12,37	0,21	0,15	0,40	15,75	100,25
P18	56,20	0,28	5,15	12,79	0,18	11,23	0,21	0,10	0,27	13,87	100,28
P19	55,35	0,50	7,72	11,87	0,13	8,89	0,22	0,17	0,45	15,00	100,30
P20	56,32	0,55	8,27	13,05	0,21	7,54	0,20	0,19	0,50	13,56	100,39
P21	57,36	0,28	5,25	11,81	0,21	12,76	0,24	0,10	0,25	12,04	100,30
P22	50,41	0,40	7,16	13,42	0,18	8,68	1,34	0,38	1,05	17,55	100,56
P23	51,59	0,48	7,57	16,61	0,25	8,97	0,43	0,35	0,97	13,37	100,61
P24	63,52	0,45	7,95	11,09	0,04	5,81	0,32	0,33	0,90	9,97	100,37
P26	55,94	0,36	5,24	15,65	0,15	8,89	0,50	0,21	0,57	12,85	100,36
P27	57,98	0,50	6,82	12,54	0,12	8,68	0,30	0,14	0,38	12,81	100,26
P28	58,12	0,55	8,49	13,96	0,06	6,76	0,27	0,16	0,44	11,41	100,22
P29	56,55	0,50	7,71	14,22	0,17	6,40	0,24	0,21	0,56	13,81	100,38
Ελάχιστο	47,80	0,17	4,29	5,73	0,04	5,81	0,18	0,03	0,05	9,97	
Μέγιστο	63,52	0,55	8,49	16,61	0,31	28,41	3,57	0,38	1,05	17,55	
Μέση τιμή	54,85	0,36	6,21	11,58	0,13	11,98	0,56	0,15	0,39	14,06	
Τυπική απόκλιση	3,48	0,11	1,31	2,39	0,06	5,08	0,72	0,10	0,25	1,71	
Ενιάμεσος τιμή	55,98	0,36	5,81	11,30	0,12	10,69	0,31	0,13	0,35	14,01	
¹ LOI: Απώλ	εια πύρα	οσης, 10	50 °C/2,	5h.							

Το οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου παρουσιάζει μέγιστη τιμή στο δείγμα P23 16,61% κ.β. και ελάχιστη στο δείγμα P3 5,73% κ.β., ενώ η μέση τιμή είναι 11,58±2,39 % κ.β. με ενδιάμεση τιμή 11,3 % κ.β. Οι αντίστοιχες υψηλότερες τιμές Fe₂O_{3t} στο ολικό δείγμα εντοπίστηκαν στα δείγματα P26 και P3. Το οξείδιο του αργιλίου στο δείγμα P28 παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή 8,49% κ.β. ενώ στο δείγμα P3 την ελάχιστη 4,29% κ.β. με μέση τιμή 6,21±1,31 % κ.β. και ενδιάμεση τιμή 5,81 % κ.β. Οι υψηλότερες τιμές του Al₂O₃ στο ολικό δείγμα εντοπίστηκαν στα δείγματα P20 και P25.

Όσον αφορά τα υπόλοιπα κύρια οξείδια, το οξείδιο του πυριτίου παρουσιάζει την ελάχιστη τιμή στο δείγμα P1 47,8 % κ.β. και τη μέγιστη τιμή στο δείγμα P24 63,52%, μέση τιμή 54,85±3,48 % κ.β. και ενδιάμεση τιμή 55,98% κ.β. Οι τιμές του ασβεστίου κυμαίνονται από την ελάχιστη 0,18% κ.β. στο δείγμα P16C έως τη μέγιστη 3,57% κ.β. στο δείγμα P1, με μέση τιμή 0,56±0,72 % κ.β. και ενδιάμεση τιμή 0,31% κ.β. Επίσης το κάλιο παρουσιάζει ελάχιστη τιμή στο δείγμα P3 0,05 % κ.β. και μέγιστη στο δείγμα P22 με τιμή 1,05% κ.β. μέση τιμή 0,39±0,25 % κ.β. και ενδιάμεση τιμή 0,35 % κ.β. Όσον αφορά το τιτάνιο οι τιμές του μετρήθηκαν από 0,17 % κ.β. στο δείγμα P9 έως 0,55 % κ.β. στο δείγμα P20, με μέση τιμή 0,36±0,11 % κ.β. και ενδιάμεση τιμή 0,36 %

κ.β. Τέλος οι τιμές του οξειδίου του μαγγανίου κυμαίνονται από τη χαμηλότερη 0,04% κ.β. στο δείγμα P24 έως την υψηλότερη 0,31% κ.β. στο δείγμαP9, με μέση τιμή 0,12±0,06% κ.β. και ενδιάμεση τιμή 0,12% κ.β.

Στο πρώτο διάγραμμα της εικόνας 59, παρουσιάζεται η διακύμανση του λόγου του SiO_{2C} στο αργιλικό κλάσμα προς το SiO_{2b} του ολικού κλάσματος. Παρατηρείται πως το SiO_{2c} δεν παρουσιάζει ιδιαίτερο εμπλουτισμό. Αντίθετα το TiO_{2c} εμφανίζει εμπλουτισμό έως 6 φορές στα δείγμα P9,12,14,17,22,23,24,26. Όσον αφορά το Al₂O₃c εμφανίζει εμπλουτισμό έως 3 φορές στα δείγματα P9,13,15,17,21,22,23,26. Ο Fe₂O₃tc δεν παρουσιάζει ιδιαίτερο εμπλουτισμό. Όσον αφορά το MnOc παρουσιάζει ελαφρύ εμπλουτισμό έως δύο 6 φορές στα δείγματα P9,14,16c,20,21 ενώ είναι πτωχευμένο στα δείγματα P4, 7,8,11,12,13,15,16A,17,19,22,24,26. Το MgO_C είναι πτωχευμένο ως προς τα δείγματα P2,4,5,9,13,14,15,17,20-29. Το CaOc είναι πτωχευμένο εκτός από τα δείγματα P15,22. Το Na₂Oc εμφανίζει εμπλουτισμό έως 3,5 φορές.















Εικόνα 59. Διακύμανση των λόγων των κύριων οξειδίων του αργιλικού κλάσματος προς το ολικό κλάσμα από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι.

4.3.3.1.2. ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ

Στο Πίνακα 34 προβάλλονται τα ιχνοστοιχεία του αργιλικού κλάσματος από τη θέση Πευκάκι.

Τα ιχνοστοιχεία που επικρατούν είναι το χρώμιο, το νικέλιο, και το μαγγάνιο. Διαφορά εντοπίζεται στο θείο το οποίο απουσίαζε από το ολικό κλάσμα. Επίσης παρατηρείται απουσία σπανίων γαιών. Η παρουσία του θείου δικαιολογείται από την ύπαρξη νικελίουχων σουλφιδίων (π.χ. πετλανδίτης) στα υπερβασικά πετρώματα του υποβάθρου (Καψιώτης 2008, Tzamos et al., 2016) της περιοχής. Σύμφωνα με τους Anderson et al., (1981), το θείο παρουσιάζει εμπλουτισμό κυρίως στο αργιλικό κλάσμα (<2 μm) των ιζηματογενών σχηματισμών. Πιο αναλυτικά το θείο παρουσιάζει μέγιστη τιμή 1248 ppm στο δείγμα P22, ελάχιστη στο P19 142 ppm, μέση τιμή 466±330 ppm και ενδιάμεση τιμή 387ppm. Το γρώμιο παρουσιάζει μέγιστη τιμή 2671 ppm στο δείγμα P9, ελάχιστη 499 ppm στο δείγμα P3, μέση τιμή 1362±447 ppm και ενδιάμεση τιμή 1357ppm. Αντίστοιχα οι τιμές του κοβαλτίου κυμαίνονται από 196 ppm στο P9, έως 40 ppm στο P7, με μέση τιμή 97±34 ppm και ενδιάμεση τιμή 99ppm, ομοίως το νικέλιο από 7168 ppm στο P22, έως 1759 ppm στο P2, με μέση τιμή 3442±1241 ppm και ενδιάμεση τιμή 3212ppm. Οι τιμές του χαλκού κυμαίνονται με τη μέγιστη στο δείγμα P22 με 208 ppm, έως την ελάχιστη στο δείγμα P2 με 55 ppm, με μέση τιμή 101±35 ppm και ενδιάμεση τιμή 99 ppm. Επίσης ο ψευδάργυρος παρουσιάζει μέγιστη τιμή 340 ppm στο δείγμα P22, ελάγιστη τιμή 70 ppm στο δείγμα P18, μέση τιμή 127±60 ppm και ενδιάμεση τιμή 110 ppm.

Πίνακας 34 Περιεκτικότητα (ppm) ιχνοστοιχείων του αργιλικού κλάσματος των										
εξεταζόμενο	ον δειγμο	άτων απο	ό τη θέσι	η/ορυχεία	ο Πευκά	кі.				
Δείγμα	As	Со	Cr	Cu	Ga	Hf	Mn	Nb	Ni	
O.A. (ppm)	2	4	17	4	3	12	11	3	5	
P1	-	90	677	95	-	4	1412	4	3034	
P2	-	83	648	55	-	-	1288	23	1759	
P3	6	96	499	75	5	3	1548	3	2161	
P4	-	71	1588	119	-	6	484	-	3802	
P5	6	44	1531	95	-	5	575	-	3304	
P6	-	104	1870	92	-	5	990	-	3425	
P7	-	40	1349	73	-	3	766	-	2715	
P8	-	66	1300	111	-	5	769	3	4199	
P9	-	196	2671	96	-	5	2387	-	3516	
P11	-	59	1197	63	-	3	595	3	2180	
P12	-	-	1311	115	-	6	496	2	4391	
P13	-	105	1608	88	-	5	737	4	3225	

Δείγμα	As	Со	Cr	Cu	Ga	Hf	Mn	Nb	Ni
P14	-	114	1084	70	11	3	931	4	2225
P15	-	87	1560	93	-	5	688	-	3429
P16A	-	103	1589	62	-	4	645	5	2306
P16C	5	108	1115	85	130	4	1006	5	2519
P17	8	-	1054	143	-	6	807	-	4783
P18	-	106	1219	75	-	-	1376	3	2401
P19	-	99	1365	85	-	5	1032	5	3028
P20	-	121	1419	78	8	4	1622	-	2575
P21	5	100	1316	92	-	4	1597	4	2925
P22	18	-	1033	208	14	8	1388	-	7186
P23	12	60	1439	178	10	8	1956	3	6193
P24	-	-	752	130	14	-	340	2	4088
P26	18	95	2050	144	-	7	1157	-	4844
P27	7	131	1635	78	9	3	927	4	2632
P28	14	-	1629	121	14	7	449	4	4322
P29	-	142	1618	96	-	6	1331	4	3199
Ελάχιστο	5	40	499	55	5	3	340	2	1759
Μέγιστο	18	196	2671	208	130	8	2387	23	7186
Μέση τιμή	10	97	1362	101	24	5	1046	5	3442
Τυπική απόκλιση	5	34	447	35	40	2	493	5	1241
Διάμεσος τιμή	8	99	1357	93	11	5	961	4	3212
Ο.Α.: Όριο ανί	χνευσης.								

Συνέχεια Πιν. 34. Περιεκτικότητα (ppm) ιχνοστοιχείων του αργιλικού κλάσματος των εξεταζόμενων δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι											
Δείγμα	Pb	Rb	S	Se	Sn	Sr	Y	Zn	Zr		
O.A. (ppm)	4	1	63	2	40	5	1	2	3		
P1	22	15	589	-	-	10	3	123	35		
P2	-	8	413	-	-	10	3	71	38		
P3	44	5	387	-	-	8	3	82	25		
P4	64	20	232	-	-	8	2	128	30		
P5	28	22	-	-	35	11	3	158	28		
P6	19	22	-	-	-	9	-	-	37		
P7	24	17	148	-	39	9	-	88	30		
P8	58	20	-	-	-	6	-	101	32		
P9	19	13	-	2	-	13	-	87	24		
P11	20	22	-	-	-	8	4	84	49		
P12	19	29	-	1	152	17	2	129	27		
P13	18	31	-	-	-	14	5	89	62		
P14	13	35	-	-	-	11	6	87	59		
P15	21	19	176	-	-	16	4	110	33		
P16A	8	28	-	-	-	13	5	84	64		

Δείγμα	Pb	Rb	S	Se	Sn	Sr	Y	Zn	Zr
P16C	26	42	272	-	-	6	5	110	51
P17	41	36	628	2	117	9	-	146	22
P18	28	23	365	-	-	15	3	70	37
P19	16	45	142	-	-	18	6	110	71
P20	57	51	174	2	-	8	8	114	92
P21	50	26	392	2	-	12	3	101	46
P22	66	60	1248	-	354	17	3	340	24
P23	-	70	862	-	118	11	4	173	36
P24	34	73	757	1	253	15	-	248	29
P26	132	38	1113	-	56	19	3	185	31
P27	8	35	248	2	-	11	5	94	72
P28	100	48	556	-	73	19	4	204	52
P29	69	43	150	-	-	-	6	123	75
Ελάχιστο	8	5	142	1	35	6	2	70	22
Μέγιστο	132	73	1248	2	354	19	8	340	92
Μέση τιμή	39	32	466	2	133	12	4	127	43
Τυπική απόκλιση	30	17	330	0	107	4	2	60	19
Διάμεσος τιμή	27	29	387	2	117	11	4	110	37
Ο.Α.: Όριο αν	ίχνευσης.								

Ομοίως, το ζιρκόνιο παρουσιάζει μέγιστη τιμή 92 ppm στο δείγμα P20, ελάχιστη τιμή 22 ppm στο δείγμα P17, μέση τιμή 43±19 ppm και ενδιάμεση τιμή 37 ppm ενώ ο μόλυβδος στο δείγμα P23 παρουσιάζει μέγιστη τιμή 132 ppm, την ελάχιστη στο δείγμα P15 με 8ppm, μέση τιμή 39±30 ppm και ενδιάμεση τιμή 27ppm. Οι τιμές του κασσίτερου μετρήθηκαν από 35ppm στο δείγμα P5, έως 354 ppm στο δείγμα P22, με μέση τιμή 133±107 ppm και ενδιάμεση τιμή 117 ppm. Όσον αφορά τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία, αυτά παρουσιάζουν χαμηλότερα ποσοστά. Συγκεκριμένα το αρσενικό μετρήθηκε σε τιμές από 5 ppm στα δείγματα P 16C, 21 έως 18ppm στο δείγμα P22,26 με μέση τιμή 10±5 ppm και ενδιάμεση τιμή 8ppm. Οι αντίστοιχες τιμές για το γάλλιο είναι 5ppm στο δείγμα P3, 130ppm στο δείγμα P16C, με μέση τιμή 24±40 ppm και ενδιάμεση τιμή 11ppm. Οι τιμές για το χάφνιο κυμαίνονται από 3ppm στα δείγματα P3,7,11,1427 έως 8ppm στα δείγματα P22,23 με μέση τιμή 5±2 ppm και ενδιάμεση τιμή 5 ppm. Το νιόβιο παρουσιάζει τιμές από 2 ppm στα δείγματα P12,24 έως 23 ppm στο δείγμα P2με μέση τιμή 5±5 ppm και ενδιάμεση τιμή 4 ppm.

Το ρουβίδιο μετρήθηκε σε τιμές από 5ppm στο δείγμα P3 έως 73 ppm στο δείγμα P24 με μέση τιμή 32±17 ppm με ενδιάμεση τιμή 29ppm. Οι τιμές του στροντίου μετρήθηκαν από 6ppm στα δείγματα P8,16C έως 19 ppm στο δείγμα P 26,28με μέση τιμή 12±4 ppm και ενδιάμεση τιμή 11ppm. Το ύττριο μετρήθηκε από 2 ppm στα δείγματα P4,12, έως 8ppm στο δείγμα P 20 με μέση τιμή 4±2ppm και ενδιάμεση τιμή 4ppm. Τέλος οι αντίστοιχες τιμές για το σελήνιο είναι από 1 έως 2 ppm.

Στη συνέχεια ακολουθεί το διάγραμμα κανονικοποίησης των ιχνοστοιχείων του αργιλικού κλάσματος στη θέση Πευκάκι ως προς τις μέσες τιμές των παγκόσμιων εδαφών (Kabata and Pendias, 1995). Από το διάγραμμα ξεχωρίζει πως το χρώμιο, το κοβάλτιο, το νικέλιο και ο κασσίτερος παρουσιάζουν εμπλουτισμό από 3 έως 300 φορές σε σχέση με τη μέση τιμή των παγκόσμιων εδαφών. Μικρότερο ποσοστό εμπλουτισμό παρουσιάζει ο χαλκός και ο ψευδάργυρος από 2 έως 7 φορές, ενώ ορισμένα δείγματα παρουσιάζουν εμπλουτισμό στο αρσενικό (6 δείγματα), στο σελήνιο (7 δείγματα), στο γάλλιο (1 δείγμα), στο νιόβιο (1 δείγμα), στο χάφνιο (4 δείγματα) και στο μόλυβδο (13 δείγματα.



Εικόνα 60. Διάγραμμα κανονικοποίησης ιχνοστοιχείων, των δειγμάτων αργιλικού κλάσματος (<2μm) από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι, ως προς τη μέση σύσταση των παγκόσμιων ιζημάτων (Kabata and Pendias, 1995).

Στα διαγράμματα της εικόνας 61, παρουσιάζεται η διακύμανση των ιχνοστοιχείων του αργιλικού κλάσματος προς το ολικό κλάσμα από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι. Εμπλουτισμός στο αργιλικό κλάσμα παρουσιάζουν τα ιχνοστοιχεία όπως ο χαλκός έως 60 φορές παραπάνω από το ολικό δείγμα. Ο χαλκός ως ιχνοστοιχείο είναι ευδιάλυτος
και εντοπίζεται στα λεπτόκοκκα κλάσματα ενός ιζήματος (Lottermoser et al., 1999), το γάλλιο στο δείγμα P16C, το χάφνιο έως 50 φορές, το νιόβιο στα δείγματα P2 και P28 έως 13 φορές. Το νικέλιο παρουσιάζει χαμηλές τιμές εμπλουτισμού σε όλα τα δείγματα. Αντίστοιχα οι τιμές για το μόλυβδο φτάνουν έως και 23 φορές πιο εμπλουτισμένες από το ολικό δείγμα. Επίσης το ρουβίδιο παρουσιάζει εμπλουτισμό έως 4 φορές στα δείγματα P9,13,15,17,21-23. Το σελήνιο δεν εντοπίζεται σε όλα τα δείγματα και από αυτά στα δείγματα P17, 20, 21, 24 και 27 παρουσιάζει έως 6 φορές εμπλουτισμό. Αντίστοιχα το στρόντιο εμφανίζει ελαφρύ εμπλουτισμό στα δείγματα P9,13,15. Τέλος ο ψευδάργυρος εμφανίζει χαμηλό εμπλουτισμό σε όλα τα δείγματα έως4 φορές εκτός από το δείγμα P6 που παρουσιάζεται πτωχευμένο. Όλα τα παραπάνω ιχνοστοιχεία συγκρατούνται ισχυρά από τα ορυκτά της αργίλου (υποκεφάλαιο 4.3.3.4) με αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό τους στο αντίστοιχο κλάσμα.





Δείγματα Πευκάκι







Δείγματα Πευκάκι



Δείγματα Πευκάκι









Δείγματα Πευκάκι



Δείγματα Πευκάκι

Εικόνα 61. Διακύμανση των λόγων των ιχνοστοιχείων του αργιλικού κλάσματος προς το ολικό κλάσμα από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι.

4.3.3.2. ΠΥΛΩΡΟΙ

4.3.3.2.1. ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Στο Πίνακα 35 αναγράφονται οι τιμές των χημικών αναλύσεων κύριων οξειδίων του αργιλικού κλάσματος (<2μm) από τη θέση Πυλωροί. Τα ποσοστά των οξειδίων στο αργιλικό κλάσμα ακολουθούν την τάση των αντίστοιχων τιμών στο ολικό κλάσμα.

Πίνακας . (<2μm) τα	Πίνακας 35 Χημική ανάλυση (%κ.β.) κύριων στοιχείων του αργιλικού κλάσματος (<2μm) των εξεταζόμενων δειγμάτων από τη θέση ορυχείο Πυλωροί.													
Δείγμα	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3t}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI ¹	Σύνολο			
Pil9	55,54	0,79	7,91	14,35	0,08	4,30	1,08	0,30	0,81	14,86	85,14			
Pil8	51,85	0,42	6,46	8,78	0,11	7,47	4,51	0,33	0,89	19,18	80,82			
Pil7B	56,01	0,72	7,88	11,47	0,38	5,39	0,98	0,26	0,70	16,22	83,78			
Pil7A	55,71	0,77	8,76	10,41	0,07	4,18	0,48	0,28	0,75	18,59	81,41			
Pil6	56,24	0,47	6,37	9,68	0,05	8,15	0,19	0,19	0,51	18,15	81,85			
Pil5	55,30	0,73	10,37	10,74	0,03	3,60	0,22	0,38	1,05	17,58	82,42			
Pil4	56,46	0,64	10,55	11,73	0,03	6,47	0,32	0,42	1,16	12,20	87,80			
Pil3	57,17	0,52	7,44	8,63	0,05	8,85	0,25	0,23	0,61	16,25	83,75			
Pil2	57,56	0,59	8,36	9,63	0,06	7,03	0,24	0,31	0,85	15,36	84,64			

Δείγμα	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3t}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI ¹	Σύνολο
Pil1	51,82	0,57	8,93	8,60	0,06	7,69	0,43	0,65	1,82	19,41	80,59
PilOA	52,85	0,47	7,56	7,26	0,08	7,59	0,50	0,59	1,65	21,45	78,55
PilOB	53,95	0,43	7,56	7,17	0,05	5,22	1,14	0,55	1,54	22,38	77,62
Pil-1	55,35	0,34	5,93	6,83	0,09	7,68	1,48	0,41	1,12	20,78	79,22
Pil-2	27,32	0,14	2,64	4,59	0,09	11,57	13,51	0,12	0,31	39,71	60,29
Pil-3	54,65	0,50	7,32	10,71	0,08	7,88	0,53	0,30	0,81	17,24	82,76
Pil кóккıvo	53,59	0,55	7,33	14,15	0,16	4,80	1,21	0,28	0,76	17,17	82,83
Pil πράσινο	54,32	0,61	9,28	14,49	0,11	4,11	1,33	0,22	0,60	14,95	85,05
Ελάχιστο	27,32	0,14	2,64	4,59	0,03	3,60	0,19	0,12	0,31	12,20	
Μέγιστο	57,56	0,79	10,55	14,49	0,38	11,57	13,51	0,65	1,82	39,71	
Μέση τιμή	53,28	0,54	7,68	9,95	0,09	6,59	1,67	0,34	0,94	18,91	
Τυπική απόκλιση	6,90	0,17	1,83	2,77	0,08	2,11	3,22	0,15	0,41	5,95	
Διάμεσος τιμή	55,30	0,55	7,56	9,68	0,08	7,03	0,53	0,30	0,81	17,58	
¹ LOI: Απώλε	LOI: Απώλεια πύρωσης 1050 °C/2,5h.										

Τα οξείδια του σιδήρου, μαγνησίου και αργιλίου είναι αυξημένα. Όπως και στο ολικό δείγμα έτσι και στο αργιλικό τα ποσοστά του οξειδίου του αργιλίου παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές από τα άλλα δυο, ενώ παρουσιάζει σχετικά υψηλές τιμές και το ασβέστιο. Πιο συγκεκριμένα, το οξείδιο του αργιλίου εμφανίζει μέγιστη τιμή στο δείγμα Pil4 10,55 % κ.β., ελάχιστη τιμή στο δείγμα Pil-2 2,64% κ.β. και μέση τιμή 7,68±1,83% κ.β. %.κ.β. με ενδιάμεση τιμή 7,56 % κ.β. Ο τρισθενής σίδηρος παρουσιάζει μέγιστη τιμή στο δείγμα Pil-2 4,59% και μέση τιμή στο δείγμα Pil-2 4,59% και μέση τιμή 9,95±2,77 % κ.β. με ενδιάμεση τιμή 9,68% κ.β. Αντίστοιχα το οξείδιο του μαγνησίου εμφανίζει μέγιστη τιμή στο δείγμα Pil-2 11.57%, ελάχιστη τιμή στο δείγμα Pil5 3,60% και μέση τιμή 6,59±2,11% κ.β. και ενδιάμεση τιμή 7,03% κ.β. Επίσης το οξείδιο του πυριτίου έχει μέγιστη τιμή στο δείγμα Pil-2 27.32% και μέση τιμή 53,28±6,9 % κ.β. με ενδιάμεση τιμή 13,51% στο δείγμα Pil-2, ελάχιστη 0,19% στο δείγμα Pil6, μέση τιμή1,67±3,22% κ.β. και ενδιάμεση τιμή 0,53 % κ.β.

Τα υπόλοιπα οξείδια του τιτανίου, μαγγανίου, καλίου και νατρίου παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές. Συγκεκριμένα οι τιμές του τιτανίου κυμαίνονται από τη μέγιστη στο δείγμα Pil 0.79% έως την ελάχιστη στο δείγμα Pil-2 0.14% με μέση τιμή 0,54±0,17 % κ.β. και ενδιάμεση τιμή 0,55 % κ.β. Ομοίως το μαγγάνιο έχει ως μέγιστη τιμή 0,38% στο δείγμα Pil 7B, ελάχιστη 0,03% στο Pil 4, μέση τιμή 0,09±0,08 % κ.β. και ενδιάμεση τιμή 0,08% κ.β. Το κάλιο εμφανίζει μέγιστη τιμή 1,82% στο δείγμα Pil1, ελάχιστη τιμή 0,31% στο Pil-2, μέση τιμή 0,94±0,41 % κ.β. και ενδιάμεση τιμή 0,81% κ.β. Τέλος οι τιμές του νατρίου κυμαίνονται μεταξύ της υψηλότερης στο δείγμα Pil1 1.82% και της χαμηλότερης 0,12% στο δείγμα Pil-2 ενώ η μέση τιμή είναι 0,34±0,15% κ.β. και ενδιάμεση τιμή 0,3% κ.β. Γίνεται αντιληπτό πως οι μέγιστες τιμές ανήκουν σε δείγματα όπου η κύρια ορυκτολογική φάση είναι ο σμεκτίτης εκτός από το δείγμα Pil-2 το οποίο εμφανίζει μέγιστες τιμές στο οξείδιο του μαγνησίου και του ασβεστίου. Το ολικό δείγμα Pil-2 περιείχε δολομίτη σε ποσοστό 47%.

Στην εικόνα 62 ακολουθούν οι διακυμάνσεις των λόγων των οξειδίων των κύριων στοιχείων του αργιλικού κλάσματος προς το ολικό. Γενικά δεν παρατηρείται ιδιαίτερος εμπλουτισμός ή πτώχευση των οξειδίων του αργιλικού κλάσματος ως προς το ολικό. Συγκεκριμένα το CaO_c παρουσιάζει εμπλουτισμό 2,3 φορές στο δείγμα Pil πράσινο και πτώχευση στα δείγματα Pil 0B έως Pilκόκκινο. Επίσης το NaO_c εμφανίζει μικρό εμπλουτισμό έως 2 φορές στα δείγματα Pil1 έως Pil-3









(η)



Εικόνα 62. Διακύμανση των λόγων των κύριων οξειδίων του αργιλικού κλάσματος προς το ολικό κλάσμα από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί

4.3.3.2.2. ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ

Στο Πίνακα 46 παρουσιάζονται οι τιμές των ιχνοστοιχείων του αργιλικού κλάσματος από τη θέση Πυλωροί. Τα ιχνοστοιχεία με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις είναι το χρώμιο, το νικέλιο, το θείο, ο κασσίτερος, ο ψευδάργυρος, το ζιρκόνιο και το βάριο. Ενώ παρατηρείται η απουσία σπανίων γαιών.

Αναλυτικά το χρώμιο παρουσιάζει μέγιστη τιμή 2835 ppm στο δείγμα P9, ελάχιστη τιμή 333 ppm στο δείγμα Pil-2, μέση τιμή 1223±773 ppm και ενδιάμεση τιμή 860ppm. Οι τιμές του νικελίου κυμαίνονται από 4797 ppm στο PilOA έως 1162 ppm στο Pil-2 με μέση τιμή 2837±1125 ppm και ενδιάμεση τιμή 2930 ppm. Το θείο παρουσιάζει μέγιστη τιμή 2168 ppm στο δείγμα PilOA, ελάγιστη στο Pil2 244 ppm και μέση τιμή 1353±650 ppm και ενδιάμεση τιμή 1509 ppm. Όσον αφορά τον κασσίτερο οι τιμές του μετρήθηκαν από τη μέγιστη τιμή 556ppm στο δείγμα Pil0B, έως την ελάγιστη 49 pmm στο Pil-3 και μέση τιμή 283±174 ppm, ενώ η ενδιάμεση τιμή είναι 349ppm. Ομοίως ο ψευδάργυρος παρουσιάζει μέγιστη τιμή 673 ppm στο δείγμα PilOA, ελάχιστη τιμή 84 ppm στο δείγμα Pil-2, μέση τιμή 263±185 ppm και ενδιάμεση τιμή 206 ppm. Επιπλέον το ζιρκόνιο παρουσιάζει μέγιστη τιμή 244ppm στο δείγμα Pil2, ελάχιστη τιμή 21 ppm στο δείγμα Pil-2, μέση τιμή 76±62 ppm και ενδιάμεση τιμή 52ppm ενώ το βάριο μετρήθηκε σε τιμές από 64ppm στο δείγμα Pil2 έως 124ppm στο δείγμα Pil9, με μέση τιμή 99±22 ppm και ενδιάμεση τιμή 106ppm. Αντίστοιχα το κοβάλτιο μετρήθηκε από 191 ppm στο Pil7B έως 33 ppm στο Pil-2 με μέση τιμή 91 ± 55 ppm και ενδιάμεση τιμή 67ppm.

Πίνακας 36. Περιεκτικότητα (ppm) ιχνοστοιχείων του αργιλικού κλάσματος των εξεταζόμενων δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί												
Δείγμα	Ag	As	Ba	Со	Cr	Cu	Ga	Nb	Ni			
O.A. (ppm)	9	2	42	4	17	4	3	3	5			
Pil9	46	29	124	-	2835	134	18	3	3654			
Pil8	57	15	-	-	1608	127	15	-	2746			
Pil7B	-	39	105	191	1945	64	14	5	1374			
Pil7A	66	21	-	-	2131	131	14	2	3806			
Pil6	-	-	118	67	789	61	10	5	1873			
Pil5	62	-	-	-	655	139	21	2	4349			
Pil4	20	-	112	-	544	82	20	8	3449			
Pil3	-	-	-	60	530	55	10	5	1489			
Pil2	-	-	64	49	860	57	8	13	1394			
Pil1	27	14	106	-	913	142	19	3	3455			
PilOA	71	59	-	-	819	141	18	-	4797			
Pil0B	79	14	-	-	739	152	25	-	3931			

Δείγμα	Ag	As	Ba	Со	Cr	Cu	Ga	Nb	Ni
Pil-1	55	-	-	-	616	148	16	2	3223
Pil-2	-	7	-	33	333	57	-	-	1162
Pil-3	9	-	-	-	997	99	12	4	2470
Pil коккио	-	12	93	113	2459	125	14	4	2930
Pil πράσινο	-	-	67	122	2023	84	16	276	2134
Ελάχιστο	9	7	64	33	333	55	8	2	1162
Μέγιστο	79	59	124	191	2835	152	25	276	4797
Μέση τιμή	49	23	99	91	1223	106	16	26	2837
Τυπική απόκλιση	23	17	22	55	773	37	4	75	1125
Διάμεσος τιμή	56	15	106	67	860	125	16	4	2930
Ο.Α.: Όριο α	νίγνευσης.								

Ο μόλυβδος παρουσιάζει τιμές από 23 ppm στα δείγματα Pil 6,8 έως 538 ppm στο δείγμα Pil 7B, με μέση τιμή 98±129 ppm και ενδιάμεση τιμή 45 ppm. Οι τιμές του χαλκού κυμαίνονται από τη μέγιστη στο δείγμα Pil 0B 152 ppm, ελάχιστη στο δείγμα Pil 3 55 ppm, μέση τιμή 106±37 ppm και ενδιάμεση τιμή 125 ppm.

Όσον αφορά τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία, αυτά παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές συγκέντρωσης. Συγκεκριμένα ο άργυρος μετρήθηκε με τιμές από 9ppm στο δείγμα Pil-3 έως 79ppm στο δείγμα Pil0B, με μέση τιμή 49±23 ppm και ενδιάμεση τιμή 56ppm. Οι τιμές του αρσενικού κυμαίνονται από 7ppm στο δείγμα Pil-2 έως 59ppm στο δείγμα Pil0A, με μέση τιμή 23±17 ppm και ενδιάμεση τιμή 15 ppm. Ομοίως οι τιμές για το γάλλιο μετρήθηκαν από 8ppm στο δείγμα Pil2 έως 25 ppm στο δείγμα Pil0B, με μέση τιμή 16±4 ppm και ενδιάμεση τιμή 16ppm. Επίσης το νιόβιο μετρήθηκε από 2 ppm στα δείγματα Pil7A,5,-1 έως 276 ppm στο δείγμα Pil πράσινο, με μέση τιμή 26±75 ppm και ενδιάμεση τιμή 4 ppm. Το ρουβίδιο βρέθηκε με τιμές από 12 ppm στο δείγμα Pil2 έως 101 ppm στο δείγμα Pil1, με μέση τιμή 60±23 ppm και ενδιάμεση τιμή 63 ppm.

Συνέχεια Πιν.36 Περιεκτικότητα (ppm) ιχνοστοιχείων του αργιλικού κλάσματος των εξεταζόμενων δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί.													
Δείγμα	Pb	Rb	S	Se	Sn	Sr	Y	Zn	Zr				
O.A. (ppm)	4	1	63	2	40	1	1	2	3				
Pil9	71	54	1727	-	215	17	5	667	-				
Pil8	23	46	2163	-	410	13	2	308	32				
Pil7B	538	63	506	-	-	35	9	143	124				
Pil7A	91	72	1682	-	406	9	4	201	44				
Pil6	23	36	851	-	-	17	7	109	82				
Pil5	-	69	1804	-	379	12	4	225	30				

Δείγμα	Pb	Rb	S	Se	Sn	Sr	Y	Zn	Zr
Pil4	136	92	2049	11	-	56	-	201	71
Pil3	25	44	597	2	-	19	7	105	75
Pil2	116	12	244	12	-	86	-	116	244
Pil1	43	101	1462	-	151	16	6	206	53
PilOA	220	77	2168	-	438	7	-	673	25
Pil0B	46	74	1945	2	556	8	2	227	-
Pil-1	35	63	1130	1	349	8	2	265	-
Pil-2	41	27	-	-	84	83	4	84	21
Pil-3	24	53	423	-	49	14	5	136	50
Pil коккио	42	57	1348	-	78	18	4	520	50
Pil πράσινο	99	85	1555	22	-	61	-	293	161
Ελάχιστο	23	12	244	1	49	7	2	84	21
Μέγιστο	538	101	2168	22	556	86	9	673	244
Μέση τιμή	98	60	1353	8	283	28	5	263	76
Τυπική απόκλιση	129	23	650	8	174	26	2	185	62
Διάμεσος τιμή	45	63	1509	7	349	17	4	206	52
Ο.Α.: Όριο αν	ίχνευσης.								

Το σελήνιο κυμαίνεται μεταξύ 1ppm στο δείγμα Pil-1 και 22 ppm στο δείγμα Pil πράσινο με μέση τιμή 8±8 ppm και ενδιάμεση τιμή 7 ppm. Αντίστοιχα το στρόντιο βρέθηκε με τιμές από 7 ppm στο δείγμα Pil0A έως 86 ppm στο δείγμα Pil2, με μέση τιμή 28±26 ppm και ενδιάμεση τιμή 17 ppm. Τέλος οι τιμές για ύττριο μετρήθηκαν από 2 ppm στα δείγματα Pil-1,0B,8 έως 9 ppm στο δείγμα Pil7B, με μέση τιμή 5±2 ppm και ενδιάμεση τιμή 4 ppm

Στη συνέχεια ακολουθεί το διάγραμμα κανονικοποίησης των ιχνοστοιχείων του αργιλικού κλάσματος στη θέση Πυλωροί ως προς τις μέσες τιμές των παγκόσμιων εδαφών (Kabata and Pendias, 1995). Τα ιχνοστοιχεία που παρουσιάζουν εμπλουτισμό διαφοροποιούνται από τη θέση Πευκάκι. Σταθερή συμπεριφορά παρουσιάζουν το χρώμιο, το νικέλιο και το κοβάλτιο με τιμές εμπλουτισμού από 3 έως 200 φορές. Ισχυρό εμπλουτισμό παρουσιάζουν ο άργυρος και ο κασσίτερος από 200 έως 600 φορές. Εμπλουτισμό από 2 έως 70 φορές παρουσιάζουν ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το αρσενικό και το σελήνιο και ο μόλυβδος (20 δείγματα). Τέλος το ρουβίδιο παρουσιάζει χαμηλό εμπλουτισμό σε 7 δείγματα.



Εικόνα 63 Διάγραμμα κανονικοποίησης ιχνοστοιχείων, των δειγμάτων αργιλικού κλάσματος (<2μm) από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί, ως προς τη μέση σύσταση των παγκόσμιων ιζημάτων (Kabata and Pendias, 1995)

Στα διαγράμματα της εικόνας 64, παρουσιάζεται η διακύμανση των ιχνοστοιχείων του αργιλικού κλάσματος προς το ολικό κλάσμα από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί. Ο άργυρος αν και εντοπίζεται μόνο στα δείγματα Pil-3,-1,1,4,7A,9 παρουσιάζει ισχυρό εμπλουτισμό από 90 έως και 680 φορές από το ολικό δείγμα. Άλλωστε είναι ένα στοιχείο που τείνει να συγκεντρώνεται στο κλάσμα της αργίλου (Chao and Anderson, 1974). Ο χαλκός όπως και στη θέση/ορυχείο Πευκάκι παρουσιάζει εμπλουτισμό έως 6 φορές. Επίσης το γάλλιο εμφανίζει ασθενή εμπλουτισμό κυρίως στο δείγμα Pil 0B. Όσον αφορά το νικέλιο παρουσιάζει εμπλουτισμό έως 3,5 φορές σε όλα τα δείγματα. Αντίστοιχα οι τιμές εμπλουτισμού κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 2 και 10 ωστόσο στο δείγμα Pil 7B εμφανίζει εμπλουτισμό 32 φορές περισσότερο από το ολικό κλάσμα. Το σελήνιο, αν και εντοπίζεται μόνο σε 5 (Pil -1,0B,2,3,4) δείγματα παρουσιάζει υψηλό εμπλουτισμό έως 28 φορές. Ομοίως ο κασσίτερος εντοπίζεται μόνο σε 5 δείγματα (Pil-3,-1,1,7A,9) αλλά εμφανίζει εμπλουτισμό από 50 έως και 350 φορές. Τέλος το ζιρκόνιο εντοπίζεται ελαφρώς εμπλουτισμένο στα δείγματα Pil 2, 7B.



















Εικόνα 64. Διακύμανση των λόγων των ιχνοστοιχείων του αργιλικού κλάσματος προς το ολικό κλάσμα από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί.

4.3.3.3. XAPAMH

4.3.3.3.1. KYPIA Σ TOIXEIA

Στο Πίνακα 37 αναγράφονται οι τιμές των χημικών αναλύσεων κύριων οξειδίων του αργιλικού κλάσματος (<2μm) από τη θέση Χαραμή. Τα ποσοστά των οξειδίων στο αργιλικό κλάσμα ακολουθούν τη τάση των αντίστοιχων τιμών στο ολικό κλάσμα.

Τα οξείδια του σιδήρου, μαγνησίου και πυριτίου είναι αυξημένα όπως και στη θέση Πευκάκι. Το οξείδιο του πυριτίου έχει μέγιστη τιμή στο δείγμα Har25 62.26% κ.β., ελάχιστη τιμή στο Har 6 39.57% κ.β., μέση τιμή 53,01±5,9 % κ.β. και ενδιάμεση τιμή 52,73 % κ.β. Ο τρισθενής σίδηρος παρουσιάζει μέγιστη τιμή στο δείγμα Har15 18% κ.β., ελάχιστη στο δείγμα Har5 4,80% κ.β., μέση τιμή 11.45±3,1 % κ.β. και ενδιάμεση τιμή 11,44% κ.β.

Αντίστοιχα το οξείδιο του μαγνησίου εμφανίζει μέγιστη τιμή στο δείγμα Har 5 21.18% κ.β., ελάχιστη τιμή στο δείγμα Har 23 6.95% κ.β. με μέση τιμή 11.39±3,59% κ.β. και ενδιάμεση τιμή 11% κ.β. Όσον αφορά το οξείδιο του αργιλίου, αυτό εμφανίζει μέγιστη τιμή στο δείγμα Har1 3,94 % κ.β., ελάχιστη τιμή στο δείγμα Har17A 0.59% κ.β, μέση τιμή 2.01±0,74 % κ.β. και ενδιάμεση τιμή 1,85% κ.β.

Πίνακας 37 Χημική ανάλυση (%κ.β.) κύριων στοιχείων του αργιλικού κλάσματος (<2μm) των εξεταζόμενων δειγμάτων από τη θέση ορυγείο Χαραμή.											
Δείγμα	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3t}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI ¹	Σύνολο
HAR 1	53,09	0,26	3,94	10,50	0,11	8,41	0,60	0,15	0,41	21,6	99,07
HAR 2	45,15	0,18	2,75	8,12	0,08	10,19	7,85	0,10	0,27	25,07	99,76
HAR 3	58,77	0,17	2,14	10,10	0,11	12,78	0,18	0,05	0,12	15,20	99,62
HAR 4	57,57	0,20	2,82	11,64	0,17	13,20	0,23	0,07	0,17	13,60	99,67
HAR 5	40,72	0,13	2,29	4,80	0,10	21,18	0,34	0,07	0,17	29,87	99,67
HAR 6	39,57	0,09	2,43	8,18	0,07	10,75	0,32	0,07	0,18	38,00	99,66
HAR 7	50,38	0,16	3,10	12,63	0,09	9,99	0,38	0,07	0,17	22,69	99,66
HAR 8	52,04	0,09	1,44	8,57	0,04	15,64	0,20	0,03	0,07	21,45	99,57
HAR 9	47,38	0,11	1,50	8,73	0,03	16,99	0,20	0,04	0,08	24,51	99,57
HAR 10	47,58	0,12	1,58	8,83	0,03	16,11	0,23	0,05	0,10	24,97	99,6
HAR 11	49,20	0,15	1,92	9,03	0,03	15,78	0,22	0,05	0,12	23,10	99,6
HAR 12	48,10	0,14	1,78	8,39	0,03	17,48	0,23	0,05	0,11	23,30	99,61
HAR 13	55,39	0,21	2,52	14,11	0,05	7,90	0,15	0,06	0,16	19,10	99,65
HAR 14	52,37	0,17	1,96	11,07	0,06	7,58	0,25	0,07	0,17	25,98	99,68
HAR 15	52,33	0,12	1,51	17,99	0,23	11,45	0,27	0,06	0,14	15,56	99,66
HAR 16	57,94	0,23	2,90	12,27	0,10	9,84	0,23	0,07	0,17	15,94	99,69
HAR 17	59,48	0,16	1,70	12,85	0,03	10,42	0,18	0,04	0,10	14,63	99,59

Δείγμα	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3t}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI ¹	Σύνολο
HAR 17A	51,86	0,05	0,59	16,94	0,09	11,97	0,28	0,04	0,08	17,68	99,58
HAR 18	58,21	0,17	2,51	12,82	0,10	8,85	1,04	0,07	0,18	15,73	99,68
HAR 19	51,02	0,18	2,42	13,09	0,09	10,32	0,21	0,05	0,12	22,11	99,61
HAR 20	61,42	0,10	1,09	12,73	0,04	11,25	0,19	0,03	0,05	12,65	99,55
HAR 21	56,65	0,08	0,95	16,41	0,19	9,87	0,36	0,03	0,05	14,96	99,55
HAR 22	57,86	0,15	1,62	11,24	0,12	7,99	0,50	0,04	0,09	19,98	99,59
HAR 23	55,30	0,16	1,64	15,02	0,11	6,95	0,35	0,04	0,08	19,94	99,59
HAR 24	56,66	0,18	1,65	9,15	0,10	15,34	1,56	0,09	0,22	14,77	99,72
HAR 25	62,26	0,11	1,40	12,37	0,11	11,99	1,22	0,02	0,04	10,00	99,52
Ελάχιστο	39,57	0,05	0,59	4,80	0,03	6,95	0,15	0,03	0,05	10,00	
Μέγιστο	62,26	0,26	3,94	17,99	0,23	21,18	7,85	0,15	0,41	38,00	
Μέση τιμή	53,01	0,15	2,01	11,45	0,09	11,93	0,68	0,06	0,14	20,09	
Τυπική απόκλιση	5,90	0,05	0,74	3,10	0,05	3,59	1,50	0,03	0,08	6,08	
Διάμεσος τιμή	52,73	0,16	1,85	11,44	0,09	11,00	0,26	0,05	0,12	19,96	
¹ LOI: Απώλεια πύ	LOI: Απώλεια πύρωσης 1050 °C/2,5h										

Επίσης, το οξείδιο του ασβεστίου εμφανίζει μέγιστη τιμή 7.85% κ.β. στο δείγμα Har2, ελάχιστη 0,15% κ.β. στο δείγμα Har13 και μέση τιμή 1.5±1,5 % κ.β. και ενδιάμεση τιμή 0,26 % κ.β. Τα υπόλοιπα οξείδια του τιτανίου, μαγγανίου, καλίου και νατρίου παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές. Συγκεκριμένα, οι τιμές του τιτανίου κυμαίνονται από τη μέγιστη στο δείγμα Har1 0.26% κ.β. έως την ελάχιστη στο δείγμα Har17A 0,05% κ.β. με μέση τιμή 0.15±0,05 % κ.β. και ενδιάμεση τιμή 0,16 % κ.β. Ομοίως το μαγγάνιο έχει ως μέγιστη τιμή 0.23% κ.β. στο δείγμα Har15, ελάχιστη τιμή 1.000 κ.β. στα Har9-12 και μέση τιμή 0,09±3,59% κ.β. και ενδιάμεση τιμή 1.1% κ.β. Το κάλιο εμφανίζει μέγιστη τιμή 0,41% κ.β. στο δείγμα Har1, ελάχιστη τιμή 0.05% κ.β. στα Har19-20 και μέση τιμή 0.14±0,08 % κ.β. με ενδιάμεση τιμή 0,12% κ.β. Τέλος οι τιμές του νατρίου κυμαίνονται μεταξύ της υψηλότερης στο δείγμα Har1 0.15% κ.β. και ενδιάμεση τιμή 0,12% κ.β.

Στην εικόνα 65 ακολουθούν οι διακυμάνσεις των λόγων των οξειδίων των κύριων στοιχείων του αργιλικού κλάσματος προς το ολικό. Γενικά δεν παρατηρείται ιδιαίτερος εμπλουτισμός ή πτώχευση των οξειδίων του αργιλικού κλάσματος ως προς το ολικό. Εξαίρεση αποτελούν στο TiO_{2C} το οποίο παρουσιάζεται εμπλουτισμένο έως 2,5 φορές στα δείγματα Har 15,17A και 24. Στο CaOc στο δείγμα Har 2 το οποίο παρουσιάζει εμπλουτισμό έως 17 φορές. Και τα δείγματα 18 και 24 με τιμές εμπλουτισμού 4 και 5 αντίστοιχα. Και τέλος το K_2O_C το οποίο παρουσιάζει εμπλουτισμό έως 11 φορές παραπάνω στο δείγμα Har24 και μικρότερες τιμή έως 4 στο δείγμα 17^A.

Συγκεκριμένα το CaOc παρουσιάζει εμπλουτισμό 2,3 φορές στο δείγμα Pil πράσινο και πτώχευση στα δείγματα Pil 0B έως Pilκόκκινο. Επίσης το NaO_C εμφανίζει μικρό εμπλουτισμό έως 2 φορές στα δείγματα Pil1 έως Pil-3.











Εικόνα 65 Διακύμανση των λόγων των κύριων οξειδίων του αργιλικού κλάσματος προς το ολικό κλάσμα από τη θέση/ορυχείο Χαραμή

4.3.3.3.2. ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ

Στο Πίνακα 38 παρουσιάζονται οι τιμές των ιχνοστοιχείων του αργιλικού κλάσματος (<2μm) από τη θέση Χαραμή. Τα ιχνοστοιχεία με αυξημένες συγκεντρώσεις είναι τα: χρώμιο, νικέλιο, θείο, χαλκός, βάριο, κασσίτερος και ψευδάργυρος, ενώ απουσιάζουν οι σπάνιες γαίες.

Πίνακας 3 εξεταζόμενο	8 Περιεκ ων δειγμά	ατικότητα των από τι	(ppm) ι η θέ σ η/ορ	χνοστοιχεί υχείο Χαρο	ίων του αμή	αργιλικοί	ο κλάσμα	τος των
Δείγμα	Ag	As	Ba	Со	Cr	Cu	Hf	Ni
O.A. (ppm)	9	2	42	4	17	4	12	5
HAR 1	57	38	-	-	1188	186	6	6128
HAR 2	35	18	-	-	838	126	4	4095
HAR 3	-	7	-	97	851	83	4	2651
HAR 4	-	-	-	94	1225	95	4	3155
HAR 5	14	-	-	-	674	65	-	1998
HAR 6	89	-	-	-	952	122	-	4622
HAR 7	50	-	-	-	1291	156	6	6036
HAR 8	-	4	-	68	1262	56	3	1923
HAR 9	-	-	88	44	1043	68	-	2254
HAR 10	-	19	88	44	1022	77	-	2524
HAR 11	5	15	-	35	1199	81	-	2642

Δείγμα	Ag	As	Ba	Со	Cr	Cu	Hf	Ni
HAR 12	11	12	100	-	1120	82	-	2785
HAR 13	38	-	-	-	1277	142	7	5464
HAR 14	36	-	-	-	1047	120	6	4588
HAR 15	-	-	92	157	1690	146	7	5327
HAR 16	13	-	-	-	1096	128	7	4823
HAR 17	38	42	-	-	922	122	-	4384
HAR 17A	43	-	135		1044	163	8	6494
HAR 18	26	11	-	-	960	164	6	5852
HAR 19	-	-	-	-	919	112	5	4290
HAR 20	6	-	-	-	1371	145	6	4936
HAR 21	20	-	-	-	2249	206	9	7614
HAR 22	13	13	107	-	886	119	6	4379
HAR 23	56	-	-	-	1436	206	8	8027
HAR 24	38	17	-	-	1050	164	7	5165
HAR 25	59	21	-	-	1327	208	8	7297
Ελάχιστο	5	4	88	35	674	56	3	1923
Μέγιστο	89	42	135	157	2249	208	9	8027
Μέση τιμή	34	18	102	77	1152	129	6	4594
Τυπική απόκλιση	22	11	18	43	313	45	2	1751
Διάμεσος τιμή	36	16	96	68	1073	124	6	4605
Ο.Α.: Όριο αν	ίχνευσης.							

Συνέχεια Πιν. 38) Περιεκτικότητα (ppm) ιχνοστοιχείων του αργιλικού κλάσματος των εξεταζόμενων δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Χαραμή												
Δείγμα	Pb	Rb	S	Se	Sn	Sr	Zn	Zr				
O.A. (ppm)	4	1	63	2	40	1	2	3				
HAR 1	140	16	614	-	330	5	200	15				
HAR 2	83	14	304	-	193	130	132	15				
HAR 3	45	13	-	-	-	5	108	23				
HAR 4	31	14	-	-	-	6	92	-				
HAR 5	16	8	-	-	177	2	49	-				
HAR 6	37	9	282	2	697	2	104	8				
HAR 7	41	13	235	-	358	7	150	7				
HAR 8	12	4	-	-	-	5	52	17				
HAR 9	29	7	-	2	-	5	80	19				
HAR 10	152	8	-	2	52	4	80	18				
HAR 11	113	10	-	-	64	5	85	20				
HAR 12	91	10	-	-	106	4	83	-				
HAR 13	28	15	-	-	179	4	147	16				
HAR 14	30	13	165	-	206	3	117	12				
HAR 15	62	12	-	2	-	4	130	13				
HAR 16	47	11	277	-	127	4	204	13				
HAR 17	257	8	211	2	208	2	184	10				

Δείγμα	Pb	Rb	S	Se	Sn	Sr	Zn	Zr
HAR 17A	61	9			289	2	157	5
HAR 18	89	12	149		178	6	162	15
HAR 19	25	7		2	50	2	98	11
HAR 20	43	6	145		108	3	120	11
HAR 21	66	9	329	1	186	2	165	7
HAR 22	74	6	278		145	2	260	6
HAR 23	82	7	88		379	3	278	9
HAR 24	113	14	302	1	248	11	239	11
HAR 25	97	8	219		370	3	248	7
Ελάχιστο	12	4	88	1	50	2	49	5
Μέγιστο	257	16	614	2	697	130	278	23
Μέση τιμή	72	10	257	2	221	9	143	13
Τυπική απόκλιση	53	3	125		148	25	64	5
Διάμεσος τιμή	62	10	256	2	186	4	131	12
Ο.Α.: Όριο ανίχνε	υσης.							

Πιο αναλυτικά, το χρώμιο παρουσιάζει μέγιστη τιμή 2249 ppm στο δείγμα Har21, ελάχιστη 674 ppm στο δείγμα Har5, μέση τιμή 1152±313 ppm και ενδιάμεση τιμή 1073ppm. Αντίστοιχα το νικέλιο μετρήθηκε από 8027 ppm στο Har23 έως 1923 ppm στο Har8, με μέση τιμή 4594±1751 ppm και με ενδιάμεση τιμή 4605 ppm. Οι τιμές του χαλκού κυμαίνονται από τη μέγιστη με 208 ppm στο δείγμα Har25 έως την ελάχιστη 56ppm στο δείγμα Har8, με μέση τιμή 126±45 ppm και ενδιάμεση τιμή 124ppm.

Το θείο παρουσιάζει μέγιστη τιμή 614 ppm στο δείγμα Har1, ελάχιστη στο Har23 88 ppm με μέση τιμή 257±125 ppm και ενδιάμεση τιμή 256 ppm. Επίσης ο ψευδάργυρος παρουσιάζει μέγιστη τιμή 278 ppm στο δείγμα Har23, ελάχιστη τιμή 49 ppm στο δείγμα Har5, με μέση τιμή 143±64ppm και ενδιάμεση τιμή 131ppm.

Ακόμη ο μόλυβδος στο δείγμα Har17 παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή 257 ppm, ελάχιστη στο δείγμα Har8 12 ppm μέση τιμή 72±53 ppm και ενδιάμεση τιμή 62 ppm. Ομοίως, ο κασσίτερος αντίστοιχα εμφανίζει μέγιστη τιμή 697 ppm στο δείγμα Har 6, ελάχιστη 50 pmm στο Har19 με μέση τιμή 221±148 ppm και ενδιάμεση τιμή 186 ppm. Οι τιμές του βαρίου κυμαίνονται από 88ppm στα δείγματα Har9,10 έως 135ppm στο δείγμα Har17A, με μέση τιμή 102±18 ppm και ενδιάμεση τιμή 96ppm. Στη συνέχεια ακολουθούν τα ιχνοστοιχεία με μικρότερα ποσοστά συγκέντρωσης στα δείγματα. Συγκεκριμένα ο άργυρος μετρήθηκε με τιμές από 5ppm στο δείγμα Har5 έως 89 ppm στο δείγμα Har6, με μέση τιμή 34±22 ppm και ενδιάμεση τιμή 36ppm. Αντίστοιχα το αρσενικό βρέθηκε με τιμές από 4ppm στο δείγμα Har8 έως 42 ppm στο δείγμα Har17, με μέση τιμή 18±11ppm και μέση τιμή 36 ppm.

To χάφνιο εντοπίστηκε σε χαμηλές συγκεντρώσεις από 3 ppm στο δείγμα Har8 έως 9 ppm στο δείγμα Har21, με μέση τιμή 6±2 ppm και ενδιάμεση τιμή 6 ppm. Οι τιμές για το ρουβίδιο μετρήθηκαν από 4 ppm στο δείγμα Har 8 έως 16 ppm στο δείγμα Har 1, με μέση τιμή 10±3 ppm και ενδιάμεση τιμή 10 ppm. Το σελήνιο επίσης μετρήθηκε σε χαμηλές συγκεντρώσεις από 1 έως 2 ppm. Οι τιμές του στροντίου κυμαίνονται από 2 ppm στα δείγματα Har 5,6,17,17A, 19, 21, 22 έως 130 ppm στο δείγμα Har2 με μέση τιμή 9±25 ppm και ενδιάμεση τιμή 4 ppm. Τέλος, οι τιμές για το ζιρκόνιο βρέθηκαν από 5 ppm στο δείγμα Har17A έως 23 ppm στο δείγμα Har 3, με μέση τιμή 13±5 ppm και ενδιάμεση τιμή 12 ppm.

Στη συνέχεια ακολουθεί το διάγραμμα κανονικοποίησης των ιχνοστοιχείων του αργιλικού κλάσματος στη θέση Πευκάκι ως προς τις μέσες τιμές των παγκόσμιων εδαφών (Kabata and Pendias, 1995).



Εικόνα 66 Διάγραμμα κανονικοποίησης ιχνοστοιχείων, των δειγμάτων αργιλικού κλάσματος (<2μm) από τη θέση/ορυχείο Χαραμή, ως προς τη μέση σύσταση των παγκόσμιων ιζημάτων (Kabata and Pendias, 1995)

Από το διάγραμμα γίνεται αντιληπτό πως το χρώμιο, το κοβάλτιο και το νικέλιο παρουσιάζουν εμπλουτισμό από 3 έως 300 φορές, ενώ υψηλό εμπλουτισμό από 30 έως 700 φορές παρουσιάζουν ο άργυρος και ο κασσίτερος. Εμπλουτισμό από 2 έως 5 φορές παρουσιάζουν ο χαλκός και το σελήνιο. Εμπλουτισμό έως 10 φορές
παρουσιάζουν σε ορισμένα δείγματα ο ψευδάργυρος (19 δείγματα), το αρσενικό (8 δείγματα), το χάφνιο (6 δείγματα) και ο μόλυβδος (18 δείγματα).

Στα διαγράμματα της Εικόνας 67, παρουσιάζεται η διακύμανση των ιχνοστοιχείων του αργιλικού κλάσματος προς το ολικό κλάσμα από τη θέση/ορυχείο Χαραμή. Το βάριο εντοπίζεται εμπλουτισμένο από 2,5 έως 17 φορές στα δείγμα Har 9,10,12,17A,22. Ο χαλκός όπως και στις προηγούμενες θέσεις/ορυχεία παρουσιάζει εμπλουτισμό σε όλα τα δείγματα από 2 έως 26 φορές. Αντίστοιχα το χάφνιο εντοπίζεται σε μερικά δείγματα Har7,8,13-17,18-25. με τιμές εμπλουτισμού έως 35 φορές. Αντίστοιχα με τις προηγούμενες θέσεις/ορυχεία το νικέλιο παρουσιάζει σχεδόν σε όλα τα δείγματα εμπλουτισμό έως 3,5 φορές εκτός από το δείγμα Har5. Όσον αφορά το μόλυβδο παρουσιάζεται με υψηλές τιμές εμπλουτισμού σε όλα τα δείγματα έως 67 φορές. Το ρουβίδιο εντοπίζεται με σχετικά αυξημένο εμπλουτισμό έως 5 φορές στα δείγματα Har 17A,20,21,24,25. Οι τιμές εμπλουτισμού για το σελήνιο βρέθηκαν υψηλές έως 20 φορές για τα δείγματα Har6,9,10,15,17,21,24. Το στρόντιο παρουσιάζει εμπλουτισμό 14 φορές στο δείγμα Har2. Σχετικά υψηλές τιμές εμπλουτισμού έως 4 φορές εντοπίζονται στο ψευδάργυρο, πλην του δείγματος Har5.















Εικόνα 67. Διακύμανση των λόγων των ιχνοστοιχείων του αργιλικού κλάσματος προς το ολικό κλάσμα από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί

4.3.3.4. ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ ΣΤΟ ΟΛΙΚΟ ΚΑΙ ΑΡΓΙΛΙΚΟ (<2μm) ΚΛΑΣΜΑ

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για τις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στις τρεις θέσεις/ορυχεία προέκυψε πως τα ιχνοστοιχεία: Ag, V, Ba, Be, Bi, Ga, Ge, Th, Cd, Cs, Sn, Co, Li, Pb, Ni, U, Rb, Se, Sc, Sr, Ta, Cu, Cr και Zn παρουσιάζουν εμπλουτισμό σε σχέση με τα παγκόσμια μοντέλα κανονικοποίησης. Παρακάτω θα αναλυθούν εν συντομία τα γεωχημικά χαρακτηριστικά τους.

Άργυρος

Ο άργυρος εμφανίζεται συνήθως ως ιχνοστοιχείο σε θειούχα ορυκτά, όπως ο σφαλερίτης, ο γαληνίτης μαζί με άλλα ιχνοστοιχεία όπως το κοβάλτιο, ο μόλυβδος, το νικέλιο, το αρσενικό και το αντιμόνιο (Ure and Berrow, 1982). Σε ιζηματογενής σχηματισμούς, τα επίπεδα εμπλουτισμού του αργύρου κατά τη διάρκεια της απόθεσης του ιζήματος, καθορίζονται από τις τιμές pH και τη παρουσία οργανικής ύλης, αλλά και από το μητρικό πέτρωμα ως πηγή προέλευσης του κλαστικού υλικού. Τα κατιόντα του αργύρου σε συνθήκες με χαμηλή οξύτητα μπορούν να αντικαταστήσουν κατιόντα καλίου κυρίως στη δομή των αργιλικών ορυκτών (Ure and Berrow, 1982). Η συμπεριφορά αυτή σε συνδυασμό με τις προσροφητικές ικανότητες των αργίλων έχει

ως αποτέλεσμα ο άργυρος να συγκεντρώνεται στην άργιλο παρά στην ιλύ ή την άμμο (Chao and Anderson, 1974).

Αρσενικό

Το αρσενικό παρουσιάζει ισχυρό χαλκόφιλο χαρακτήρα και εντοπίζεται σε ορυκτά όπως ο αρσενοπυρίτης και η σανδαράχη. Επίσης, εντοπίζεται σε μικτά θειούχα ορυκτά όπως ο σφαλερίτης, ο σιδηροπυρίτης και ο τενναντίτης. Κατανέμεται ομοιόμορφα στους διάφορους τύπους πετρωμάτων χωρίς να παρουσιάζει κάποιο εκλεκτικό εμπλουτισμό (Mielke, 1979). Σε ιζηματογενή περιβάλλοντα η κινητικότητά του είναι περιορισμένη, καθώς απορροφάται έντονα από τα αργιλικά ορυκτά και τα υδροξείδια (Reimann et al., 2003), ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό του αρσενικού συγκεντρώνεται στο αργιλικό κλάσμα (Kabata-Pendias, 2001).

Βανάδιο

Το βανάδιο ως ιχνοστοιχείο έχει εντοπιστεί στη χημική σύσταση των πυρόξενων, των αμφιβόλων, σε μαρμαρυγίες και σε απατίτη (Snyder, 1999). Συχνά αντικαθιστά το σίδηρο στη χημική σύσταση του μαγνητίτη και σε άλλα σιδηρομαγνησιούχα ορυκτά κατά τα πρώιμα στάδια της κρυστάλλωσης του μάγματος (Curtis, 1964). Υψηλές τιμές βαναδίου έχουν παρατηρηθεί κυρίως σε μαφικά πετρώματα παρά σε όξινα ή ενδιάμεσης σύστασης (Mielke, 1979). Έχει παρατηρηθεί πως οι υψηλότερες τιμές βαναδίου αναφέρονται σε σχηματισμούς που έχουν σχηματιστεί από τη διάβρωση υπερβασικών πετρωμάτων (Kabata-Pendias, 2001). Τα οξείδια του σιδήρου μπορούν να δεσμεύσουν μέρος του βαναδίου κατά τη διάβρωση των υπερβασικών πετρωμάτων, ωστόσο το μεγαλύτερο ποσοστό συγκρατείται από τα αργιλικά ορυκτά.

Βάριο

Το βάριο, όσον αφορά τη γεωχημική του συμπεριφορά, παρουσιάζει ομοιότητες με το ασβέστιο, το στρόντιο και τις βαρύτερες αλκαλικές γαίες. Εμφανίζει παρόμοια ιοντική ακτίνα με το κάλιο και για αυτό, λόγω υποκατάστασης, εντοπίζεται κυρίως σε καλιούχους αστρίους και μαρμαρυγίες. Επίσης, αντικαθιστά το ασβέστιο σε πυρόξενους, αμφίβολους, ασβεστίτη και απατίτη. Αναφορικά με τη παρουσία του σε ιζηματογενή πετρώματα, αυτή σχετίζεται με την παρουσία καλιούχων αστρίων, αργιλικών ορυκτών, αλλά και ένυδρων οξειδίων μαγγανίου και σιδήρου (Wedepohl, 1978). Σε συνθήκες διάβρωσης δεν παρουσιάζει έντονη κινητικότητα, καθώς απορροφάται ισχυρά από τα αργιλικά ορυκτά ή συγκρατείται από τα οξείδια και υδροξείδια σιδήρου και μαγγανίου (Kabata-Pendias, 2001).

Βηρύλλιο

Η παρουσία βηρυλλίου σχετίζεται κυρίως με γρανίτες και πηγματίτες (Ure & Berrow, 1982) και εμφανίζεται με τη μορφή της βηρύλλου ή της χρυσοβήρυλλου. Ωστόσο, περιέχεται και στη σύσταση μαρμαρυγιών όπως ο μοσχοβίτης (Wedepohl, 1978). Η παρουσία βηρυλλίου στα ιζηματογενή πετρώματα είναι ένδειξη παρουσίας μαρμαρυγιών (Ure & Berrow, 1982). Επίσης, λόγω παρόμοιας ιοντικής ακτίνας με το αργίλιο, το αντικαθιστά στη χημική σύσταση ορυκτών όπως οι μοντμοριλλονιτικές άργιλοι (Marshall & Fairbridge, 1999, Kabata-Pendias 2001).

Βισμούθιο

Το βισμούθιο αν και διαχωρίζεται από τα θειούχα ορυκτά λόγω των χαλκόφιλων ιδιοτήτων του, εντοπίζεται στη σύσταση του χαλκοπυρίτη και του σφαλερίτη (Angino & Long, 1969). Τα υπερβασικά πετρώματα παρουσιάζουν χαμηλές τιμές συγκέντρωσης βισμουθίου σε σχέση με τα ενδιάμεσα και τα όξινα πετρώματα (Levinson, 1980, Lueth, 1999). Σε ιζηματογενής σχηματισμούς, η παρουσία του συνδέεται με υπολείμματα γρανιτικών πετρωμάτων ή οργανικού υλικού, ενώ ως επουσιώδες ορυκτό, σε μερικά ιζήματα, ο βισμίτης (Bi₂O₃) μπορεί να προκύψει από την οξείδωση θειούχων ορυκτών (Wedepohl, 1978).

Γάλλιο

Το γάλλιο παρουσιάζει παρόμοια χαρακτηριστικά με τον ψευδάργυρο, καθώς εμφανίζουν την ίδια ηλεκτρονική δομή, αλλά έχει ελαφρώς μικρότερη ιοντική ακτίνα. Παράλληλα, εμφανίζει και μια ασθενή χαλκόφιλη συμπεριφορά. Για αυτούς τους λόγους, κάτω από συγκεκριμένες υδροθερμικές συνθήκες, μπορεί να εμπλουτιστεί στη χημική σύσταση του σφαλερίτη. Επίσης, ως ιχνοστοιχείο μπορεί να αντικαταστήσει το αργίλιο και το σίδηρο στη χημική σύσταση των αμφιβόλων, σε μαρμαρυγίες, αργιλικά ορυκτά και αστρίους. Σε ιζηματογενή πετρώματα, κατά τη διάρκεια συνθηκών διάβρωσης, το γάλλιο έχει τη τάση να συσσωρεύεται μαζί με το αργίλιο σε αργιλικά ορυκτά ή να παραμείνει στους υπολειμματικούς αστρίους (Mielke, 1979). Αν και γενικά είναι ένα σχετικά δυσκίνητο στοιχείο, παρουσιάζει έντονη κινητικότητα σε

όξινες συνθήκες και ιδιαίτερα σε συνθήκες διάβρωσης σουλφιδίων (Shiller & Frilot, 1996).

Γερμάνιο

Το γερμάνιο, αν και σπάνιο στοιχείο, έχει εντοπιστεί σε θειούχα κοιτάσματα με χαλκό, χαλκοπυρίτη, σφαλερίτη, γαληνίτη κ.ά. και παρουσιάζει υψηλότερες συγκεντρώσεις σε όξινης σύστασης πυριγενή πετρώματα παρά σε βασικά και υπερβασικά (Mielke, 1979, Schroll, 1999). Σε κλαστικά ιζηματογενή πετρώματα οι συγκεντρώσεις του δεν ξεπερνάνε τα 1-2 ppm. Ως στοιχείο παρουσιάζει μέτρια κινητικότητα, ενώ συγκρατείται εύκολα από τα αργιλικά ορυκτά και τα οξείδια σιδήρου (Kabata-Pendias, 2001).

Θείο

Το θείο κυρίως συναντάται στις μεταλλοφορίες θειούχων ορυκτών όπως ο σιδηροπυρίτης, ο γαληνίτης, ο σφαλερίτης, η κιννάβαρις κ.ά. Επίσης, συναντάται σε εβαποριτικά ορυκτά όπως ο βαρύτης, η γύψος ο ανυδρίτης και ο εψωμίτης. Άλλα ορυκτά που περιέχουν στη σύσταση τους θείο είναι, μεταξύ άλλων, οι πυρόξενοι, οι άστριοι και οι μαρμαρυγίες. Τα βασικά και υπερβασικά πετρώματα παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεις θείου (Wedepohl, 1978)

Θόριο

Υψηλές συγκεντρώσεις θορίου συναντώνται κυρίως σε γρανιτικά πετρώματα και λιγότερο σε μαφικά (Condie, 1993, Gao et al., 1998). Εντοπίζεται σε ιζηματογενείς σχηματισμούς, διότι φιλοξενείται σε ορυκτά όπως το ζιρκόνιο και ο μοναζίτης τα οποία είναι ανθεκτικά στη χημική και φυσική διάβρωση. Όταν το θόριο απελευθερωθεί απορροφάται ισχυρά από τα αργιλικά ορυκτά. Για αυτό το λόγω υψηλές τιμές θορίου παρουσιάζουν οι ιλυόλιθοι και οι σχιστόλιθοι σε σχέση με τους ψαμμίτες (Mielke, 1979)

Κάδμιο

Το κάδμιο ως χαλκόφιλο στοιχείο, συχνά εντοπίζεται ως υποκατάστατο του υδραργύρου, του χαλκού, του μόλυβδου και του ψευδαργύρου στη χημική σύσταση των θειούχων ορυκτών (Fergusson, 1990). Οι αυξημένες τιμές καδμίου σε μια περιοχή, σε συνδυασμό με μόλυβδο και ψευδάργυρο, αποτελούν ενδείξεις θειούχου

μεταλλοφορίας. Σε ιζηματογενή περιβάλλοντα συγκρατείται από αργιλικά ορυκτά και οξείδια μαγγανίου (Hem, 1992). Ωστόσο, το αργιλικό κλάσμα δεν είναι αυτό που ελέγχει τη κατανομή του καδμίου σε ένα ίζημα, καθώς δεν δεσμεύει πάνω από 10% της συνολικής του ποσότητας (Kabata-Pendias, 2001).

Καίσιο

Το καίσιο παρουσιάζει λιθόφιλο χαρακτήρα, ενώ συμπεριφέρεται χημικά όπως το ρουβίδιο. Υψηλές συγκεντρώσεις καισίου εντοπίζονται σε όξινα πυριγενή πετρώματα. Σε συνθήκες διάβρωσης, δεσμεύεται λόγω μικρής ιοντικής ακτίνας εύκολα από τα ορυκτά της αργίλου, ενώ τείνει να συσσωρεύεται στο αργιλικό κλάσμα (Paasikallio, 1999).

Κασσίτερος

Ο κασσίτερος παρουσιάζει σιδηρόφιλο χαρακτήρα και εντοπίζεται ως επουσιώδες στοιχείο στο μοσχοβίτη, στο βιοτίτη, την αμφίβολο και το ρουτίλιο, καθώς μπορεί να αντικαταστήσει το τιτάνιο και τον τρισθενή σίδηρο στη δομή τους. Συνήθως, αυξημένες συγκεντρώσεις σε κασσίτερο παρουσιάζουν τα όξινα πυριγενή πετρώματα, που συγκεντρώνεται σε ορυκτά όπως η κεροστίλβη, οι μαρμαρυγίες, οι γρανάτες, ο ιλμενίτης, ο τιτανίτης και ο μαγνητίτης, αντί τα υπερβασικά (Mielke, 1979). Σε ιζηματογενή περιβάλλοντα, η συγκέντρωση του κασσιτέρου εξαρτάται από τη παρουσία ανθεκτικών ορυκτών που τον περιέχουν (Wedepohl, 1978).

Κοβάλτιο

Το κοβάλτιο παρουσιάζει χαλκόφιλο και σιδηρόφιλο χαρακτήρα και συμμετέχει ως επουσιώδες στοιχείο στη χημική σύσταση του ολιβίνη, των αμφίβολων, του πυρόξενου, των μαρμαρυγιών, των γρανατών και του σφαλερίτη. Επίσης, εντοπίζεται σε θειούχες ενώσεις του σιδήρου όπως ο σιδηροπυρίτης και ο αρσενοπυρίτης ή ο μαγνητίτης (Ure & Berrow, 1982). Λόγω παρόμοιου ηλεκτρικού φορτίου και ιοντικής ακτίνας με το σίδηρο και το μαγνήσιο παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις σε υπερβασικά πετρώματα αντί σε όξινα (Wedepohl, 1978). Σε ιζηματογενή πετρώματα, τείνει να συγκεντρώνεται στο λεπτόκοκκο κλάσμα, ενώ η παρουσία του υποδηλώνει την ύπαρξη μαφικών ορυκτών (Ure & Berrow, 1982).

Λίθιο

Το λίθιο ως λιθόφιλο στοιχείο εντοπίζεται κυρίως σε πυριτικά ορυκτά και ως επουσιώδες στοιχείο σε ορυκτά όπως οι αμφίβολοι, οι καλιούχοι άστριοι, τα αργιλικά ορυκτά, ο πυρόξενος, ο τουρμαλίνης και ο ιλλίτης (Ure & Berrow, 1982). Κοινό γνώρισμα όλων αυτών είναι ότι μπορεί να αντικαταστήσει το κάλιο, το νάτριο και το μαγνήσιο. Σύμφωνα με τους Hu και Gao (2008), το λίθιο εμφανίζει υψηλότερες συγκεντρώσεις σε όξινα πυριγενή πετρώματα παρά σε υπερβασικά.

Μόλυβδος

Ο μόλυβδος αποτελεί χαλκόφιλο στοιχείο και σχηματίζει θειούχα ορυκτά όπως ο γαληνίτης. Επίσης, σε ίχνη εντοπίζεται στη σύσταση των αστρίων, των μαρμαρυγιών, του ζιρκονίου και του μαγνητίτη. Παρουσιάζει εμπλουτισμό σε όξινα πετρώματα παρά σε υπερβασικά (MacDonald et al., 1973). Σε ιζηματογενή πετρώματα η συγκέντρωσή του ελέγχεται κυρίως από τα πρωτογενή κλαστικά ορυκτά όπως τα θειούχα ορυκτά (Heinrichs 1974, Heinrichs et al., 1980).

Νικέλιο

Το νικέλιο παρουσιάζει σιδηρόφιλο χαρακτήρα με χαλκόφιλες και λιθόφιλες τάσεις, ενώ συναντάτε σε πολλά ορυκτά όπως ο πετλανδίτης και ο νικελίνης. Το ιοντικό του μέγεθος είναι μεταξύ μαγνησίου και του δισθενούς σιδήρου. Για αυτό το λόγο, κατά τη κρυστάλλωση ενός μάγματος, διαχωρίζεται με τα σιδηρομαγνησιούχα ορυκτά όπως π.χ. οι ορθοπυρόξενοι, ο ολιβίνης και ο σπινέλιος, Εξαιτίας αυτής της συμπεριφοράς του παρουσιάζει εμπλουτισμό σε βασικά και υπερβασικά πετρώματα. Οι τιμές νικελίου παρουσιάζει εμπλουτισμό σε βασικά και υπερβασικά πετρώματα. Οι τιμές νικελίου παρουσιάζουν υψηλές τιμές συγκέντρωσης σε υπερβασικά-βασικά πετρώματα και χαμηλότερες σε ενδιάμεσα και όξινα (Mielke, 1979). Έτσι, η συγκέντρωση του νικελίου θα σχετίζεται με αυτές του μαγνησίου, του κοβαλτίου και του χρωμίου (Levinson 1974, 1980, Rose et al., 1979). Μια ακόμη ομάδα ορυκτών, στον οποίων τη χημική σύσταση εντοπίζεται το νικέλιο είναι τα θειούχα ορυκτά όπως ο σιδηροπυρίτης και ο χαλκοπυρίτης, έχοντας καλή συσχέτιση με τον χαλκό (Wedepohl, 1978). Σε ιζηματογενή περιβάλλοντα, το νικέλιο συνήθως συγκρατείται από τα κλαστικά σιδηρομαγνησιούχα ορυκτά, τα αργιλικά ορυκτά, τα οξείδια σιδήρου και τα ένυδρα οξείδια σιδήρου και μαγγανίου.

Νιόβιο

Το νιόβιο εμφανίζει λιθόφιλο μεταλλικό χαρακτήρα. Έχει παρόμοια ιοντική ακτίνα με το ταντάλιο για αυτό συνήθως εντοπίζονται μαζί. Εντοπίζεται σε ίχνη σε ορυκτά όπως το ρουτίλιο, ο βιοτίτης και το ζιρκόνιο. Υψηλές συγκεντρώσεις νιόβιου σχετίζονται με αλκαλικούς γρανίτες, αλλά και βωξίτες (Fleischer et al., 1952, Pollard, 1989). Ωστόσο έχει παρατηρηθεί να αντικαθιστά το τιτάνιο με αποτέλεσμα να έχει εντοπιστεί και σε βασικά πετρώματα (Reimann et al., 2003).

Ουράνιο

Το ουράνιο παρουσιάζει λιθόφιλο μεταλλικό χαρακτήρα και εντοπίζεται ως επουσιώδες στοιχείο μεταξύ άλλων στη δομή του ζιρκονίου, του απατίτη, του μοναζίτη και του αλλανίτη. Συνήθως εντοπίζεται σε όξινα πυριγενή πετρώματα όπως οι γρανίτες και οι πηγματίτες. Στα βασικά και υπερβασικά πετρώματα οι συγκεντρώσεις του ουρανίου είναι χαμηλές (Mielke, 1979)

Ρουβίδιο

Το ρουβίδιο αποτελεί ένα λιθόφιλο μεταλλικό στοιχείο, το οποίο δεν σχηματίζει από μόνο του ορυκτά. Εντοπίζεται σε πολλά από τα συνηθισμένα ορυκτά καθώς, λόγο παρόμοιας ιοντικής ακτίνας με το κάλιο, το υποκαθιστά. Παράδειγμα συνηθισμένων ορυκτών στα οποία εντοπίζεται, αποτελούν ο μοσχοβίτης και οι καλιούχοι άστριοι. Υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης ρουβιδίου έχουν παρατηρηθεί σε ενδιάμεση σύστασης πυριγενή πετρώματα και χαμηλότερες σε υπερβασικά πετρώματα (Mielke, 1979). Σε ιζηματογενή πετρώματα εντοπίζεται σε μαρμαρυγίες, αργιλικά ορυκτά και καλιούχους αστρίους. Σε συνθήκες διάβρωσης, παρουσιάζει μικρή κινητικότητα, ενώ τείνει να συγκεντρώνεται σε ιλυόλιθους, καθώς δεσμεύεται κυρίως από αργιλικά ορυκτά όπως ο ιλλίτης και ο μοντμοριλλονίτης, Αυτός είναι και ο λόγος που μπορεί να εμφανίζεται εμπλουτισμός του ρουβιδίου στους ιλυόλιθους έναντι του καλίου.

Σελήνιο

Το σελήνιο αποτελεί ένα χαλκόφιλο, μη μεταλλικό στοιχείο το οποίο εντοπίζεται συχνά ως υποκατάστατο του θείου σε θειούχα ορυκτά όπως ο σιδηροπυρίτης, ο σφαλερίτης και ο χαλκοπυρίτης. Έτσι, συγκεντρώνεται σε θειούχα κοιτάσματα, σε διαγενετικού τύπου σιδηροπυρίτη των λεπτόκοκκων ιζημάτων και σε κοιτάσματα ουρανίου μέσα σε ψαμμίτες (Howard, 1977). Σε όξινες συνθήκες είναι ένα ιδιαίτερα ευκίνητο στοιχείο, ενώ η κινητικότητά του μειώνεται με την αύξηση των τιμών του pH (Gondi et al., 1992). Επίσης απορροφάται από αργιλικά ορυκτά.

Σκάνδιο

Το σκάνδιο εμφανίζει λιθόφιλη συμπεριφορά, ενώ σπάνια σχηματίζει ορυκτά. Παρουσιάζει μεγάλη ιοντική ακτίνα, έτσι συχνά στα πετρώματα αντικαθιστά το αργίλιο και το σίδηρο. Εντοπίζεται σε σιδηρομαγνησιούχα ορυκτά, όπως οι σιδηρούχοι πυρόξενοι, καθώς αντικαθιστά ευκολότερα το τρισθενή σίδηρο, αλλά και στον ολιβίνη σε μικρότερες ποσότητες αφού δεν αντικαθιστά εύκολα τον δισθενή σίδηρο. Επίσης, εντοπίζεται στους πηγματίτες σε ορυκτά όπως οι γρανάτες και η βήρυλλος. Όσον αφορά την περιεκτικότητά του στα πετρώματα παρουσιάζει υψηλότερες τιμές στα βασικά-υπερβασικά πετρώματα και λιγότερο στα όξινα (Rudnick and Gao, 2003). Γεωχημικά συνδέεται με σιδηρόφιλα στοιχεία όπως το χρώμιο, το κοβάλτιο και ο σίδηρος. Σε ιζηματογενή περιβάλλοντα συγκρατείται κυρίως από τα ορυκτά της αργίλου, ενώ παρουσιάζει χαμηλές τιμές σε αμμώδη οργανικά εδάφη σε αντίθεση με εδάφη από γρανιτικά και ηφαιστειακά πετρώματα (Kabata-Pendias 2001, Kabata-Pendias & Mukherjee 2007).

Στρόντιο

Το στρόντιο παρουσιάζει λιθόφιλο μεταλλικό χαρακτήρα. Το μέγεθος της ιοντικής του ακτίνας είναι μεταξύ του ασβεστίου και του καλίου τα οποία και αντικαθιστά σε διάφορα ορυκτά όπως οι άστριοι, ο ασβεστίτης η γύψος και ο δολομίτης. Συγκεντρώνεται συνήθως σε ενδιάμεσης σύστασης πετρώματα και λιγότερο σε βασικά – υπερβασικά (Wedepohl, 1978). Σε συνθήκες διάβρωσης απορροφάται ισχυρά από τα ορυκτά της αργίλου, από ανθρακικά αλλά και θειικά ορυκτά (Simmons, 1999). Είναι ένα εύκολα μετακινούμενο στοιχείο σε συνθήκες διάβρωσης, ιδιαίτερα σε οξειδωτικά και όξινα περιβάλλοντα.

Ταντάλιο

Το ταντάλιο εντοπίζεται σχεδόν αποκλειστικά μαζί με το νιόβιο. Περιέχεται στη δομή των πυρόξενων, σε βιοτίτες, αμφίβολους και στον ιλμενίτη (Sitnin 1966). Υψηλότερη τιμή συγκέντρωσης σε ταντάλιο εμφανίζουν τα γρανιτικά πετρώματα και χαμηλότερη τα υπερβασικά (Atkins & Smales, 1960).

Ύττριο

Το ύττριο είναι ένα λιθόφιλο μεταλλικό στοιχείο που σχηματίζει ορυκτά όπως ο ξενότιμος, ενώ συμμετέχει στη χημική σύσταση άλλων ορυκτών όπως οι πυρόξενοι, οι γρανάτες και ο απατίτης. Προσομοιάζει, από χημικής πλευράς, τα βαρύτερα στοιχεία των σπανίων γαιών. Παρουσιάζει ενδιάμεση συμπεριφορά μεταξύ του δυσπρόσιου και του όλμιου (McLennan, 1999c). Κατά τα στάδια της κλασματικής κρυστάλλωσης, παρουσιάζει συμπεριφορά όπως οι βαριές σπάνιες γαίες και συγκεντρώνεται μαζί με τον γρανάτη, τον κλινοπυρόξενο, το βιοτίτη και τη κεροστίλβη. Εμφανίζει εμπλουτισμό σε γρανιτικά πετρώματα (Mielke, 1979). Η συγκέντρωση του σε ιζηματογενείς σχηματισμούς καθορίζεται από τη παρουσία βαρέων και ανθεκτικών ορυκτών όπως ο γρανάτης και το ζιρκόνιο. Σε όξινες συνθήκες κινητοποιείται από τη διαλυτοποίηση των σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών και συγκρατείται ισχυρά από οξείδια σιδήρου και αργιλικά ορυκτά.

Χαλκός

Ο χαλκός παρουσιάζει χαλκόφιλο χαρακτήρα και σχηματίζει ορυκτά όπως ο χαλκοπυρίτης, ο κοβελίνης και ο μαλαχίτης. Εντοπίζεται όμως και σε άλλα ορυκτά όπως στους πυρόξενους, τις αμφίβολους, τους μαρμαρυγίες. Επομένως, παρατηρείται κυρίως σε βασικά-υπερβασικά πετρώματα παρά σε όξινα (Wedepohl, 1978). Μαζί με τον άργυρο και το μόλυβδο εμπλουτίζονται στο αδρόκκοκο κλάσμα των ιζημάτων, ωστόσο ο χαλκός ως πιο ευδιάλυτος εντοπίζεται και στο πιο λεπτόκοκκο κλάσμα (Lottermoser et al., 1999)

Χάφνιο

Το χάφνιο παρουσιάζει σημαντικές χημικές ιδιότητες με το ζιρκόνιο, καθώς εμφανίζουν παρόμοια ιοντική ακτίνα. Εντοπίζεται σε ορυκτά όπως το ζιρκόνιο, στους πυρόξενους και το βιοτίτη.

Χρώμιο

Το χρώμιο αποτελεί ένα λιθόφιλο μεταλλικό στοιχείο το οποίο σχηματίζει ορυκτά όπως ο χρωμίτης, αλλά συμμετέχει και στη δομή άλλων ορυκτών όπως οι σπινέλιοι, οι αμφίβολοι, οι πυρόξενοι και οι γρανάτες. Το τρισθενές χρώμιο λόγο ιοντικής ακτίνας αντικαθιστά συχνά το σίδηρο και το μαγνήσιο κατά τα πρώτα στάδια της κλασματικής κρυστάλλωσης. Έτσι παρουσιάζει εμπλουτισμό σε βασικά και υπερβασικά πετρώματα μαζί με το κοβάλτιο, το νικέλιο και το χαλκό (Levinson, 1974, 1980 Rose et al., 1979). Οι ολιβίνες είναι συνήθως πτωχοί σε χρώμιο σε αντίθεση με τους πυρόξενους, τις αμφίβολους και τους μαρμαρυγίες (Ure and Berrow, 1982). Στα ιζηματογενή πετρώματα, σε συνθήκες αποσάθρωσης, το χρώμιο συμπεριφέρεται όπως το αργίλιο και ο τρισθενής σίδηρος παρουσιάζοντας εμπλουτισμό στα δευτερογενή οξείδια και τα αργιλικά ορυκτά.

Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος είναι ένα χαλκόφιλο στοιχείο και σχηματίζει ορυκτά όπως ο σφαλερίτης, ενώ εντοπίζεται στη χημική σύσταση άλλων ορυκτών όπως στους πυρόξενους, στους μαρμαρυγίες, τις αμφίβολους και το μαγνητίτη. Κατά τα στάδια της κλασματικής κρυστάλλωσης είναι από τα πρώτα στοιχεία που διαχωρίζεται για αυτό παρουσιάζει εμπλουτισμό, κυρίως σε υπερβασικά πετρώματα. Σε υπερβασικά πετρώματα, ο ψευδάργυρος εντοπίζεται κυρίως στη δομή του μαγνητίτη, ενώ στους γρανίτες στους βιοτίτες (Ure and Berrow, 1982). Σε ιζηματογενή πετρώματα η συγκέντρωση του ψευδαργύρου καθορίζεται από τη παρουσία σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών, όπως ο μαγνητίτης ή από τα αργιλικά ορυκτά (Wedepohl, 1978).

4.3.4.ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Ο γραμμικός συσχετισμός μεταξύ των κύριων στοιχείων, ιχνοστοιχείων και της ορυκτολογίας της κάθε ομάδας δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Pearson correlation. Στα αποτελέσματα της συσχέτισης εφαρμόσθηκε φίλτρο ώστε να απορριφθούν όσες τιμές είχαν συντελεστή συσχέτισης <0,65. Στη συνέχεια της στατιστικής ανάλυσης, πραγματοποιήθηκε ανάλυση παραγόντων (factor analysis) και ανάλυση κατά συστάδες (cluster analysis). Σκοπός των αναλύσεων είναι ο εντοπισμός των σχέσεων μεταξύ της ορυκτολογίας, των κύριων οξειδίων και μερικών ιχνοστοιχείων με ισχυρό αποτύπωμα στις χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν ώστε να αναδειχθούν πιθανοί μηχανισμοί κοινής ή όχι προέλευσης/σχηματισμού των αργιλικών ορυκτών.

Για τον έλεγχο της ποιότητας των δεδομένων και της ακαταλληλότητας τους ώστε να εφαρμοσθεί η factor analysis, υπολογίσθηκε ο δείκτης KMO (Keiser-Meyer-Olkin) και ο δείκτης Bartlett's test of Sphericity. Ο δείκτης KMO αξιολογεί την επάρκεια του δείγματος (>0,5), ενώ ο δείκτης Bartlett αξιολογεί το κατά πόσο οι συσχετίσεις μεταξύ των μεταβλητών επιτρέπουν την εφαρμογή της ανάλυσης παραγόντων (p<0,05). Ως μέθοδος εξαγωγής των παραγόντων, χρησιμοποιήθηκε η ανάλυση κύριων συνιστωσών.

Στόχος αυτής της μεθόδου εξαγωγής, είναι να μελετηθεί η συνολική διακύμανση των μεταβλητών. Σκοπός είναι το μεγαλύτερο ποσοστό διακύμανσης να εκφράζεται από τους λιγότερους δυνατούς παράγοντες. Κατά την εξαγωγή των παραγόντων, ο πρώτος είναι εκείνος που ερμηνεύει το μεγαλύτερο δυνατό ποσοστό της διακύμανσης. Ο δεύτερος παράγοντας ερμηνεύει το μεγαλύτερο δυνατό ποσοστό της διακύμανσης που δεν ερμηνεύτηκε από τον πρώτο παράγοντα. Συνεχίζουν να εξάγονται παράγοντες ώστε να μη μείνει ποσοστό διακύμανσης που να μην έχει ερμηνευτεί. Ως όριο για το πόσους παράγοντες θα επιλέξουμε να ερμηνεύσουν τη διακύμανση, είναι το ποσοστό 70-80%. Κρατούνται δηλαδή τόσοι παράγοντες όσοι ερμηνεύουν το 70 με 80% της διακύμανσης.

Η εφαρμογή της ιεραρχικής συσταδοποίησης (hierarchical clustering method) είναι ένας τρόπος ομαδοποίησης δεδομένων, βάση των κοινών χαρακτηριστικών τους. Για τη δημιουργία των κλαστών, επιλέχθηκε ως κριτήριο σύνδεσης η απόσταση μεταξύ των κεντροειδών τους με υπολογισμό της τετραγωνικής ευκλείδειας απόστασης. Επιλέχθηκε η συγκεκριμένη μετρική μέθοδος ώστε να διατηρηθεί η διάταξή τους.

4.3.4.1. ПЕҮКАКІ

Από την εφαρμογή της γραμμικής συσχέτισης στα δεδομένα από τη θέση Πευκάκι, παρατηρείται ότι το οξείδιο του αργιλίου εμφανίζει ισχυρή γραμμική θετική συσχέτιση με το βηρύλλιο, το βισμούθιο, το καίσιο, το χάφνιο, το γάλλιο, το νιόβιο, το ρουβίδιο, τον κασσίτερο, το ταντάλιο, τα θόριο, το θάλλιο, το ύττριο και το ζιρκόνιο. Επίσης σχετίζεται θετικά με το οξείδιο του καλίου και του τιτανίου. Γεγονός που υποδεικνύει τη κλαστική προέλευση του οξειδίου του αργιλίου και τη σύνδεση του με τα μητρικά πετρώματα. Το οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου παρουσιάζει ισχυρή θετική συσχέτιση με το νικέλιο, το ψευδάργυρο, το κοβάλτιο το χρώμιο, το σκάνδιο, το βανάδιο, ενώ δεν παρουσιάζει θετική συσχέτιση με τον σμεκτίτη. Τα οξείδια του καλίου του νατρίου και του τιτανίου έχουν ίδια συμπεριφορά με το αργίλιο αλλά σχετίζονται κυρίως με τα ιχνοστοιχεία που αφορούν τα ιζήματα της περιοχής. Το οξείδιο του μαγνησίου δεν σχετίζεται με κανένα άλλο κύριο στοιχείο ή ιχνοστοιχείο εκτός από τον σερπεντίνη. Τέλος ο σμεκτίτης στη θέση Πευκάκι δεν σχετίζεται γραμμικά με κανένα άλλο στοιχείο, ενώ ο παλυγκορσκίτης μόνο με το διοξείδιού του πυριτίου.

	Plg Sme	Qz Srp	o Cal	Dol Arg	Fsp Pl	TIC .	Amp Px	01 Si02	TiO2	Al2O3 Fe20	D3t MnO Mg	0 CaO	Na20 K20	LOI1	Ag Ba	Be Bi	Co	û	Cs Cu	Ga	Ge Hf	Li	Nb Ni	Pb Rb	£	Se Sn	Sr Tlc	Th	71 V	U Y	Zn	Zr Ce	Dy	Er Eu	Gd Ho	La	Lu Nd	Pr Sm	Tb	Tm Yb
Pig	1,00																																							
Sme	-0.21 1.00																																							
02	0.12 0.51	1.00																																						_
Lan Con	0.72 0.32	1,00	1.00																																					
зh	-0,70 -0,24	- cc,0*	1,00									_					-			_		-																		
Lai	-0,50 -0,12	-0,2/ 0	0,03 1,00									_																												
Dol	-0,23 -0,03	-0,17 (0,16 0,14	1,00																																				
Arg	-0,28 -0,07	-0,21 0	0,15 0,32	0,97 1,	00																																			
Fsp	0,09 0,15	0,11 -0	0,22 -0,08	-0,05 -0,	06 1,00																																			
PI	0,05 0,10	0,13 -0	0,16 -0,06	-0,03 -0,	04 0,89 1,00	0																																		
Tic	-0,14 -0,07	-0,17 0	0,22 -0,06	-0,03 -0,	04 -0,05 -0,03	3 1,00																																		
Amp	-0,18 -0,05	-0,16 0	0,27 -0,07	-0,04 -0,	05 -0,05 -0,04	0,98	1,00																																	
Px	-0.48 -0.04	0.00	0.45 -0.16	-0.08 -0.	10 -0.13 -0.10	0.02	0.04 1.00																																	
01	-0.31 -0.18	-0.24 0	0.43 -0.08	-0.05 -0.	06 -0.07 -0.05	5 -0.05	-0.06 0.12	1.00																																
502	0.73 0.04	0.44	0.46 -0.83	.0.35 .0.	48 0.15 0.11	1 -0.07	.0.07 .0.10	.0.10 1.00																																
TIO2	0.62 0.41	0.55 .0	0,00 .0.25	-0.11 -0	16 0.19 0.2	0,07	.0.20 .0.22	.0.42 0.56	1.00								-																							
1102	0,62 0,42	0,57 .4	0,00 -0,23	-0,12 -0,	10 0,10 0,2	7 .0.20	-0,25 -0,32	-0,0 0,00	1,00	1.00							-																							\rightarrow
F-202+	0,00 0,40	0,07	0,70 -0,31	-0,13 -0,	15 0,15 0,1	0,24	0,23 0,27	-0,44 0,00	0,00	1,00	1.00	_					-			_																				
rezust	0,12 0,32	0,30 0	0,04 -0,79	-0,41 -0,	55 -U,U2 U,U	2 0,04	0,07 0,55	-0,02 0,62	0,28	0,35	1,00	_					-																							_
MnU	-0,49 -0,10	-0,12 0	0,51 -0,02	-0,03 -0,	03 -0,24 -0,1:	5 0,00	0,04 0,60	0,44 -0,27	-0,42	-0,40	0,15 1,00						-																							
MgO	-U,74 -0,25	-0,46	0,92 0,17	0,23 0,	-0,18 -0,16	b 0,26	0,28 0,31	0,53 -0,58	-0,92	-0,92 -1	0,21 0,48	1,00		+				+		+		+					<u>↓ </u>	+ +			+ +		+			+			+	
LaO	-0,08	-0,32 (U,1U 0,97	0,28 0,	44 -0,10 -0,0	/ -0,06	-0,07 -0,09	0,00 -0,89	-0,31	-0,37 -1	0,81 0,06	U,ZS 1,00		+			-			+								+			+					+			+	
Na2O	-0,11 0,55	0,80 -0	0,11 -0,30	-0,19 -0,	23 0,01 0,05	5 -0,16	-0,12 0,29	-0,19 0,35	0,47	0,53 (0,50 0,05 ·	0,36 -0,33	1,00	$ \downarrow \downarrow$			-																						\vdash	
K20	0,31 0,60	0,77 -0	0,55 -0,34	-0,21 -0,	27 0,06 0,01	7 -0,23	-0,21 -0,04	-0,35 0,55	0,83	0,88	0,45 -0,20 ·	0,75 -0,35	0,84 1,00	D																									\square	
LOI1	0,26 0,03	-0,12 -0	0,60 0,67	0,19 0,	31 0,10 0,00	7 -0,17	-0,21 -0,38	-0,55 -0,35	0,32	0,26 -1	0,61 -0,39 -	0,47 0,64	-0,26 0,03	3 1,00																										
Ag	0,15 0,53	0,49 -0	0,41 -0,23	-0,14 -0,	17 0,13 0,2	1 -0,14	-0,13 0,04	-0,21 0,35	0,78	0,80	0,45 -0,04 ·	0,61 -0,27	0,63 0,80	0,03	1,00													L								L				
Ba	0,04 0,48	0,65 -0	0,29 -0,25	-0,10 -0,	15 -0,03 0,00	0 -0,21	-0,17 0,33	-0,28 0,36	0,63	0,67	0,43 0,05 ·	0,55 -0,26	0,88 0,88	-0,04	0,72 1,00)																								
Be	0,41 0,52	0,50 -0	0,59 -0,34	-0,15 -0,	21 0,05 0,05	9 -0,22	-0,23 -0,20	-0,19 0,50	0,91	0,93 (0,40 -0,19 ·	0,76 -0,36	0,56 0,84	0,07	0,88 0,63	1,00																								
Bi	0.37 0.44	0.46 -0	0.56 -0.22	-0.14 -0.	17 0.17 0.26	6 -0.14	-0.16 -0.24	-0.20 0.41	0.86	0.86	0.32 -0.24	0.68 -0.28	0.49 0.76	0.13	0.86 0.56	0.91 1.0	00																							
Со	-0.02 0.15	0.25 0	0.19 -0.57	-0.32 -0.	42 -0.06 -0.03	7 0.09	0.13 0.39	-0.01 0.41	0.05	0.09	0.76 0.29	0.00 -0.60	0.32 0.19	-0.55	0.23 0.25	0.14 0.0	1.00																							
Cr	-0.07 0.05	0.05 0	0.21 -0.54	-0.32 -0.	40 -0.04 -0.03	2 0.45	0.46 0.53	0.00 0.31	-0.06	0.01	0.75 0.28	0.06 -0.54	0.15 0.05	-0.51	0.19 0.1	0.06 0.0	0.72	1.00																						_
Cc.	0.28 0.61	0.62 .4	0.52 .0.20	-0.14 -0	18 0.06 0.11	1 .0.21	.0.21 .0.10	0.020 0.46	0.96	0.90	0.42 .0.22	0.71 .0.24	0.74 0.91	0.07	0.90 0.7	0.000 0.0	0.15	0.04	1.00																					-
c.,	0,62 0,63	0,02 1	0,52 -0,23	-0,14 -0,	10 0,00 0,1	0.00	0.12 0.45	0,30 0,40	0,00	0.15	0,42 -0,22 -	0,71 -0,54	0,74 0,55	0,07	0,20 0,21	0,0 00,0	14 0.51	0,04	0.17 1	00																				
Co.	0.02	0,00 0	0,33 -0,17	-0,05 -0,	11 0,02 0,03	0,00	0.12 0.93	0,22 -0,13	-0,21	-0,13	0,45 0,41	0,04 -0,13	0,57 0,20	0,00	0,50 0,23	0,05 0,0	0,51	0,42	0,17 1,	04 1.00																				
Ca.	0,32 0,34	0,50 1	0,72 -0,53	-0,24 -0,	20 0,15 0,20	0,23	·U,23 ·U,22	-0,40 0,61	0,54	0,50	0,40 -0,55 -	0,00 -0,42	0,37 0,67	0,15	0,04 0,01	0,54 0,0	0,10	0,10	0,32 0,	00 0.47	1.00																			
Ge	0,58 0,38	0,12 -0	0,55 -0,1/	0,05 0,	00 0,28 0,1:	5 -0,11	-0,14 -0,25	-0,22 0,28	U,44	0,45	0,12 -0,16 -	0,4/ -0,18	0,04 0,30	0,26	0,32 0,14	U,42 U,3	33 0,02	-0,08	0,3/ -0,	,08 0,47	1,00																			
Ht	0,48 0,51	0,59 -0	0,70 -0,26	-0,13 -0,	18 0,11 0,14	4 -0,25	-0,25 -0,22	-0,40 0,52	0,97	0,98	0,36 -0,34 -	0,87 -0,32	0,60 0,90	0,23	0,85 0,71	0,97 0,8	39 0,11	. 0,02	0,95 -0,	,05 0,96	0,43 1)	10																		
Li	-0,20 0,33	0,07 -0	0,23 0,56	0,60 0,	63 0,03 0,01	1 -0,19	-0,19 -0,22	-0,32 -0,50	0,26	0,22 -1	·0,51 ·0,22 ·	0,19 0,64	0,06 0,17	7 0,64	0,17 0,24	0,12 0,1	16 -0,47	-0,52	0,19 -0,	,16 0,09	0,17 0;	25 1,00																		
Nb	0,27 0,26	0,37 -0	0,44 -0,18	-0,07 -0,	11 0,20 0,28	8 -0,21	-0,21 0,09	-0,33 0,33	0,71	0,72	0,31 0,00 ·	0,64 -0,20	0,54 0,72	0,18	0,72 0,74	0,69 0,7	7 <mark>2</mark> 0,16	0,08	0,71 0,	,12 0,70	0,21 0,	73 0,25	1,00																	
Ni	-0,19 0,07	0,11 0	0,47 -0,63	-0,36 -0,	46 -0,06 -0,05	9 0,13	0,17 0,45	0,23 0,35	-0,30	-0,24	0,75 0,32	0,33 -0,64	0,22 -0,04	4 -0,80	-0,07 0,03	-0,15 -0,2	24 0,78	0,68	-0,12 0,	,54 -0,11	-0,11 -0,	23 -0,68	-0,17 1,00																	
Pb	0,40 0,52	0,55 -0	0,59 -0,28	-0,14 -0,	19 0,04 0,10	0 -0,21	-0,20 -0,19	-0,34 0,48	0,91	0,93 (0,45 -0,24 -	0,78 -0,34	0,60 0,85	0,14	0,88 0,67	0,96 0,9	91 0,23	0,12	0,94 0,	,10 0,94	0,39 <mark>0,</mark>	97 0,18	0,70 -0,12	1,00																
Rb	0,33 0,61	0,64 -0	0,57 -0,33	-0,20 -0,	25 0,11 0,15	5 -0,23	-0,21 -0,07	-0,33 0,52	0,89	0,92 (0,47 -0,19 ·	0,77 -0,38	0,74 0,94	0,07	0,91 0,81	0,95 0,8	38 0,21	0,09	0,98 0,	,17 0,95	0,41 0,	6 0,16	0,75 -0,07	0,95 1,00																
\$c	0,34 0,46	0,50 -0	0,35 -0,71	-0,36 -0,	49 0,09 0,03	7 0,06	0,08 0,23	-0,26 0,71	0,62	0,68	0,85 -0,04 ·	0,56 -0,74	0,58 0,70	-0,29	0,65 0,62	2 0,67 0,5	56 0,63	0,66	0,67 0,	,22 0,72	0,29 0)	-0,27	0,52 0,41	0,70 0,72	1,00															
Se	-0,07 0,43	0,27 -0	0,06 -0,25	-0,15 -0,	18 0,14 0,23	3 -0,15	-0,12 0,09	0,05 0,25	0,44	0,46	0,47 0,14 ·	0,27 -0,25	0,48 0,48	3 -0,22	0,71 0,46	0,62 0,5	55 0,42	0,23	0,64 0,	,64 0,59	0,34 0,	55 -0,02	0,49 0,21	0,64 0,66	0,46	1,00														
\$n	0,35 0,45	0,35 -0	0,54 -0,16	-0,13 -0,	15 0,07 0,13	3 -0,13	-0,15 -0,31	-0,18 0,37	0,82	0,82	0,29 -0,22 -	0,67 -0,22	0,35 0,66	0,23	0,83 0,44	0,92 0,9	0,06	0,03	0,84 0,	04 0,85	0,41 0)	87 0,26	0,61 -0,27	0,90 0,83	0,56	0,64 1,0	0													
\$r	-0,17 0.28	0,27 -0	0,22 0.39	0,68 0.	75 0,01 0.04	4 -0,20	-0,19 -0.11	-0,29 -0.31	0,32	0,30 -1	0,43 -0,14	0,23 0.45	0,30 0.32	2 0,50	0,32 0.35	0,25 0,2	29 -0.41	-0,46	0,36 -0.	,06 0,24	0,12 0.	35 0,76	0,31 -0.61	0,30 0.31	-0,18	0,11 0.2	5 1,00													
Tic	0.30 0.54	0.43 -0	0.56 -0.16	-0.09 -0.	13 0.18 0.24	4 -0.25	-0.25 -0.16	-0.37 0.33	0.87	0.87	0.33 -0.27	0.72 -0.20	0.51 0.77	0.25	0.88 0.64	0.89 0.6	0.16	0.03	0.88 0	13 0.87	0.33 0	0 0.31	0.77 -0.23	0.90 0.89	0.59	0.61 0.8	0.34 1.00													_
Th	0.34 0.54	0.50	0.58 -0.23	-0.12 -0	16 0.08 0.13	2 -0.19	-0.18 -0.20	-0.29 0.41	0.87	0.89	0.41 -0.20	0.73 .0.25	0.53 0.90	0.16	0.90	0.94 0.9	0.18	0.12	0.91 0	14 0.91	0.50 0	13 0.21	0.65 .0.15	0.97 0.92	0.65	0.68 0.9	0.31 0.85	1.00					1			1 1				
11	0.28 0.55	0.57	0.53 .0.22	-0.13 .0	15 0.06 0.11	1 -0.23	-0.23 -0.09	-0.34 0.41	0.84	0.87	0.37 -0.13	0.72 .0.23	0.66 0.83	0.15	0.91 0.7	0.94 0.5	0.18	0.06	0.96 0	20 0.92	0.41 0	0.18	0.73 .0.14	0.94 0.96	0,63	0.70 0.8	7 0.40 0.81	0.93	1.00				1						+	
v	0.16 0.10	0.35	0.05 .0.75	.0.35 .0.	47 .0.04 .0.01	1 0.21	0.25 0.05	.0.14 0.60	0.2/	0.31	0.83 0.14	0,15 ,0.76	0,46 0.20	0,15	0.40 0.21	0,07 0,0	0,10	0.77	0.39 0	37 0.30	0.06 0	12 .0 54	0.27 0.66	0,02 0.40	0,00	0,42 0.2	5 .0.37 0.27	0,30	0.37 1.00		+ +								+	
*	0.22 0.03	0.07	0,00 -0,75	-0,35 -0,	•7 ·0,0• ·0,0.	0,21	0.00 0.00	0.20 0.00	0.24	0.35	0.20 0.20	0.46 0.27	0,40 0,35	1 0.57	0,01 0,01	0,01 0,3	0,78	0,77	0,00 0,	40 0.17	0.00 0;	-U,34	0.17 0.04	0,02 0,42	0,79	0,45 0,2	0.3/ 0.32	0.10	0.02 0.22	1.00	+ +					+			+ +	\rightarrow
v	-0,52 -0,07	0,07	0.49 0.30	-0,18 -0,	23 -0,10 -0,0	0.0.20	-0,05 0,25	0,30 0,07	-0,28	-0,25	0,49 0,10	u,wo -0,3t	0,21 -0,01	-0,6/	0,01 -0,01	0,00 -0,0	16,0 11	0,22	0,02 0,	,10 -0,1/	-0,25 -0,	-0,49	-0,1/ 0,54	-0,07 -0,05	0,10	0,1/ -0,0	-0,34 -0,13	-0,10	-0,02 0,37	1,00	00		+			+			+	\rightarrow
2	0,55 0,41	0,4/ -	0,40 -0,40	-0,18 -0,	24 0,12 0,2	u -U,2U	-0,20 -0,11	-0,27 0,53	0,86	0,67	0,40 -0,12 -	0,70 -0,42	0,50 0,81	0,02	0,00 0,05	0,90 0,8	0,29	0,12	0,85 0,	44 0.00	0.50 02,0	0,08	0,07 -0,06	0,91 0,91	0,68	0,72 0,8	0,19 0,88	0,8/	0,65 0,42	0,03 1,	10 4 4 4 4		+ +			+	_		++	\rightarrow
2n	u,16 0,45	0,52 -0	0,18 -0,65	-0,54 -0,	40 U,U9 0,12	2 0,05	u/U/ 0,26	-0,18 0,61	0,55	0,62	U,50 U,U2 ·	0,68	0,65	-0,40	0,68 0,64	U,64 0,5	0,68	0,67	u,b/ 0,	,44 0,68	U,19 D)	-0,24	0,55 0,47	0,69 0,72	0,93	0,59 0,5	-0,15 0,60	U,64	0,64 0,77	0,22 0,	1,00		+ +			+ +			+ +	\rightarrow
Ľ	0,44 0,54	0,58 -0	u,68 -0,25	-0,12 -0,	1/ 0,11 0,14	4 -0,24	-0,25 -0,23	-0,37 0,49	0,96	0,97	U,35 -0,33 ·	u,84 -0,30	0,60 0,89	0,22	0,86 0,70	0,97 0,9	0,10	0,01	0,96 -0,	,UZ 0,95	0,43 1)	JU 0,26	0,72 -0,23	0,97 0,96	0,66	0,57 0,8	s 0,36 0,91	0,94	0,94 0,32	-0,15 0,	89 0,63	1,00				+			+	
Ce	0,39 0,55	0,53 -0	0,62 -0,23	-0,08 -0,	12 0,12 0,13	7 -0,21	-0,21 -0,22	-0,36 0,42	0,91	0,91	0,41 -0,27 ·	0,78 -0,28	0,54 0,81	0,21	0,84 0,62	0,92 0,8	36 0,17	0,10	0,89 0,	,06 0,91	0,45 0,	4 0,27	0,66 -0,15	0,97 0,90	0,66	0,62 0,8	0,34 0,85	0,96	0,89 0,34	-0,16 0,	86 0,63	0,95 1,00)						+	
Dy	0,48 0,40	0,46 -0	0,55 -0,34	-0,16 -0,	22 0,09 0,16	6 -0,16	-0,16 -0,28	-0,33 0,53	0,87	0,88	0,41 -0,19 -	0,72 -0,41	0,45 0,76	5 0,10	0,80 0,55	5 0,90 0,8	37 0,22	0,09	0,84 0,	,07 0,88	0,36 0)	8 0,09	0,68 -0,13	0,91 0,86	0,65	0,61 0,8	7 0,18 0,83	0,86	0,86 0,37	0,01 0 ,	96 0,66	0,88 0,88	3 1,00							
Er	0,50 0,38	0,47 -0	0,58 -0,34	-0,18 -0,	23 0,10 0,16	6 -0,25	-0,24 -0,28	-0,31 0,56	0,90	0,90	0,40 -0,24 -	0,76 -0,41	0,49 0,80	0,10	0,80 0,61	0,90 0,8	38 0,18	0,02	0,86 0,	,05 0,90	0,34 0,	0 ,09	0,71 -0,15	0,92 0,89	0,63	0,62 0,8	6 0,20 0,8 6	0,85	0,86 0,34	-0,02 0,	97 0,64	0,90 0,87	7 0,98	1,00					\square	
Eu	0,48 0,43	0,51 -0	0,58 -0,34	-0,18 -0,	24 0,04 0,05	9 -0,18	-0,18 -0,25	-0,35 0,54	0,89	0,90	0,45 -0,22 -	0,76 -0,40	0,51 0,81	0,11	0,81 0,60	0,92 0,8	36 0,24	0,12	0,86 0,	,06 0,89	0,35 0,	0,11	0,69 -0,10	0,95 0,89	0,69	0,57 0,8	6 0,19 0,8 2	0,90	0,87 0,38	-0,03 0 ,	94 0,67	0,91 0,92	2 0,98	0,95 1,00						
Gd	0,46 0,41	0,48 -0	0,54 -0,35	-0,17 -0,	23 0,04 0,11	1 -0,20	-0,20 -0,22	-0,33 0,52	0,88	0,89 0	0,47 -0,19 ·	0,73 -0,41	0,49 0,79	0,09	0,82 0,60	0,91 0,8	38 0,25	0,14	0,86 0,	,09 0,88	0,32 0,	0,10	0,71 -0,09	0,95 0,88	0,69	0,59 0,8	7 0,18 0,84	0,89	0,87 0,40	0,02 0,	95 0,70	0,90 0,91	0,98	0,96 0,99	1,00					
Но	0,59 0,30	0,38 -0	0,57 -0,45	-0,07 -0,	19 0,08 0,13	3 -0,07	-0,09 -0,29	-0,40 0,61	0,83	0,85 0	0,41 -0,30 ·	0,72 -0,45	0,36 0,71	0,08	0,65 0,53	0,79 0,7	75 0,21	0,08	0,73 -0,	,08 0,77	0,37 0)	0,11	0,65 -0,14	0,79 0,76	0,66	0,39 0,7	0,09 0,74	0,71	0,69 0,35	-0,07 0,	88 0,63	0,79 0,74	1 0,91	0,89 0,89	0,89 1,0	0				
La	0,36 0,53	0,49 -0	0,57 -0,26	-0,16 -0,	21 0,11 0,16	6 -0,22	-0,21 -0,17	-0,33 0,45	0,88	0,89 (0,44 -0,18 ·	0,75 -0,32	0,55 0,83	0,15	0,87 0,65	0,94 0,8	36 0,24	0,12	0,90 0,	,18 0,92	0,45 0,	3 0,19	0,73 -0,08	0,96 0,93	0,67	0,73 0,8	8 0,26 0,87	0,95	0,93 0,38	-0,10 0,	92 0,68	0,93 0,96	5 0,92	0,91 0,95	0,94 0,7	7 1,00				
Lu	0.50 0.27	0.43 -0	0.61 -0.24	-0.15 -0.	18 0.05 0.1	3 -0.15	-0.17 -0.25	-0.21 0.49	0.83	0.83	0.22 -0.21	0.69 -0.30	0.38 0.71	0.13	0.77 0.53	0.83 0.9	F0.0-	-0.04	0.78 -0.	06 0.80	0.33 01	0,11	0.66 -0.30	0.80 0.80	0,48	0.47 0.8	0.21 0.76	0.78	0.79 0.73	-0.07 0	87 0.51	0.81 0.75	5 0,89	0.89 0.89	0.86 0.8	3 0.79	1.00			
Nd	0.49 0.45	0.51	0.63 .0.32	-0.15 -0	21 0.07 0.10	0 -0.21	-0.21 -0.22	.0.38 0.52	0.91	0.92	0.43 -0.24	0,90	0.52 0.83	0.17	0.83 0.64	0.92 0.9	36 0.22	0.09	0.87 0	04 0.91	0.39 01	0.16	0.72 .0 10	0.95 0.90	0,68	0.57 0.8	4 0.24 0.84	0.90	0.89 0.35	-0.12 0	20,52	0.92 0.94	1 0.95	0.93 0.95	0.97 0.8	6 0.96	0.84 1.00			
Pr	0.45 0.45	0.53	0.61 .0.21	-0.16 -0.	21 0.08 0.11	1 .0 22	.0.21 .0.23	.037 051	0.91	0.92	0.44 .0.23	0,00	0.54 0.92	0,16	0.84 0.64	0.92 0.0	3,22 0,24	0.10	0.89 0	09 092	0.40 01	0.16	0,72 .0.00	0.97 0.93	0,00	0,57 0,6	0,25 0,95	0,90	0,00	.0.11 0	93 0.67	0.93 0.96	0.05	0.93 0.96	0.97 0.9	3 0.92	0.82 0.00	1.00		\rightarrow
Sm	0.49 0.44	0.05	0.50 .0.20	-0,10 -0,	22 0.12 0.11	0,010	.0.10 .0.27	.0.29 0.51	0,91	0.90	0.44 .0.24	0,72 -0,27	0.46 0.76	0,10	0.91 0.03	0,00 0,0	0,24	0,10	0.85 0	0,02	0.44 0	0,10	0,02 0,03	0,57 0,52	0,05	0,02 0,0	0,23 0,63	0,92	0,92 0,35	.0.01	0,07	0.01 0.00	0,05	0,00 0,00	0.09 0.0	5 0.07	0.82 0.05	0.00 1.0		-+-
and the	0,90 0,94	0.40	25,0* 51,0	-0,17 -0,	24 042 042	0,17	-0,13 -0,2/	·U,30 U,51	0,05	0.00	0,49 0.24	0,70 -0,50	0,40 0,72	0,10	0,02 0,53	0,52 0,2	10 0,22	0,10	0,00 0,	00,00	0.07	0,12	0,70 -0,09	0,54 0,88	0,07	0,01 0,8	0,15 0,82	0,51	0,00 0,58	-0,04 0,	0,00	0,91 0,93	0,50	0,95 0,98	0,50 0,5	0,57	0,02 0,98	0,50 1,0		\rightarrow
10	0,50 0,43	U,48 -0	u,ə/ -U,41	-0,1/ -0,	cə v,13 0,15	-0,1/	-0,17 -0,21	-0,48 0,57	0,86	0,58	0,45 -U,24 -	u,// -U,46	0,45 0,78	U,13	0,71 0,63	0,85 0,7	0,27	0,14	0,19 0,	,uo 0,88	10,01	0,09	0,75 -0,04	0,88 0,84	0,/1	U,52 0,7	0,14 0,80	0,80	0,60 0,41	-u,us 0,	0,69	0,85 0,86	0,94	0,95 0,94	0,94 0,9	0,88	0,77 0,93	0,92 0,9	1,00	
IM	u,53 0,25	0,31 -0	U,b1 -0,23	-0,14 -0,	1/ 0,08 0,16	b -0,14	-0,16 -0,34	-0,20 0,48	0,83	0,83	0,20 -0,24 -	U,/1 -0,25	0,31 0,66	0,19	0,71 0,46	0,86 0,8	58 -0,07	-0,07	0,78 -0,	,09 0,82	U,38 0)	55 0,10	0,65 -0,33	0,81 0,79	0,47	0,53 0,8	0,21 0,75	0,78	0,80 0,17	-0,07 0,	86 0,49	0,84 0,76	0,90	0,91 0,85	0,86 0,8	2 0,82	0,93 0,82	0,82 0,8	0,80	1,00
10	U,55 0,41	0,49 -0	U,63 -0,37	-0,16 -0,	23 0,09 0,15	-0,23	-0,23 -0,29	-0,37 0,59	0,93	0,95	U,42 -0,29 ·	u,xi -0,43	0,51 0,83	0,13	0,81 0,62	0,95 0,9	0,18	0,04	0,90 0,	,01 0,93	U,39 O,	D 0,12	0,74 -0,16	0,95 0,92	0,67	0,59 0,8	0,21 0,85	0,89	0,89 0,38	-0,05 0,	96 0,66	0,94 0,90	J 0,97	0,98 0,96	0,96 0,9	1 0,93	0,88 0,95	0,95 0,9	5 0,94	0,90 1,00

Πίνακας 39. Συντελεστές συσχέτισης (Pearson correlation coefficients) των εξεταζόμενων δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι.

Στο σχήμα (12), παρουσιάζεται το αποτέλεσμα της ανάλυσης κατά συστάδες των δεδομένων από τη θέση Πευκάκι. Εύκολα μπορεί να διακριθεί πως η ανώτερη ομαδοποίηση στο διάγραμμα αποτελείται από την ταυτόχρονη ένωση δύο μεγάλων ομάδων. Η πρώτη μεγάλη ομάδα αποτελείται από άλλες δύο υπό-ομάδες. Από αυτές η πρώτη υπο-ομάδα περιλαμβάνει τα οξείδια αργιλίου και τιτανίου, ενώ σε δεύτερο βαθμό σχετίζονται με τον παλυγκορσκίτη. Η δεύτερη υπο-ομάδα αποτελείται από τα οξείδια καλίου, νατρίου, τον χαλαζία, τον σμεκτίτη και τις σπάνιες γαίες δηλώνοντας τη γεωγενή κλαστική προέλευση τους.

Όσον αφορά τη δεύτερη μεγάλη ομάδα, περιλαμβάνει το κοβάλτιο, το χρώμιο, το οξείδιο του σιδήρου και το νικέλιο, δηλώνοντας τη σχέση τους με τα υπερβασικά πετρώματα. Ενώ η δεύτερη υπο-ομάδα, αποτελείται από το μαγνήσιο και το σερπεντίνη. Το οξείδιο του πυριτίου ανήκει στη δεύτερη μεγάλη ομάδα και δημιουργεί ταυτόχρονη συσχέτιση με την υπο-ομάδα των υπερβασικών, αλλά και τη πρώτη μεγάλη ομάδα, υποδηλώνοντας έτσι την σύνδεση του με όλα τα στοιχεία.



Σχήμα 12. Διάγραμμα ιεραρχικής συσταδοποίησης των χημικών και ορυκτολογικών αποτελεσμάτων από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι.

Στο σχήμα (13) προβάλλονται τα δεδομένα της ανάλυση παραγόντων από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυση παραγόντων (Υπό-Πίνακας 1 του σχήματος 13) από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι, οι τρεις πρώτοι παράγοντες είναι εκείνοι που ερμηνεύουν τη διακύμανση σε ποσοστό 79%.

Plg .946 .064 231 Sme 005 .020 .810 Qz .201 .176 .803 Ser 887 .250 201 Fe2O3 .147 .897 .287 K2O .508 .164 .815 MgO 892 .031 373 Na2O .059 .285 .880 SiO2 .704 .574 .097 TiO2 .805 007 .524 Al2O3 .790 .057 .564 Ni 297 .890 014 Co 052 .882 .135 Cr 074 .834 026 EREE 004 .414 .199		Παράγοντας 1 Παράγοντας 2 Παράγοντας 3													
Sme-,005,020,810Qz,201,176,803Ser-,887,250-,201Fe2O3,147,897,287K2O,508,164,815MgO-,892,031-,373Na2O,059,285,880SiO2,704,574,097TiO2,805-,007,524Al2O3,790,057,564Ni-,297,890-,014Co-,052,884-,026EREE-,004,414,199	Plg	,946	,064	-,231											
Qz,201,176,803Ser-,887,250-,201 Fe_2O_3 ,147,897,287 K_2O ,508,164,815MgO-,892,031-,373Na ₂ O,059,285,880SiO ₂ ,704,574,097TiO ₂ ,805-,007,524Al ₂ O ₃ ,790,057,564Ni-,297,890-,014Co-,052,882,135Cr-,074,834-,026 EREE -,004,414,199	Sme	-,005	,020	,810											
Ser $-,887$ $,250$ $-,201$ Fe ₂ O ₃ $,147$ $,897$ $,287$ K ₂ O $,508$ $,164$ $,815$ MgO $-,892$ $,031$ $-,373$ Na ₂ O $,059$ $,285$ $,880$ SiO ₂ $,704$ $,574$ $,097$ TiO ₂ $,805$ $-,007$ $,524$ Al ₂ O ₃ $,790$ $,057$ $,564$ Ni $-,297$ $,890$ $-,014$ Co $-,052$ $,882$ $,135$ Cr $-,074$ $,834$ $-,026$ EREE $-,004$ $,414$ $,199$	Qz	,201	,176	,803											
Fe ₂ O ₃ ,147,897,287 K_2O ,508,164,815MgO-,892,031-,373Na ₂ O,059,285,880SiO ₂ ,704,574,097TiO ₂ ,805-,007,524Al ₂ O ₃ ,790,057,564Ni-,297,890-,014Co-,052,882,135Cr-,074,834-,026 EREE -,004,414,199	Ser	Ser -,887 ,250 -,201													
K_2O ,508,164,815MgO-,892,031-,373Na ₂ O,059,285,880SiO ₂ ,704,574,097TiO ₂ ,805-,007,524Al ₂ O ₃ ,790,057,564Ni-,297,890-,014Co-,052,882,135Cr-,074,834-,026 EREE -,004,414,199	Fe₂O₃ ,147,897,287														
MgO -,892 ,031 -,373 Na2O ,059 ,285 ,880 SiO2 ,704 ,574 ,097 TiO2 ,805 -,007 ,524 Al2O3 ,790 ,057 ,564 Ni -,297 ,890 -,014 Co -,052 ,882 ,135 Cr -,074 ,834 -,026 ΣREE -,004 ,414 ,199	K ₂ O	K₂O ,508 ,164 ,815													
Na₂O ,059 ,285 ,880 SiO₂ ,704 ,574 ,097 TiO₂ ,805 -,007 ,524 Al₂O₃ ,790 ,057 ,564 Ni -,297 ,890 -,014 Co -,052 ,882 ,135 Cr -,074 ,834 -,026 ΣREE -,004 ,414 ,199	MgO	MgO -,892 ,031 -,373													
SiO₂ ,704 ,574 ,097 TiO₂ ,805 -,007 ,524 Al₂O₃ ,790 ,057 ,564 Ni -,297 ,890 -,014 Co -,052 ,882 ,135 Cr -,074 ,834 -,026 ΣREE -,004 ,414 ,199	Na ₂ O	Na ₂ O ,059 ,285 ,880													
TiO₂ ,805 -,007 ,524 Al₂O₃ ,790 ,057 ,564 Ni -,297 ,890 -,014 Co -,052 ,882 ,135 Cr -,074 ,834 -,026 ΣREE -,004 ,414 ,199	SiO ₂	SiO ₂ ,704,574,097													
Al₂O₃ ,790 ,057 ,564 Ni -,297 ,890 -,014 Co -,052 ,882 ,135 Cr -,074 ,834 -,026 ΣREE -,004 ,414 ,199	TiO ₂	,805	-,007	,524											
Ni -,297 ,890 -,014 Co -,052 ,882 ,135 Cr -,074 ,834 -,026 ΣREE -,004 ,414 ,199	Al ₂ O ₃	,790	,057	,564											
Co -,052 ,882 ,135 Cr -,074 ,834 -,026 ΣREE -,004 ,414 ,199	Ni	-,297	,890	-,014											
Cr-,074,834-,026ΣREE-,004,414,199	Со	-,052	,882	,135											
ΣREE -,004 ,414 ,199	Cr	Cr -,074 ,834 -,026													
	ΣREE	-,004	,414	,199											
Mn -,614 ,285 ,012															

Στο σχήμα (13) στο αριστερό πάνω τεταρτημόριο, συνυπάρχουν ο σερπεντίνης, το μαγνήσιο, το νικέλιο το χρώμιο και το κοβάλτιο. Στο πάνω δεξιά τεταρτημόριο, παρατηρείται ότι παρουσιάζονται τα υπόλοιπα δεδομένα. Αξιοσημείωτο είναι πως ότι ο παλυγκορσκίτης δεν διαφοροποιείται από τα υπόλοιπα στοιχεία, αλλά σχετίζεται πιο έντονα με τα οξείδια αργιλίου και τιτανίου.



Σχήμα 13Διάγραμμα αποτελεσμάτων της ανάλυση παραγόντων από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι

4.3.4.2. ΠΥΛΩΡΟΙ

Από τα αποτελέσματα της γραμμικής συσχέτισης, το οξείδιο του αργιλίου παρουσιάζει θετική συσχέτιση με το οξείδιο του σιδήρου, του νατρίου, του πυριτίου, το τιτάνιο, το σύνολο των σπανίων γαιών εκτός από το λουτέτιο. Με τα ιχνοστοιχεία παρουσιάζει συσχέτιση με τον μόλυβδο, το νικέλιο, τον ψευδάργυρο, το βηρύλλιο, το βισμούθιο, το καίσιο, το γάφνιο, το γάλλιο, το λίθιο, το ρουβίδιο, το θόριο, το θάλλιο, το βανάδιο, το ουράνιο, το ύττριο και το ζιρκόνιο. Παρατηρείται ότι το αργίλιο εμφανίζει διττή συσχέτιση τόσο με τα κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία που σχετίζονται με τα μολασσικά ιζήματα, όσο και με τα υπερβασικά πετρώματα. Το οξείδιο του ολικού σιδήρου εκφρασμένο ως τρισθενής σίδηρος, παρουσιάζει θετική γραμμική συσγέτιση με το οξείδιο του πυριτίου και του τιτανίου, ενώ συνδέεται επίσης θετικά με τα ιχνοστοιχεία με προέλευση από τα υπερβασικά πετρώματα. Ορυκτολογικά συνδέεται ισχυρά με τον σμεκτίτη. Τα οξείδια τιτανίου και πυριτίου παρουσιάζουν εν μέρει παρόμοια συμπεριφορά. Εκτός από το αργίλιο και τον τρισθενή σίδηρο, εμφανίζουν αν και σε χαμηλά ποσοστά θετική συσγέτιση σχεδόν με το σύνολο των σπανίων γαιών αλλά και με τα ιχνοστοιχεία των ιζηματογενών πετρωμάτων της περιοχής. Παράλληλα το τιτάνιο, ως ποιο δυσκίνητο στοιχείο σχετίζεται θετικά με τα ιχνοστοιχεία των υπερβασικών πετρωμάτων. Ωστόσο σε σχέση με την ορυκτολογία, το οξείδιο του τιτανίου παρουσιάζει ελαφρώς θετική συσχέτιση με τον σμεκτίτη. Όσον αφορά τον σμεκτίτη, παρατηρείται η θετική συσχέτιση του με το σίδηρο, το σκάνδιο, το σελήνιο, το βανάδιο και το ουράνιο. Αντίθετα ο παλυγκορσκίτης δεν εμφανίζει κανένα συσχετισμό.

	Pla Smi	07	Srp Cr	ial (Do Px	0/ Si02	Ti02	Al203	Fe2O3t	Mn0 Mn	0 00	Na2O	K20 1.0	1 Aa	Ba Be	Bi Cd	n 0	G	Cu Ga	Ge	Hf li	i Nb	Ni Ph	Rb	Sc Se	Sn Sr	TIC Th	TI	UV	Y 7	ı Zr	Ce	Dv Fr	Eu	Gd Ho	La Lu	Nd Pr	Sme	1
	1	~								ing ing		1		.,							, .		10										,					-	
	1						-	_	-			-																										-	-
e -(1,91/88	1		_																																			
-0),78037 0,817	88	1																																				
0,	390872 -0,55	49 -0,3659	98 1																																				
0	324483 -0.30	61 -0.4177	75 0 414929	1																																			
	000074 0.00	0,010	75 0,121525	-			-		-																													-	+
-	1,033/1 -0,30	5/3 -0,550/	/1 0,329462 0,02	25946	1		-		_																													-	_
-0	0,00051 0,003	-0,0750	07 -0,40211 -0,1	11294 -0,:	,19223 1																																		
-(0.55364 0.484	73 0.38108	86 -0.13944 -0.	2009 -0.2	21029 0.043326	1																																	Т
0	002020 0.205	0.0 0.01120	05 0.40752 0	2250 01	02000 0167100	0744270	1																																+
2 0,	002075 0,300	50 0,41150	03 -0,40732 -0,	,2330 "0;	,53005 0,10/155	0,244378	1		-			-																										-	+
12 -0	0,42696 0,679	67 0,53913	37 -0,51814 -0,2	21506 -0,	,80434 0,198001	0,503278 0,79454	3	1																															
03 -0	0,28376 0,550	91 0,52353	37 -0,38537 -0,2	21293 -0,0	,88437 0,221379	0,422973 0,86666	4 0,84769	92 1	1																														
03t	0.5957 0.791	26 0.72986	67 -0.47033 -0.1 ¹	19397 -0.1	73805 0.158271	0.574411 0.67897	8 0.85008	87 0.810607	17	1																													
0	0.215 0.121	0.0003	27 0 409567 0 30	1402 0.1	19002 0.22641	0 124074 0 2217	0 0.0271	12 0.00203	0.002222	0 1																													-
	*0,213 0,121	0,0503	5/ 0,45650/ 0,25	0,1452 U,1.	10352 -0,23041	0,1345/4 10,231/	5 -0,03/1	13 -0,05352	12 0,002221	0 1												_								_								-	_
D 0,	309188 -0,57	42 -0,6148	81 0,465034 0,27	76991 0,9	05109 -0,18706	-0,43229 -0,9323	1 -0,883	38 -0,96128	8 -0,86574	4 0,148596	1																												
0,	028447 -0,35	-0,3820	03 0,432852 0,22	20646 0,9	62039 -0,2118	-0,2638 -0,9866	9 -0,8340	06 -0,9052	2 -0,7246	7 0,195749 0,945	5806	1																											
0 -(44017 0.536	02 0.77286	63 -0.27395 -0.	3289 -0.9	50742 -0.00833	0.335512 0.61927	8 0.51437	78 0.698552	0.56668	3 -0.11534 -0.71	1343 -0.567	774 1																											
	000000000000000000000000000000000000000	0.20020	(4 0.337450 0.00	1202 0	ACCOR 0.0CAC	0.000103 0.40740	0.01000	17 0.000177	0.00040	0.005113 0.40	0100 0.400	0.000	1																									-	-
υ,	UZ3064 U,U82	04 0,28950	04 0,22/459 0,09	91362 -0/	,40098 -0,0040	0,098193 0,40548	0,21001	1/ 0,5951//	/ 0,50540.	3 -0,05112 -0,48	6166 -U,4U	J04 U,01202	1																									-	-
. (0,11683 -0,39	32 -0,4855	55 0,353445 0,22	21564 0,9	03965 -0,08553	-0,36885 -0,9415	7 -0,8177	79 -0,82395	5 -0,7773	3 0,129334 0,919	9985 0,94093	-0,55754	-0,37838	1																									
0,	128967 0,038	82 -0,1351	14 -0,27826 0,10	04672 -0,	50932 0,4888	0,184167 0,39109	3 0,58427	76 0,353406	6 0,32110	7 -0,09381 -0,34	4634 -0,4358	584 -0,12882	-0,11284 -0,33	181 1																									
0	108117 -0.18	-0.0933	27 0.475334 0.15	7295 01	34283 -0.14227	-0.06627 -0.1872	6 -0.3013	37 0.065935	-0.2541	9 0.153354 0.133	2379 0.1909	45 0.313884	0.606682 0.334	545 -0.28656	1																	1							
	100310 0 303	127 0 10524	10 0.45167 0.4	10000 01	71766 0.216202	0.130221 0.00344	0,0010	CA 0.000074	054722	0 14452 01	7102 0.770	0,01004	0.426006 0.00	£14 0 372100	0.0394					+				+							_	+ +		+ +				+	-
-	1,U7210 U,585	121 0,19521	10 -0,4310/ -0,1	LOCIO -U,	,12100 0,310202	0,123331 0,09214	0,07210	0,0090/1	1 0,04/33	u -0,14433 -0,1	1203 -0,//6	0,33/3/4	U,930000 -U,bb	014 0,275109	-0,0284	4		+		+				+			↓ ↓ ↓ ↓	+				+		+				-	
	0,1212 0,379	38 0,29379	92 -0,31385 -0,0	38058 -0,	,80538 0,335725	0,282668 0,76103	0,66698	83 0,912559	9 0,66765	2 -0,13942 -0,83	3993 -0,8252	529 0,508354	0,633548 -0,73	461 0,245968	0,076118 0,8832	<mark>6</mark> 1																							
0,	209752 -0,23	-0,0226	65 0,427372 0,20	04579 -0,:	19081 0,292095	-0,04036 0,12169	6 -0,0631	17 0,214524	4 -0,01112	2 0,464412 -0,09	9057 -0,122	226 0,271637	0,520978 -0,0	346 0,033157	0,58631 0,14433	8 0,263767 1																							
-(156127 0.640	15 0.53672	23 -0.25296 -0.1	2067 -0.3	36755 -0.05631	0.52116 0.294	1 0.6061	14 0.406846	6 0.69623	4 0.545189 -0.44	4444 -0.342	23 0.206317	-0.04217 -0.40	694 0.333803	-0.27978 0.19649	9 0.206738 0.092978	1																						
	0.07724 0.072	74 0.05004	0.24105 0.1	00000 01	24512 0.001267	0.00004 0.34010	0 0 5 4000	cc 0.20225	0.71000	0,220204 0,42	2407 0.202	001 0 171077	0.0000 0.41	207 0 200025	0.0004 0.03730	2 0 125020 0 10542	0 707301												_									-	
-	1,6//34 0,6/2	1/4 0,65294	43 -0,34105 -0,1	19262 -0,	,24512 0,091367	0,568584 0,24819	12 0,54026	bb 0,29555	IS 0,/1229.	5 U,335594 -U,42	2497 -0,262	292 0,1/12//	-0,22202 -0,42	39/ 0,208825	-0,59894 0,03738	5 0,135839 -0,18542	0,787291							_														_	_
-(0,08506 0,363	86 0,17682	29 -0,38717 -0,1	15574 -0,	,72343 0,306708	0,165236 0,6913	4 0,66810	09 0,842027	0,52796	3 -0,20401 -0,74	4187 -0,770	099 0,432405	0,53562 -0,64	703 0,27807	0,075543 0,97772	3 0,924946 0,161489	0,128394 -0,0285	5 1																					
0	0,03928 0,032	0,10398	81 0,216029 0,2	21259 -0,4	,44938 0,238085	0,235104 0,25907	5 0,26440	06 0,447731	1 0,39007	7 0,218224 -0,35	5768 -0,3063	538 0,079254	0,521728 -0,28	223 0,444281	0,191205 0,21351	3 0,474374 0,434329	0,339398 0,21784	7 0,277736	1																				
-(0.48	66 0.46102	23 -0.41044 -0.2	4958 -0.1	88842 0.225053	0.412605 0.90159	0.84496	66 0.987817	7 0.75506	7 -0.17203 -0.94	5711 -0.9314	149 0.686538	0.567059 -0.84	196 0.366296	0.036251 0.82126	8 0.901721 0.19057	0.350895 0.23668	3 0.85403 0.	368935	1																			
	072020 0.001	42 0.0771	21 0.039435 0.30	00001 01	C1142 0,220000	0,001403 0,37004	4 0 35030	02 0 522000	0 0 24405	0,27200 0,5	0000 0.400	0.010005	0.204502 0.24	007 0 370101	0,030231 0,02220	1 0 00000 0 400445	0,000000 0,20000	0.505430 0	00070 0 47000	-																			+
υ,	0//0/6 0,081	42 -0,0772	21 0,038455 0,20	JOUDI -U,:	,51145 0,569100	0,061462 0,57664	4 0,30030	02 0,525606	0,54405.	2 0,302/69 -0,40	0909 -0,400	002 0,013032	0,294562 -0,54	08/ 0,5/8101	0,12435 0,57500	1 0,006938 0,499445	0,301009 0,10205	0,080429 0,	000000 0,47009	/ 1																		_	+
-(1,268/3 0,5/1	188 0,418	88 -0,58839 -0,Z	28209 -0,2	82/4/ 0,309/05	0,26/19 0,82950	IS 0,86355	59 0,88005	5 0,/5538	/ -0,12988 -0,88	8098 -0,89	921 0,49828	0,30525 -0,84	825 0,375969	-0,2430/ 0,92/82	2 0,853156 0,02161	0,394818 0,32201	0,89379 0,	190623 0,88628	4 0,509545	1																		_
-(0,27219 0,445	18 0,4727	74 -0,19328 -0,0	01608 -0,	,54253 -0,06564	0,216086 0,52238	7 0,48005	57 0,700623	3 0,48973	9 -0,2019 -0,62	2704 -0,5162	526 0,8074	0,683524 -0,39	899 0,032834	0,53771 0,43026	1 0,560757 0,207711	0,066915 -0,1253	5 0,521242 0,	177306 0,67664	7 0,130255 0,	,447153	1																	
-(17659 0.266	67 0.09987	76 -0.40243 0.02	20817 -0.3	36475 0.537065	0.266715 0.27366	2 0.59072	27 0.281661	1 0.43037	7 -0.09863 -0.32	2445 -0.310	071 -0.06041	-0.19607 -0.26	505 0.90861	-0.37809 0.13649	6 0.14339 -0.08661	0.411342 0.41730	6 0.141063 0.	357425 0.26757	2 0.223966 0	320398 0.027	7918 1																	Т
	24147 0 500	24 0 555 44	AC 0.27205 0.0	10212 0	77067 0 11402	0.261414 0.6200	0 7072	20 0.011274	0.027270	0.000052 0.70	0546 0 7049	10/ 0/5000	0 5 2 2 0 2 0 7 0	007 0 224005	0.10242 0.62577	0 746161 0 000706	0 50702 0 49077	0.624120 0	0 75222	0 42602 0	711202 0 400	CC20 0.217227	1																+
-	1,3414/ 0,330	34 0,33344	40 -0,37303 -0,0	JJJJ12 *0,	,11307 0,11403	0,301414 0,0300	H 0,7073	30 0,0113/4	4 0,07270	0,005532 -0,75	5040 -0,7040	+0+ 0,43500	0,323500 -0,70	557 0,524005	-0,10242 0,03377	2 0,740101 0,066700	0,33732 0,46077	2 0,024136 0/	013225 0,73333	0,43055 0,	,/11363 0,460	10028 0,317237	1							_									+
-(1,33779 0,603	99 0,3499t	61 -0,50122 -0,2	20312 -0,	,69824 0,226935	0,316598 0,63965	19 0,77537	/8 0,833295	5 0,69980.	3 0,028151 -0,75	5/48 -0,/38	311 0,386528	0,348611 -0,6	563 0,31051	-0,11442 0,93292	2 0,843154 0,061406	0,486014 0,306/8	8 0,904838 0,	293916 0,81981	0,58405 0	923643 0,401	15// 0,22/305 0	,/52621	1															_
-(0,10366 0,267	72 0,26747	78 0,052312 0,05	53562 -0,0	,61866 0,115412	0,294524 0,53575	3 0,50115	54 0,795967	0,49970	7 0,050257 -0,65	5572 -0,5893	313 0,508084	0,868963 -0,52	019 0,153974	0,399448 0,69122	5 0,851402 0,457332	0,199719 0,00855	8 0,779553 C	1,62044 0,77056	1 0,571177 0,	,585284 0,599	9505 0,041329 0	0,674896 0,6821	51 1															
-(0.68159 0.726	84 0.69789	57 -0.23351 -0.	1744 -0.4	42342 0.078223	0.632488 0.40396	4 0.6739	96 0.535477	7 0.83298	6 0.424387 -0.61	1079 -0.436	0.33066	0.05146 -0.55	308 0.230606	-0.37088 0.23851	3 0.387084 0.005466	0.815169 0.92854	0.208417 0.	377372 0.46822	1 0.321583 0	485624 0.107	7676 0.392359 0	623585 0.4883	08 0.316452	1														T
	122502 0.200	64 0 24020	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	05102 03	20052 0 105220	0.116666 0.20016	7 0 20502	25 0 432057	7 0 50473	0.04406 0.41	1027 0.272		0.015060 0.00	0.00 0 200000	0.26276 0.4416	2 0 449052 0 02517	0.514714 0.47500	0.005262 0	120100 0 40272	0.0000000000000000000000000000000000000	459400 0.04	M71C 0 015202	0 73201 0 5040	26 0 416222 0	1 467244 1														
-	1,23302 0,300	104 0,54520	00 10,4040 10,2		,30332 0,100730	0,110003 0,50810	0,35303	0,42303/	0,30472	0 10,04450 10,41	1327 -0,3730	362 0,070306	0,213205 -0,30	030 0,200504	-0,30270 0,4410	5 0,440032 -0,03317	0,014/14 0,4/055	0,000000 0/	420100 0,40372	2 0,223331 0,	/4J0455 *0,04	4/10 0,213303	0,72301 0,3040	30 0,410323 0	J/407244 1									-				-	_
-(0,07443 0,157	34 0,07233	37 -0,39364 0,0	J5151 -0,:	,366/3 0,581469	0,225148 0,27353	5 0,49916	63 0,26934/	1/ 0,3/3/2	5 -0,31343 -0,30	0/1/ -0,293	384 0,009726	-0,03698 -0,25	142 0,84412	-0,2916 0,10383	5 0,160498 -0,04121	0,240349 0,27568	1 0,133513 0,	354168 0,27248	6 0,070762 0,	,246504 0,118	83/9 0,931812 0	0,329896 0,1361	45 0,096/39 0	0,233933 0,254583	1													
-(),01476 -0,31	62 -0,3465	57 0,330872 0,06	57765 0,9	69875 -0,17166	-0,23467 -0,960	9 -0,8156	61 -0,84738	8 -0,7268	4 0,091121 0,907	7814 0,9725	-0,46938	-0,35896 0,947	927 -0,47438	0,270924 -0,6965	1 -0,77996 -0,12082	-0,37719 -0,3318	1 -0,68788 ·	0,3783 -0,8594	7 -0,52085 -	0,83719 -0,42	2877 -0,34868 -	0,69817 -0,674	49 -0,54563	-0,49167 -0,34822	-0,30685 1	1												
-(0.09607 0.133	19 0.05769	97 -0.34078 0.04	12835 -0.2	21806 0.53431	0.133047 0.16236	1 0.4043	39 0.115009	9 0.28272	5 -0.21804 -0.18	8769 -0.168	364 -0.10224	-0.21644 -0.12	831 0.78392	-0.35673 -0.0728	6 -0.00345 -0.10048	0.230768 0.32778	7 -0.04608 0.	234328 0.11528	7 0.019545 0	.119035 -0.0	0124 0.930869	0.15491 -0.020	57 -0.0754 0	0.268803 0.143248	0.93995 -0.20525	5 1												Τ
	12052 0.20	102 0 10/11	14 0.50429 0.2	05001 0	0.6514 0.212002	0.240495 0.55424	7 0 67059	0 70207	0 5210	7 0.24745 0.67	7572 0.727	211 0 202702	0.30717 0.63	070 0 272020	0.205.00 0.01402	A 0.755527 0.00922	0.124576 0.17220	0.967011 0	120764 0 73636	0 452500 0	902200 0.242	2702 0 207212 0	C2024C 0.004C	1 0 102000	0.00010 0.001000	0.154106 0.65974	0.04511												
-	1,50 CCCCT	0.0000000000000000000000000000000000000	17 U,J3420 U,Z	100710	0,0014 0,012002	0,243403 0,03434	0,07330	0,10207	0,019	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	1313 10,727.	11 0,302702	0,20/1/ -0,0/	0/0 0,323609	0,20300 0,91462	-0,03037 -0,03622	0,234370 0,1/558	0,007511 0,	100/04/0,72020		032203 0,245	0,00,000,000	0,0043	CJ 0,9030U2 U	0,200413 0,431943	0,134130 -0,038/4	0,04011					+ +		+ +				-	+
(1,004/5 0,247	UD 0,08839	99 -0,22214 -0,1	12/29 -0,	,b/54/ U,266537	0,150//4 0,63787	4 0,58140	U9 0,792265	0,4293	8 -0,09621 -0,66	bbU8 -U,716	165 0,409034	U,502333 -0,59	Ub/ 0,221537	0,192/34 0,95537	/ 0,882156 0,281746	0,066975 -0,1280	2 0,972148 0,	201351 0,80831	u,60169 0	<u>828184</u> 0,492	12144 0,034564 0	1,555821 0,8529	5/ 0,/84344 0	J,130648 U,284283	0,019983 -0,63291	1 -0,16436 0,81691	1				+		+					4
-(),55978 0,71	13 0,77776	66 -0,40447 -0,2	25655 -0,	,70825 0,175414	0,564631 0,7610	1 0,80202	21 0,888215	5 0,86040	7 0,020168 -0,91	1359 -0,760	017 0,82314	0,489655 -0,75	116 0,187671	0,005634 0,5503	5 0,733064 0,196699	0,531145 0,54296	6 0,58352 0,	339066 0,85921	2 0,346171 0	,726779 0,667	7839 0,267245 0	,712189 0,6513	57 0,638632 0	0,724203 0,353122	0,243821 -0,71617	7 0,165731 0,48067	5 0,506374	1										
-(0,45824 0,634	0,46688	84 -0,26034 -0.	0827 -0.	67382 0,219263	0,545543 0,59626	8 0,84099	97 0,784691	0,82227	7 0,365855 -0.75	5258 -0,6694	944 0,359063	0,241998 -0.63	198 0,483384	-0,13444 0,59366	2 0,668783 0,211613	0,747903 0,6249	8 0,586412 0.	455637 0,74554	0,58535 0	730814 0.343	3617 0,48375 0	,713339 0.76	66 0,606054 0	0,826672 0,4657	0,334227 -0,67831	1 0,302028 0,49380	8 0,549685 0	767346	1									Τ
0	208857 0.040	129 0.02763	33 -0.24387 -0.0	19768 .01	67884 0.211544	-0.06616 0.70122	8 0 53//1	12 0.659721	1 0 28028	8 -0.35186 -0.61	1761 -0.720	46 0 371839	0.484297 .0.65	369 0 263771	0.000449 0.85008	4 0 741615 0 004766	-0.1644 -0.2256	0.866631	126999 0 70460	6 0 403524 0	763428 0 403	13136 0.08032 0	373636 0 6560	0 200802	-0.04997 0.140401	0 101414 -0 67783	3 -0.06702 0.700	7 0.868027 0	377785 0 790	126 1									1
0,	0,000	00 0.01103	0,24307 10,0	100000 00	04070 0 201000	0.00010 0,00102	0,00101	CA 0.010000	0,20020	0.04050 0.00	0,725	00 0,011030	0.4500201 0.00	341 0 431543	0.31636 0.60445	1 0 001174 0 000000	0,1044 0,2330	0,000001 0,	400403 0.000447	0 410774	030100 0 100	15203 0,00033 0	071000 07000	45 0.0002	0,010,010,000	0,202(7) 0,07/03	0,00702 0,750	0.000027 0	000104 0,000	L 0 000310	-	+ +		+ +				-	+
-	1,300// 0,615	130 N'PT135	03 -0,43430 -0,1	19092 -0,	,645/6 U,2U58Ü6	0,525108 0,82557	1 0,89186	04 0,913388	0,88733	4 -U,U4856 -U,95	-U,856	u,599384	0,430550 -0,80	241 0,421512	-0,21626 0,68443	1 0,003174 0,08644	0,564837 0,56976	0,093181 0,	403492 0,90447	z u,412//4 0	,oz0180 U,495	0202 0,405466	1,671068 U,7896	40 0,09555 0	0,01/35	0,3330/0 -0,83916	0,244921 0,6/048	0,505014	000154 0,823	0,509218	1	<u> </u>						-	_
-(0,22994 0,523	99 0,37254	45 -0,56494 -0,2	29424 -0,7	,79713 0,299962	0,263006 0,79881	3 0,81134	46 0,848488	8 0,71786	9 -0,12921 -0,84	4505 -0,8668	589 0,439327	0,304351 -0,8	201 0,329401	-0,27572 0,94450	8 0,858743 0,009199	0,37372 0,31500	8 <mark>0,902319</mark> 0,	206917 0,85751	8 0,522874 0	<mark>,988396</mark> 0,360	0865 0,253569	0,71112 0,9366	97 0,591992 0	0,466245 0,514566	0,18344 -0,81307	7 0,039581 0,93193	2 0,843602	0,67484 0,694	88 0,776263 0,81	1091	1							
-(0,25241 0,524	153 0,35446	64 -0,40436 -0,2	22051 -0,	,77213 0,207862	0,33586 0,73187	7 0,81279	92 0,877166	6 0,70994	9 0,061691 -0,81	1552 -0,814	144 0,424071	0,430228 -0,74	424 0,366552	-0,0969 0,91811	6 0,86581 0,169187	0,518036 0,31138	1 0,901364 0,	366132 0,87537	9 0,606803 0	925981 0,403	13204 0,260532 0	,764381 0,9709	14 0,751242 0	0,524353 0,591916	0,178118 -0,75899	9 0,033073 0,83995	8 0,861465 0	697869 0,815	68 0,68931 0,84	0,93481	1 1							Ĩ
0	030957 0.255	75 0.17810	96 -0.25356 -0.1	14897 -0	74017 0.186015	0.056463 0.74255	8 0.64051	14 0.808455	0.45520	3 -0.21782 -0.73	3862 -0.79	0.478025	0.606142 -0.60	595 0.235807	0.104152 0.92179	9 0.869114 0.187617	0.028144 -0.1183	4 0.952913 0	771777 083353	8 0.499669 0	849349 0.53	3872 0.08996 0	538778 0 794	38 0.772656	0.1411 0.280216	0.092959 -0.7776	5 -0.05597 0.77785	0.943967 0	552465 0.509	158 0.939269 0.64	0.84816	0.838782	1					1	1
- 0,	0.0174 0.272	0.2101	0,000000	CA21 07	7070 0,200010	0.104420 0.20423	0.071.00	0,0000000	0,00004	0.10(72 0.7	7202 0.040	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	0.004044 07	277 0 200000	0.002247 0.0100	0.001000 0.00000	0.050202 0.0122	1 0.045 (12 0)	240200 0.05020	0.022201	004402 0.000	EA1C 0 100000 0	1520001 0 2000	00 0 7772	0,200210	0.135.410 0.74440	0,03400 0,0000	0.045300	C115C0 0.545	125 0.020544 0.02	0.00010	0.0000102	0.0000	1 1				+	+
-	·u,u1/4 U,2/2	945 U,Z1145	99 -U,250/1 -U,1	10451 -0,	,100/5 0,27/946	U,104438 U,764/7	4 0,67148	04 0,833605	0,50801.	2 -0,196/5 -0,/1	/ 362 -0,8104	Ha 0,513///	U,094844 -0,1	3// 0,260089	0,06324/ 0,91602	0,091085 0,23306	0,000303 -0,0433	0,945613 0,	249/08 0,856/0	0,525281 0	004485 U,525	0/1000,13500	1,559001 0,/889	0,7722	U,211353 U,258329	0,105418 -0,/4449	9 -0,02499 0,80055	0,945388 0	011209 0,546	455 0,929644 U,67	1951 0,86458	0,836019	0,98055	<u> </u>					+
-(0,08191 0,365	66 0,26354	42 -0,31059 -0,2	20204 -0,	,73362 0,209591	0,080751 0,71825	4 0,67857	72 0,850094	4 0,51986	2 -0,21176 -0,76	6398 -0,778	331 0,507858	0,612153 -0,66	103 0,251775	0,127319 0,92654	8 0,883506 0,161658	0,090621 -0,0556	1 0 <mark>,961429</mark> 0,	260932 0,86138	4 0,490866 <mark>0</mark> ,	,863713 0,590	0103 0,135272	0,61088 0,8386	37 0,802027 0	0,209681 0,366861	0,135061 -0,69525	5 -0,00865 0,76233	1 0,937619 0	605933 0,57	0,87937 0,68	9682 0,85423	0,86745	0,980329 0,9512	1					
-(0,04274 0,335	72 0,22037	76 -0,31331 -0,1	15375 -0,7	73208 0,140886	0,086041 0,7202	3 0,6718	84 0,831259	9 0,49207	8 -0,22139 -0,74	4969 -0,7759	0,4931	0,599213 -0,66	252 0,258995	0,130537 0,92236	9 0,859354 0,114929	0,077112 -0,0925	8 0,954465 0,	238099 0,84674	6 0,480714 0	854779 0,594	4222 0,126912 0	,587237 0,8292	79 0,77915 0	0,169143 0,303674	0,111437 -0,69717	7 -0,03755 0,78432	6 0,932761 0	575037 0,543	81 0,903906 0,66	2689 0,84703	0,854885	0,982714 0,95180	0,986099	1				ſ
-1	0.02661 0.297	76 0.24754	42 -0.32093 -0.1	16137 -0	77198 0.246968	0.181143 0.77430	0.6670	05 0.865734	4 0.52308	2 -0.32965 -0.70	9795 -0.815	54 0.567718	0.668281 -0.73	836 0.260382	0.118607 0.90270	8 0.912008 0.169031	0.028241 -0.072	4 0.95215 0	310628 0.88645	6 0.467441 0	843548 0.617	7186 0.131882 0	617542 0.7894	83 0.811378	1166358 0.322497	0.183243 -0.73643	3 -0.01475 0.80227	0.921844 0	636149 0.496	38 0.91616 0.72	1259 0.84389	0.822456	0.966725 0.97011	0.956384	0.957535 1				
	11067 0 400	176 0 2222	0,027570 0.4	16162 01	72006 0.242202	0 100025 0 20030	0 71250	02 0.020040	0 052440	0 12772 0 7	4412 0.772	0,00,000,000	0.462140 0.00	141 0 202222	0.012722 0.002270	0 0 0 75 222 0 10 2405	0.154361 0.03357	0.072079	110562 0.0400	0 562005	000400 0 401	2102 0161426 0	1502001 00040	74 0 72100	1 250516 0 2522407	0.105202 0.207043	0.0216 0.04746	0.040324	0,000	0,000,000,000	1767 0.00744	0.002476	0.052504 0.0220	0.060020	0.002000 0.020444	-		+	+
-1	,1190/ U,4U8	0,22255	-0,3/3/6 -0,1	10103 -0,	,12000 0,242/95	0,100000 0,70020	0,71358	03 0,030818	0 0,52416	0 -0,15//5 -0,/4	4413 -0,//51	002 0,424030	0,402145 -0,05	141 0,295525	0,013/23 0,9623/	0 0,073332 0,102405	0,134201 0,02557	0,913910 0,	210002 0,6409	U,002030 U	,500403 0,495	0152 U,101420 U	,303221 0,9048	U,75130 (U,30/252	0,10393 -0,/0561	-0,0310 0,64/16	1 0,349234 0	JOUU/S U,62/	0. 0,6/2009 0,69	0,90/14	0,9034/6	0,553394 0,9328	0,303329	0,503000 0,520444	1		-	_
-(1,29278 0,359	108 -0,0864	4/ -0,14741 -0,1	LZ403 -0,2	,24496 0,130636	0,384711 0,01116	i5 0,54657	/3 0,520422	2 0,34173	/ 0,043474 -0,34	4131 -0,2852	oza -0,20194	0,047989 -0,28	404 0,240798	-0,12156 0,69055	4 U,620174 -0,23308	0,201858 0,14608	b 0,715698 0,	18/583 0,48123	3 0,382353 0,	,646423 -0,06	ь409 0,176873 0	1,401409 0, 7800	45 0,509564 0	J,275727 0,364203	U,U/0071 -0,27336	b -U,04998 0,69988	2 0,692086 0	140234 0,550	65 0,476363 0,50	5804 0,69705	0,75879	0,593353 0,628074	1 0,627362 0	U,616851 0,585053	0,730525 1		_	
-(0,10495 0,400	0,23854	42 -0,36564 -0,1	16416 -0,	,72845 0,20248	0,091189 0,70288	6 0,69746	61 0,840691	1 0,531914	4 -0,17646 -0,75	5284 -0,7744	448 0,448592	0,549407 -0,65	472 0,271623	0,061431 0,95356	6 0,888464 0,119694	0,158303 -0,009	6 0,977225 0,	253136 0,8510	7 0,53236 0	890147 0,539	9402 0,149879 0	1,629243 0,8941	49 0,784254 0	0,238318 0,420456	0,126232 -0,69816	6 -0,01794 0,81407	6 0,940564 0	593868 0,60	95 0,86483 0,70	1863 0,88777	5 0,90745	0,968782 0,93385	4 0,988152 0	0,981231 0,940193	0,986125 0,686679	1		
-(0.13922 0.430	0.2676	65 -0.38856 -0.1	19596 -0.1	71902 0.187665	0.11486 0.70457	4 0.71011	14 0.839855	0.54965	7 -0.15382 -0.76	6045 -0.7768	584 0.436435	0.504481 -0.66	541 0.252547	0.006935 0.95461	8 0.883367 0.079532	0.19074 0.04882	6 0.969291 0	229335 0.85106	5 0.524791 0	903628 0.498	8564 0.136234 0	.631871 0.9127	13 0.764019	0.28741 0.450777	0.095184 -0.7018	8 -0.03666 0.87843	0.930701 0	606083 0.636	68 0.844966 0.71	8145 0.9067	0.922124	0.953834 0.92014	0.977529 0	0.969262 0.920671	0.988523 0.710189	0.995251	1	
	000000 0.047		0,00004 04		70001 0.221447	0.011330 0.71020	1 0.000	27 0.001010	0.4702**	0.000000	1742 0.762	02 0512550	0.53(71 0.0)	422 0.202222	0.003640 0.03000	4 0.022222 0.1122022	0.052422 0.0002	0.0000010	120421 0.02250	0 420200	000000 0000	0407 040404 0	C22000 0 0007	74 0 202010	147333 0.304740	0.150644 0.000	0,00004 0,70000	0.000000	74(93) 0.547	0,000145 0.00	ACT 0.04024	0.025250	0.00787 0.01310	0.007100	0.003110 0.030100	0.050101 0.51/000	0.000000 0.000000		
(1,05978 U,347	100 U,25482	20 -0,40504 -0,1	10102 -0,	,10901 U,22144/	u,u41238 U,/1836	0,00863	0/ 0,801841	0,47924	o -0,25529 -0,75	3/45 -U,/6/0	0,513568	U,350/1 -U,64	433 0,262/23	0,032649 0,92020	4 0,627237 0,113962	0,052423 -0,0905	0,936815 0,	1394/1 0,82350	0 0,458558 0	0,58	1040/ U,1045U1 U	1,233995 0,80/5	14 0,707519 0	U,14/322 U,261/18	0,100644 -0,6/96	0,02024 0,78570	0,906993 ()	5/468Z U,51/	02 0,902145 0,62	940/ 0,84921	0,825359	0,96787 0,94349	0,967103	0,965116 0,996186	0,950191 0,514096	0,902813 0,95060	"	1
0,	U20011 0,288	16 0,26266	ьв -0,20723 -0,	,1716 -0,	,84138 0,122232	0,1182 0,82190	9 0,72403	0,860856	0,57538	9 -0,1088 -0,81	1827 -0,8666	0,494297	0,592052 -0,79	497 0,321163	U,049227 0,88023	4 0,853388 0,197932	U,174334 0,01920	3 <mark>0,894409</mark> 0,	318386 0,87434	0,516694 0	,866326 0,534	4/95 0,171824	U,64126 0,7879	68 0,762495	J,288769 0,31607	U,141428 -0,82272	z 0,010501 0,73062	0,893368 0	613279 0,624	02 0,878422 0,72	1261 0,85615	4 0,861209	0,960352 0,94577:	0,949637 (0,952055 0,919905	0,914689 0,602577	0,928653 0,92010	љ 0,92421	5
(14253 0 411	192 0 34560	03 -030042 -0.1	19634 -01	78781 0 208996	0 2285 0 79937	6 0 76179	95 0.894158	0 60704	9 -0.11253 -0.83	3892 -0.8464	41 0 588786	0 598776 -0.77	561 0 26442	0.061573 0.92231	3 0.899562 0.226465	0 20945 0 07857	0.946098 0	262511 0 90829	0 516318 0	907264 0 575	5088 0 15919 0	624977 0.8541	95 0.80191 0	0 337448 0 336017	0 139983 -0 77965	-0.00841 0.79404	8 0.929661 0	710503 0.65	78 0.875154 0.7	7006 0.89702	0 904083	0.97161 0.97764	0.966646	0.059275 0.056759	0.052537 0.660024	0.059950 0.05793	0.0451	0 0

Πίνακας 40. Συντελεστές συσχέτισης (Pearson correlation coefficients) των εξεταζόμενων δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί.

Στο σχήμα (14) παρουσιάζεται το αποτέλεσμα της ιεραρχικής συσταδοποίησης των δεδομένων από τη θέση Πυλωροί. Όλα τα στοιχεία κατανέμονται σε δύο μεγάλες ομάδες. Η πρώτη μεγάλη ομάδα αποτελείται από τρεις υπο-ομάδες. Η πρώτη ύποομάδα αποτελείται από το οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου και ο νικέλιο, ενώ η δεύτερη από τα οξείδια του αργιλίου, πυριτίου, καλίου, τιτανίου και νατρίου αλλά και από τις σπάνιες γαίες. Η δεύτερη υπο-ομάδα αντικατοπτρίζει το κλαστικό χαρακτήρα των σπανίων γαιών και τη σχέση των αναφερόμενων οξειδίων με τα μολασσικά ιζήματα. Τέλος, η τρίτη υπο-ομάδα αποτελείται από τον κλαστικό χαλαζία, τον σμεκτίτη και τα ιχνοστοιχεία που συνδέονται με τα υπερβασικά πετρώματα, το χρώμιο και το κοβάλτιο.



Σχήμα 14. Διάγραμμα ιεραρχικής συσταδοποίησης των χημικών και ορυκτολογικών αποτελεσμάτων από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί.

Η δεύτερη μεγάλη ομάδα αποτελείται από δύο υπο-ομάδες. Η πρώτη υπο-ομάδα από το οξείδιο μαγνησίου, ασβεστίου, σερπεντίνη, ενώ η δεύτερη μόνο από τον παλυγκορσκίτη. Παρατηρούμε τη διαφορά με τη θέση Πευκάκι, πως ο

παλυγκορσκίτης αποκόπτεται από τα υπόλοιπα στοιχεία. Ωστόσο συνδέεται με την υπο-ομάδα του μαγνησίου-σερπεντίνη-ασβεστίου σε πρώτο βαθμό και σε δεύτερο βαθμό με την πρώτη μεγάλη ομάδα. Η άμεση σχέση του με την υπό-ομάδα που ανήκει το μαγνήσιο αντικατοπτρίζεται και από τα αυξημένα ποσοστά MgO που εμφανίζει η θέση/ορυχείο Πυλωροί σε σχέση με τις υπόλοιπες δύο θέσεις.

Στο σχήμα (15) προβάλλονται τα δεδομένα της ανάλυση παραγόντων από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυση παραγόντων (Υπό-Πίνακας 2 του σχήματος 15) από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί οι τρεις πρώτοι παράγοντες είναι εκείνοι που ερμηνεύουν τη διακύμανση σε ποσοστό 81%.

Υπο Πίνακας 2 σχήματος 14: Rotated Component Matrix											
	Παράγοντας 1	Παράγοντας 2	Παράγοντας 3								
Al2O3	,920	,285	,088								
CaO	-,972	-,050	-,094								
Fe2O3	,695	,453	,497								
K2O	,568	,182	-,415								
MgO	-,925	-,322	-,153								
MnO	-,149	,067	,338								
Na2O	,585	,634	-,233								
SiO2	,956	,066	,030								
TiO2	,797	,261	,381								
Plg	-,033	-,853	-,417								
Sme	,331	,789	,426								
Qz	,399	,818	,238								
Ser	-,220	-,449	-,181								
Ni	,742	,279	,363								
Со	,280	,252	,849								
Cr	,158	,411	,829								
ΣREE	,656	,397	,181								
Plg: Παλυγκο	ρσκίτης, Sme: Σμε	κτίτης, Qz: Χαλαζί	ίας, Ser:Σερπεντίνης								

Pig: Παλυγκορσκιτης, Sme: Σμεκτιτης, QZ: Χαλαζιας, Ser:Σερπεντιν (λιζαρδίτης ή/και αντιγορίτης), ΣREE: Σύνολο σπανίων γαιών

Φαίνεται διακριτά από το σχήμα (15), στο πάνω δεξί τεταρτημόριο συγκεντρώνονται οι ορυκτές κλαστικέ φάσεις, τα κύρια στοιχεία και τα ιχνοστοιχεία που σχετίζονται με τα μητρικά πετρώματα της περιοχής. Τα οξείδια μαγνησίου, ασβεστίου, ο σερπεντίνης και ο παλυγκορσκίτης ομαδοποιούνται στο ίδιο τεταρτημόριο ωστόσο έχουν μεγάλη απόκλιση μεταξύ τους. Λόγω της άμεσης γενετικής σχέσης του σερπεντίνη με το μαγνήσιο, ομαδοποιούνται στο ίδιο τεταρτημόριο. Αντίθετα ο παλυγκορσκίτης βρίσκεται σχετικά απομονωμένος.



Σχήμα 15. Διάγραμμα αποτελεσμάτων της ανάλυση παραγόντων από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί

4.3.4.3. XAPAMH

Το αποτέλεσμα της γραμμικής συσχέτισης στη θέση Χαραμή έδειξε τα εξής: το οξείδιο του αργιλίου παρουσιάζει ισχυρή γραμμική συσχέτιση με το οξείδιο του καλίου, του νατρίου και του τιτανίου. Επίσης με το σύνολο των σπανίων γαιών, πλην του λανθανίου. Επίσης θετική συσχέτιση εμφάνισε με τον χαλαζία, το γάλλιο, το λίθιο, το νιόβιο, το ρουβίδιο, το σκάνδιο, το στρόντιο, το ταντάλιο και το ύττριο. Η τάση αυτή δηλώνει την κοινή λιθογενή προέλευση από τα μητρικά πετρώματα και ιδιαίτερα από τα μολασσικά ιζήματα που σε σημαντική έκταση συναντώνται στο συγκεκριμένο χώρο. Στη συνέχεια το οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου παρουσιάζει υψηλή συσχέτιση με τον σμεκτίτη, καθώς είναι ένα από τα βασικά στοιχεία στη χημική του σύσταση. Συσχέτιση επίσης παρουσίασε με το νικέλιο, το κοβάλτιο και το ψευδάργυρο δηλώνοντας έτσι τη κοινή προέλευση τους από τα υπερβασικά πετρώματα. Το κάλιο παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με το αργίλιο, παρουσιάζει δηλαδή συσχέτιση με το σύνολο των σπανίων γαιών εκτός του λανθανίου, όπως επίσης με τον χαλαζία, το γάλλιο, το λίθιο, το νιόβιο, το ρουβίδιο, το σκάνδιο, το στρόντιο, το θάλλιο και το ύττριο. Αντίθετα το μαγνήσιο εμφανίζει μόνο μια ισχυρή θετική συσχέτιση, αυτή με τον σερπεντίνη, καθώς συνδέονται χημικά. Το μαγγάνιο φαίνεται ότι σχετίζεται με τα υπερβασικά πετρώματα καθώς παρουσιάζει ισχυρή γραμμική συσχέτιση με το νικέλιο και το κοβάλτιο. Το νάτριο συμπεριφέρεται όμοια με το κάλιο και το αργίλιο, ωστόσο παρουσιάζει λιγότερες γραμμικές συσχετίσεις από αυτά. Από τις σπάνιες γαίες συσχετίζεται με το γαδολίνιο, δυσπρόσιο, τέρβιο και όλμιο, ενώ δείχνει να συνδέεται με τον χαλαζία, το χρώμιο, το γάλλιο, το λίθιο, το σκάνδιο, το στρόντιο και το ύττριο. Αντίστοιχα, το τιτάνιο παρουσιάζει σχεδόν ίδιες συσχετίσεις με το αργίλιο. Όσον αφορά τον παλυγκορσκίτη, δεν παρουσιάζει καμμιά σημαντική γραμμική συσχέτιση, γεγονός που υποδεικνύει τον διαφορετικό τρόπο σχηματισμού του από τα υπόλοιπα υλικά της λεκάνης. Αντίθετα, ο σμεκτίτης παρουσιάζει θετική συσχέτιση με νικέλιο, ψευδάργυρο και κοβάλτιο, που δείχνουν την άμεση προέλευσή του από την εξαλλοίωση των υπερβασικών πετρωμάτων τόσο επί τόπου (κλαστικός σμεκτίτης), όσο και των τεμαχιδίων τους που καταλήγουν εντός της λεκάνης απόθεσης.



Πίνακας 41. Συντελεστές συσχέτισης (Pearson correlation coefficients) των εξεταζόμενων δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Χαραμή.

Στο σχήμα (16) παρουσιάζεται το αποτέλεσμα της ιεραρχικής συσταδοποίησης των δεδομένων από τη θέση Χαραμή. Παρατηρείται ότι υπάρχει συγγένεια μεταξύ όλων των δεδομένων, ωστόσο σχηματίζονται μικρές υπο-ομάδες. Ξεκινώντας από τη πιο απομακρυσμένη υπό-ομάδα, είναι αυτή που περιέχει τα οξείδια αργιλίου, τιτανίου, καλίου, νατρίου, σπάνιες γαίες και χρώμιο. Αυτή η υπο-ομάδα αναφέρεται σε χημικά στοιχεία ή ορυκτά τα οποία αντικατοπτρίζουν τα μητρικά πετρώματα και παρουσιάζουν κλαστικό χαρακτήρα μέσα στη λεκάνη μελέτης (τα ιζήματα και τους οφιόλιθους). Η επόμενη υπο-ομάδα αποτελείται από τον σμεκτίτη και το κοβάλτιο, υποδηλώνοντας την κοινή σχέση τους με τα υπερβασικά πετρώματα. Αν και στο σμεκτίτη είναι έντονο το αποτύπωμα των υπερβασικών πετρωμάτων, στοιχείων και ορυκτών, δημιουργεί ξεχωριστή ομάδα με το κοβάλτιο καθώς πλέον βρίσκεται σε διαφορετικό γεωλογικό καθεστώς από τα προηγούμενα. Έχει περάσει τη διαδικασία της αποσάθρωσης, μεταφοράς και απόθεσης και πλέον τοποθετείται αποτελεί κομμάτι του αργιλικού κλάσματος ιζηματογενών σχηματισμών. Το κοβάλτιο σχηματίζει άμεση ομάδα με τον σμεκτίτη, καθώς έχουν κοινή υπερβασική προέλευση αλλά κυρίως γιατί όπως έχει αναφερθεί τείνει να συγκεντρώνεται στο λεπτόκοκκό κλάσμα των ιζημάτων (Ure & Berrow, 1982).

Στη συνέχεια ακολουθούν ο χαλαζίας και σερπεντίνης. Όσον αφορά το χαλαζία, αν και είναι κλαστικής προέλευσης, λόγω του μεγέθους των ΄κρυστάλλων του και σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης παρατηρήθηκε ότι παραμένει σε αυξημένα ποσοστά στο αργιλικό <2μm κλάσμα. Αυτός είναι και ο λόγος που ο χαλαζίας είναι σε δεύτερη σχέση με τον σμεκτίτη. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και ο σερπεντίνη, που αν και αποτελεί προϊόν αποσάθρωσης των υπερβασικών πετρωμάτων, οι ποσότητες που ανιχνεύθηκαν στο αργιλικό κλάσμα <2μm τον τοποθετούν σε εγγύτητα με τον σμεκτίτη και τον χαλαζία. Ο χαλαζίας και ο σερπεντίνης αποτελούν κλαστικά ορυκτά ενώ ο σμεκτίτης σχετίζεται με τον σερπεντίνη ως προϊόν μετατροπής του.

Αμέσως επόμενη ομάδα είναι αυτή του σιδήρου, το νικελίου και μαγνησίου. Οι υπό ομάδες του σιδήρου και του μαγνησίου βρίσκονται στις ανώτερες ομαδοποιήσεις καθώς αποτελούν οξείδια με ισχυρό αποτύπωμα στα δείγματα της θέση/ορυχείο Πευκάκι αλλά και στα υπερβασικά πετρώματα όπως επίσης στο σμεκτίτη και στο σερπεντίνη. Το νικέλιο βρίσκεται στην ίδια υπο-ομάδα καθώς όπως έχει ήδη αναφερθεί, λόγο παρόμοιας ιοντικής ακτίνας με το μαγνήσιο και το σίδηρο συχνά τα υποκαθιστά. Προ τελευταίο είναι το πυρίτιο το οποίο βρίσκεται στη δεύτερη υψηλότερη θέση, γεγονός που υποδηλώνει τη σχέση του με όλα τα υπόλοιπα στοιχεία. Τα ορυκτά όσο και τα πετρώματα σχετίζονται γενετικά με το οξείδιο του πυριτίου. Τη τελευταία θέση καταλαμβάνει ο παλυγκορσκίτης. Η θέση του δείχνει ότι δεν ομαδοποιείται με κανένα από τα άλλα στοιχεία και πιθανόν θα μπορούσε να σχετίζεται γενετικά με αυτά, καθώς όλα τα προηγούμενα έχουν συνεισφέρει με κάποιο τρόπο στο σχηματισμό του.



Σχήμα 16 Διάγραμμα ιεραρχικής συσταδοποίησης των χημικών και ορυκτολογικών αποτελεσμάτων από τη θέση/ορυχείο Χαραμή.

Στο σχήμα (17) προβάλλονται τα δεδομένα της ανάλυση παραγόντων από τη θέση/ορυχείο Χαραμή. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυση παραγόντων (Υπό-Πίνακας 3 του σχήματος 17) από τη θέση/ορυχείο Χαραμή οι τρεις πρώτοι παράγοντες είναι εκείνοι που ερμηνεύουν τη διακύμανση σε ποσοστό 79%.

Υπό-Πίνακας3 σχήματος17: Rotated Component Matrix													
	Παράγοντας 1 Παράγοντας 2 Παράγοντας												
Al ₂ O ₃	-,088	,699	,689										
Fe ₂ O _{3t}	,894	,070	,065										
K ₂ O	K ₂ O -,056 ,773 ,575												
MgO ,045 -,178 -,932													
Na ₂ O ,124 ,863 ,154													
SiO ₂ -,158 ,091 ,593													
TiO ₂	-,174	,476	,830										
Plg	-,628	-,451	,511										
Sme	,831	,305	,028										
Qz	Qz -,092 ,803 ,306												
Ser	-,069	,189	-,809										
Ni	,813	-,127	-,250										
Zn	Zn ,700 ,653 -,097												
Со	Co ,923 -,070 -,121												
Cr	Cr ,274 ,781 -,093												
ΣREE	-,065	,478	,712										
Mn	,812	-,006	-,040										
Plg: Παλυγκορσκίτης, Sme: Σμεκτίτης, Qz: Χαλαζίας, Ser:Σερπεντίνης (λιζαρδίτης ή/και αντιγορίτης), ΣREE: Σύνολο σπανίων γαιών													

Από το σχήμα (17) παρατηρούνται γενικά τρεις ομάδες. Πρώτη ομάδα αποτελεί μόνο ο παλυγκορσκίτης, ο οποίος ξεχωρίζει από τα υπόλοιπα στοιχεία του γραφήματος. Γεγονός που τονίζει τη γενετική διαφοροποίηση του παλυγκορσκίτη από τα υπόλοιπα ορυκτά. Τη δεύτερη ομάδα αποτελούν ο χαλαζίας, το αργίλιο, το κάλιο, το τιτάνιο, οι σπάνιες γαίες, ο σερπεντίνης και το οξείδιο του πυριτίου. Η ομαδοποίηση αυτών των δεδομένων δείχνει την κοινή λιθογενή κλαστική προέλευση τους. Η τρίτη ομάδα είναι ο σμεκτίτης, με το οξείδιο του σιδήρου, το μαγγάνιο, το νικέλιο και το χαλκό. Το χρώμιο δεν συμπεριλαμβάνεται σε καμία ομάδα και υποδηλώνει την προέλευση του από το χρωμίτη. Όσον αφορά το MgO, αυτό βρίσκεται κοντά στο τεταρτημόριο του σερπεντίνη, αλλά και στο ίδιο τεταρτημόριο

με νικέλιο, κοβάλτιο και μαγγάνιο, δείχνοντας την συσχέτισή τους με τα υπερβασικά πετρώματα.



Σχήμα 17 Διάγραμμα αποτελεσμάτων της ανάλυση παραγόντων από τη θέση/ορυχείο Χαραμή

4.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΙΣΟΤΟΠΩΝ $\delta^{13} C$ και $\delta^{18} O$

Η μελέτη των σταθερών ισοτόπων είναι μια ευρέως διαδεδομένη πρακτική, για το προσδιορισμό των παλαιοκλιματολογικών συνθηκών μιας περιοχής. Συγκεκριμένα, τα σταθερά ισότοπα άνθρακα και οζυγόνου από ασβεστιτικά εδάφη, δίνουν πληροφορίες για τις κλιματικές συνθήκες στις οποίες αυτά σχηματίστηκαν, αλλά και για τη φυτοκάλυψη. Το αποτύπωμα του ισοτοπικού άνθρακα σε αυθιγενή ανθρακικά εδάφη καθορίζεται από τον τύπο της φυτοκάλυψης (Cerling, 1984). Ανθρακικοί ορίζοντες, οι οποίοι έχουν σχηματιστεί μέσω της διαδικασίας της εδαφογένεσης, παρουσιάζουν ισοτοπική ισορροπία με το CO₂ του εδάφους. Το CO₂ καθορίζεται από τις σχετικές αναλογίες φυτών τύπου C3 και C4 (Cerling, 1984, 1991, Cerling & Hay, 1986, Cerling et al., 1989, Quade et al., 1989, Cerling & Quade, 1993, Alonso-Zarza, 2003, Tanner, 2010). Τα φυτά στην επιφάνεια της Γης χρησιμοποιούν τρείς διακριτούς τρόπους φωτοσύνθεσης. Ο κάθε τρόπος αντικατοπτρίζει διαφορετική ανθρακική ισοτοπική κλασματοποίηση. Το σύνολο των ηπειρωτικών φυτών (δέντρα, οι περισσότεροι θάμνοι και φυτά, χαμηλή βλάστηση σε ψυχρές περιοχές) ακολουθούν το C3 τρόπο φωτοσύνθεσης (Calvin cycle) και παρουσιάζουν τιμές δ¹³C από -21‰
έως -33‰. Τα φυτά που ακολουθούν το C4 τρόπο φωτοσύνθεσης (βρύα, χαμηλή βλάστηση σε θερμές περιοχές και μερικοί αλοφυτικοί θάμνοι) παρουσιάζουν τιμές δ¹³C από -6‰ έως -19‰. Ο σχηματισμός ανθρακικών εδαφών υπό τη παρουσία φυτών C3 οδηγεί τα εδάφη να εμφανίζουν τιμές δ¹³C μεταξύ -8‰ και -16‰.

Επιπλέον, τα ισότοπα άνθρακα και οξυγόνου σε ανθρακικούς ορίζοντες αποτελούν χρήσιμους γεωχημικούς δείκτες για το προσδιορισμό των κλιματικών και οικολογικών αλλαγών (Hayes and GrosSmean 1991, Khadkikar et al. 2000).

Τεμαχίδια ανθρακικών υλικών απομονώθηκαν, με στερεοσκοπική παρατήρηση και επακόλουθη επαλήθευση του περιεχομένου τους σε ανθρακικά ορυκτά, με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ, από τα εξεταζόμενα δείγματα για τον προσδιορισμό ισοτόπων άνθρακα και οζυγόνου. Ανθρακικά τεμαχίδια εντοπίστηκαν μόνο στα δείγματα από τις θέσεις/ορυχεία Πευκάκι και Πυλωροί. Στη θέση Πευκάκι οι ανθρακικοί ορίζοντες εντοπίζονται στα πρώτα αργιλικά-σμεκτιτικά στρώματα, ακριβώς πάνω από το υπόβαθρο της λεκάνης. Το ανθρακικό περιεχόμενο των δειγμάτων P1 και P4 εκφράζεται με τη παρουσία μόνο ασβεστίτη, ενώ στο δείγμα P2 συνυπάρχουν ασβεστίτης και αραγωνίτης σε αναλογία 75/25. Η παρουσία αραγωνίτη υποδηλώνει συνθήκες σχηματισμού με περίσσεια μαγνησίου σε ιδιαίτερα αλκαλικές τιμές pH. Συγκεκριμένα, ο σχηματισμός των πολυμόρφων του CaCO₃ σχετίζεται με την αναλογία Mg/Ca (Müller et al., 1972, Folk, 1974, Wilkinson et al., 1985). Όσο αυξάνεται η αναλογία Mg/Ca στη ρευστή φάση, σχηματίζονται διαδοχικά: 1) φτωχός σε μαγνήσιο ασβεστίτης, 2) πλούσιος σε μαγνήσιο αραγωνίτης μαζί με αραγωνίτη και 3) αραγωνίτης (Müller et al., 1972).

Στη θέση Πυλωροί οι ανθρακικοί ορίζοντες εντοπίζονται στα τέσσερα κατώτερα δείγματα που είναι πλούσια σε παλυγκορσκίτη, εκτός από το PilOB το οποίο αποτελεί μικτό δείγμα. Επίσης, εντοπίζονται και στο τελευταίο ανώτερο σμεκτιτικό στρώμα της δειγματοληψίας, στο δείγμα Pil8. Οι κατώτεροι ανθρακικοί ορίζοντες εκφράζονται κυρίως από δολομίτη, με εξαίρεση το δείγμα Pil-1 το οποίο περιέχει ασβεστίτη και δολομίτη σε αναλογία 80/20, αντίστοιχα.

Στον Πίνακα 42 δίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των ισοτόπων δ^{13} C και δ^{18} O στα εξεταζόμενα δείγματα, καθώς και η μετατροπή των τιμών $d^{18}O_{V-PDB}$ (‰) σε $d^{18}O_{V-SMEOW}$ (‰) σύμφωνα με τον τύπο $\delta^{18}OSmeow = \delta^{18}O_{PDB} \times 1,03086 + 30,86$.

Οι τιμές του ισοτόπου άνθρακα δ¹³C στις δύο θέσεις/ορυχεία κυμαίνονται από την υψηλότερη -8,66‰ (Pil-2) έως τη χαμηλότερη -16,38‰ (P1). Πρόκειται για τυπικούς

ανθρακικούς ορίζοντες ηπειρωτικής προέλευσης. Οι αρνητικές τιμές που παρουσιάζουν οφείλονται στην αποσύνθεση φυτικού καλύμματος και στην οξυγόνωση του ριζικού συστήματος (Salomons and Monk, 1976, Salomons et al., 1978, Deines, 1980). Οι πιο αρνητικές τιμές του ισοτόπου δ¹³C εντοπίζονται στα δείγματα ασβεστίτη και αντικατοπτρίζουν εδαφικό ορίζοντα με παρουσία φυτών τύπου C3 (Wright and Tucker, 2001, Alonso-Zarza, 1999, Bajnoczi et al., 2006, Eren, 2011, Dotsika and Michael, 2018). Επιπλέον, τέτοιου βαθμού αρνητικές τιμές δ¹³C αποκλείουν τη θαλάσσια προέλευση των ανθρακικών συστατικών.

Πίνακας 42. Αποτελέσματα ισοτοπικών μετρήσεων σε επιλεγμένα δείγματα.					
Δείγμα	$\delta^{13}C_{V-PDB}$ (‰)	$\delta^{18}O_{V-PDB}$ (‰)	$\delta^{18}O_{V-SMEOW}$ (%)*		
ΠΕΥΚΑΚΙ					
P1	-16,38	-7,64	22,98		
P2	-13,46	-6,55	24,11		
P4	-15,07	-7,08	23,56		
Μέση Τιμή	-14,97	-7,09	23,55		
ΠΥΛΩΡΟΙ					
Pil-1	-9,70	-4,70	26,01		
Pil-2	-8,66	-1,09	29,73		
Pil-3	-8,96	-3,25	27,51		
Pil0B	-9,33	-5,78	24,91		
Pil8	-9,18	-0,42	30,43		
Μέση Τιμή	-9,17	-3,05	27,72		
δ^{18} OSmeow = δ^{18} O _{PDB} * 1,03086 + 30,86.					

Οι τιμές του ισοτόπου οξυγόνου $\delta^{18}O_{PDB}$, κυμαίνονται από την υψηλότερη -0,42‰ (Pil8) έως τη χαμηλότερη -7,64‰ (P1). Όπως και στο ισότοπο του άνθρακα έτσι και στο οξυγόνο, τις χαμηλότερες τιμές τις παρουσιάζουν τα δείγματα με κύριο ανθρακικό συστατικό τον ασβεστίτη και αντιστοιχούν σε συνθήκες σχηματισμού κάτω από την επίδραση μετεωρικού νερού (James and Choquette, 1984, Purvis and Wright, 1991, Strong et al., 1992, Jiménez de Cisneros et al., 1993, Alonso-Zarza and Arenas, 2004, Shaaban, 2004, Gong et al., 2005; Eren, 2011).

Τα διαγενετικά ανθρακικά ορυκτά, όσον αφορά το δ^{18} O, παρουσιάζουν μικρό εύρος τιμών δ^{18} O_{V-SMOW} μεταξύ 23,4-30,5‰ και άνθρακα δ^{13} C μεταξύ -1,64 έως -8,66‰ δ^{13} C_{V-PDB.} Οι τιμές των ισοτόπων άνθρακα στα ανθρακικά ορυκτά εμφανίζουν μεγάλη διακύμανση (πάνω από 10‰) και αποδίδονται σε τουλάχιστον δύο (Boni et al., 2003, Gilg et al., 2008) ισοτοπικά διακριτές πηγές άνθρακα. Η πηγή ισοτοπικά ελαφρού άνθρακα σχετίζεται με την οξείδωση του εδαφικού άνθρακα και/ή από μικρόβια (η οργανική προέλευση του άνθρακα χαρακτηρίζεται από τις τιμές δ¹³C_{V-PDB} μεταξύ -25 έως -20‰, διάγραμμα (16), ενώ η πηγή ισοτοπικά βαρύ άνθρακα προέρχεται από τα ανθρακικά πετρώματα του υποβάθρου και/ή από τον ατμοσφαιρικό άνθρακα (Scheffer et al., 2016,2017). Οι τιμές των ισοτόπων άνθρακα σε διαγενετικά ανθρακικά ορυκτά συνήθως υποδηλώνουν μια μικτή προέλευση μεταξύ των δύο αυτών πηγών.

Ο σχηματισμός των ανθρακικών εδαφών απαιτεί μεταβολές μεταξύ υγρών και ξηρών κλιματικών συνθηκών σε επιφανειακές συνθήκες. Ένα ακόμη δεδομένο που υποδεικνύει αυτές τις συνθήκες είναι τα εκμαγεία από τις ρίζες των φυτών που βρίσκονται μαζί με τα ανθρακικά εδάφη. Η παρουσία παλυγκορσκίτη σε αυτά τα εδάφη αποτελεί δείκτη των εποχιακών εναλλαγών μεταξύ ξηρών και εποχιακά υγρών κλιματικών συνθηκών (Khademi & Mermut, 1998, Galán & Pozo, 2011).



Διάγραμμα 16. Προέλευση ισοτοπικής αναλογίας οξυγόνου-άνθρακα στα εξεταζόμενα δείγματα (MC:Marine Carbonates, SOM: Sedimentary organic matter, IR:Igneous rock)

Σύμφωνα με το διάγραμμα (16), τα εξεταζόμενα δείγματα που αναλύθηκαν για ισότοπα οξυγόνου/άνθρακα προβάλλονται στην περιοχή SOM, δηλαδή σχετίζονται με οργανικό υλικό που προήλθε από ιζηματογενείς διεργασίες.

4.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ: ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ (FE-SEM)

Οι σμεκτίτες ανήκουν σε εκείνες τις ομάδες ορυκτών, τα οποία διογκώνονται στην επαφή τους με το νερό ή με άλλα διαλύματα. Μπορεί να είναι δι- ή τρι-οκταεδρικοί, ανάλογα αν οι δύο από τις τρεις θέσεις του οκταεδρικού τους φύλλου καταλαμβάνονται από τρισθενή κατιόντα ή αν όλες οι τρεις θέσεις, καταλαμβάνονται από διοθενή κατιόντα. Οι διοκταεδρικοί σμεκτίτες μπορούν να χωριστούν σε δύο κύριες ομάδες, τους αργιλούχους σμεκτίτες και τους σιδηρούχους. Ο θεωρητικός χημικός τύπος του σμεκτίτη είναι σπάνιο να εντοπιστεί στη φύση, καθώς οι διάφορες διεργασίες όπως η αποσάθρωση, η μεταφορά, η διαγένεση και η αυθιγένεση επιφέρουν αλλαγές στη χημική του σύσταση (Madejova and Komadel, 1994).

Και στις δύο ομάδες σμεκτιτών οι τετραεδρικές θέσεις συχνά συμπληρώνονται, όταν δεν επαρκεί η ποσότητα του πυριτίου, από αργίλιο (Sudo, 1979). Αυτό προκαλεί περίσσεια αρνητικού φορτίου, η οποία εξισορροπείται με τη δέσμευση κατιόντων όπως το κάλιο και το νάτριο στην ενδοστοιβαδική θέση (Weaver, 1958, Weir, 1965). Αντίστοιχα οι παλυγκορσκίτες ή πλούσιοι σε παλυγκορσκίτη άργιλοι, με αυξημένα ποσοστά καλίου, έχουν αναφερθεί σε διάφορες περιοχές από πολλούς ερευνητές όπως π.χ. τα κοιτάσματα παλυγκορσκίτη στη Georgia (H.Π.Α.), που περιέχουν 0,75% K₂O (Bradley, 1940, Vanden Heuvel, 1966, Mclean et al., 1972, Siddiqui, 1984, Isphording, 1984 και Torres-Ruiz et al., 1994). Ο Velde (1977) ανέφερε ποσοστό 3,46% K₂O σε δείγματα βαθιάς θάλασσας πλούσια σε παλυγκορσκίτη χωρίς την παρουσία ιλλίτη.

Το αργίλιο μαζί με τον σίδηρο και το μαγνήσιο αποτελούν τα βασικά οκταεδρικά κατιόντα στη δομή του παλυγκορσκίτη (Galán and Carretero, 1999, Garcia-Romero and Suarez, 2010).

Ο ιδανικός χημικός τύπος του παλυγκορσκίτη παρουσιάζει ενδιάμεσο δι- και τριοκταεδρικό χαρακτήρα. Αυτό σημαίνει ότι το 80% των οκταεδρικών θέσεων του καταλαμβάνεται από δισθενή ή τρισθενή κατιόντα ανάλογα τον τύπο. Ο ιδανικός χημικός τύπος, ως προς τη μισή κυψελίδα, σύμφωνα με τον Bradley (1940) είναι Si₈O₂₀(Al₂Mg₂□)(OH)₂(OH₂)₄(H₂O)₄. Ωστόσο τα τελευταία είκοσι χρόνια, μελέτες έχουν αποδείξει την ευρεία χημική σύσταση που μπορεί να παρουσιάζει ο παλυγκορσκίτης (Garcia-Romero & Suarez, 2010). Ισόμορφες παραμείξεις μεταξύ των δύο ακραίων μελών, του παλυγκορσκίτη και του σεπιόλιθου έχουν αναφερθεί από τους Suarez & Garcia-Romero (2013).

Οι Suarez et al., (2007) μελέτησαν και ταξινόμησαν τους διάφορους τύπους παλυγκορσκίτη σε τρεις βασικές ομάδες. Ο τύπος Α αφορά τους παλυγκορσκίτες που πλησιάζουν τη χημική σύσταση που προτείνει ο Bradley (1940). Τα ποσοστά Al και Mg είναι παρόμοια με ελάχιστες έως καθόλου υποκαταστάσεις. Ο τύπος B αφορά τους κοινότυπους παλυγκορσκίτες, οι οποίοι εμφανίζουν μεγαλύτερα ποσοστά Mg στις οκταεδρικές θέσεις αντί για Al και ο αριθμός των οκταεδρικών κατιόντων για τη μισή κυψελίδα είναι 4. Αν και το Al μπορεί μερικώς να αντικαθίσταται και από τρισθενή Fe³⁺, ο τύπος B παρουσιάζει διοκταεδρικό χαρακτήρα. Ο τύπος Γ αφορά τους μαγνησιούχους παλυγκορσκίτες οι οποίοι έχουν τριοκταεδρικό χαρακτήρα και ο αριθμός των οκταεδρικών κατιόντων ξεπερνάει τα 4. Σε συνέχεια της παραπάνω ταξινόμησης, οι Garcia-Romero & Suarez (2010) πρόσθεσαν έναν ακόμη, τέταρτο τύπο, για τον οποίο η αναλογία Al/Mg είναι >1, ο αριθμός των οκταεδρικών κατιόντων είναι <4, τα κατιόντα μαγνησίου <2, το άθροισμα (Al+Fe³⁺) είναι >Mg και οι παλυγκορσκίτες χαρακτηρίζονται ως αργιλούχοι.

Η μορφολογική εξέταση των πλούσιων σε σμεκτίτη δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι, παρουσιάζεται στην εικόνα 68. Σύμφωνα με τις ορυκτολογικές αναλύσεις των αργιλικών κλασμάτων το δείγμα P4 αποτελείται από 35% κ.β. σμεκτίτη και 37% κ.β. παλυγκορσκίτη (φωτό 68 α,β), το δείγμα P20 αποτελείται από 48% κ.β. σμεκτίτη και 52% κ.β. παλυγκορσκίτη (φωτό 68 γ,δ) και το δείγμα P24 από 47% κ.β. σμεκτίτη (φώτο 68 ε, στ). Στις εικόνες (68α) και (68β) από το δείγμα P4, παρατηρείται πως στην πρώτη εικόνα ο σμεκτίτης εμφανίζεται με τη μορφή "cornflake" (Keller et al., 1986, Zhao et al., 2021), η οποία χαρακτηρίζεται από επίπεδα φύλλα σμεκτίτη με σχεδόν τυχαίο προσανατολισμό και μη ταξινομημένη διάταξη. Ο συγκεκριμένος τύπος μορφολογίας συνδέεται με διαδικασίες μεταφοράς και απόθεσης κλαστικών σμεκτιτών (Ehrmann et al., 2005, Fesharaki et al., 2007) οι οποίοι διατηρούν το εξαγωνικό τους σχήμα.

Παρατηρώντας λεπτομερώς τις παρακάτω εικόνες, διακρίνεται πως στο εσωτερικό της δομής των φυλλαρίων σμεκτίτη αναπτύσσονται δοκίδες, οι οποίες παραπέμπουν στη κρυσταλλική δομή του παλυγκορσκίτη. Παρατηρείται λοιπόν, πως ενώ ο σμεκτίτης διατηρεί το αρχικό σχήμα των κρυστάλλων του, στο εσωτερικό του έχει μετατραπεί, σε ορισμένες περιπτώσεις σχεδόν εξολοκλήρου, σε παλυγκορσκίτη. Στην εικόνα (68 β), οι κρύσταλλοι σμεκτίτη εμφανίζονται με τη τυπική φυλλώδη μορφή τους, ωστόσο σε σημεία μπορεί να διακριθεί η ανάπτυξη δοκίδων (όπως σημειώνονται με τα βέλη) παλυγκορσκίτη, αν και η παρατήρηση είναι δύσκολη καθώς οι δοκίδες είναι ιδιαίτερα συνεκτικές μεταξύ τους και παράλληλες με τη φυλλώδη δομή του σμεκτίτη. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται στην εικόνα (68 γ), που προέρχεται από το μικτό δείγμα P20, όπου ξεχωρίζει η εξαγωνική ανάπτυξη των φυλλαρίων σμεκτίτη επί των οποίων παρατηρείται η ανάπτυξη δοκίδων παλυγκορσκίτη.







Εικόνα 68 Μικροφωτογραφίες από δείγματα πλούσια σε σμεκτίτη, πλούσια σε παλυγκορσκίτη και μικτά, της θέσης/ορυχείο Πευκάκι.

Η εικόνα (68 δ) είναι από το δείγμα P11 το οποίο σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση αποτελείται από παλυγκορσκίτη και χαλαζία. Παρατηρείται ωστόσο η ανάπτυξη κρυστάλλων όχι τυχαία στο χώρο αλλά σε δομές που υποδεικνύουν τη προγενέστερη παρουσία σμεκτίτη που μετατράπηκε σε παλυγκορσκίτη. Είναι ευδιάκριτο πως ακόμα και αν ο κρύσταλλος έχει μετατραπεί πλήρως σε παλυγκορσκίτη, διατηρεί το αρχικό εξαγωνικό σχήμα του προγενέστερου φύλλου σμεκτίτη. Αυτό αποτελεί ισχυρή ένδειξη για τον ισχυρισμό της προέλευσης του παλυγκορσκίτη από τη μετατροπή του σμεκτίτη.

Τέλος, οι εικόνες (68 ε) και (68 στ) αφορούν το δείγμα P24 το οποίο αποτελείται από σμεκτίτη και χαλαζία. Στην εικόνα (ε) οι σμεκτίτες εμφανίζονται ως κλαστικά τεμαχίδια, που υποδηλώνει την προέλευσή τους από ιζηματογενείς διαδικασίες όπως η μεταφορά και απόθεση.

Στην εικόνα (69) παρουσιάζονται οι μικροφωτογραφίες από τα δείγματα της θέσης Χαραμή. Τα δείγματα Har5 και Har12, σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση, χαρακτηρίζονται ως μικτά δείγματα με ορυκτολογική σύσταση: σμεκτίτης 10% κ.β., παλυγκορσκίτης 26% κ.β., σερπεντίνης 14% κ.β. και σμεκτίτης 48% κ.β., παλυγκορσκίτης 47% κ.β., αντίστοιχα. Στις εικόνες (69 α) (δείγμα Har 5) και (69 β) (δείγμα 12) παρατηρείται, όπως και στη θέση Πευκάκι, η φυλλώδης μορφολογία του σμεκτίτη, αλλά και η κατά τόπους ανάπτυξη δοκίδων παλυγκορσκίτη στο εσωτερικό του σμεκτίτη όπως υποδεικνύουν τα βέλη. Επίσης, στο δείγμα Har12 φαίνεται η ανάπτυξη δοκίδων παλυγκορσκίτη σε συγκεντρικές μάζες.

Το δείγμα στις εικόνες (69 γ και δ) αφορά το δείγμα Har8, το οποίο αποτελείται από 94% κ.β. παλυγκορσκίτη. Εμφανής διαφορά με τις εικόνες από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι, αποτελεί το γεγονός ότι στη συγκεκριμένη θέση οι δοκίδες του παλυγκορσκίτη είναι πιο επιμήκεις και εμφανίζουν λεπτή διατομή. Η εικόνα (69 δ) δείχνει την οπισθοσκεδαζόμενη εικόνα του ίδιου δείγματος, όπου είναι περισσότερο εμφανείς οι λεπτές και επιμήκεις δοκίδες του παλυγκορσκίτη και πως αυτές αναπτύσσονται σε ακανόνιστες συγκεντρικές μάζες.

Αν και στο συγκεκριμένο δείγμα η ορυκτολογική ανάλυση δείχνει ότι πρόκειται σχεδόν εξολοκλήρου για ένα δείγμα πλούσιο σε παλυγκορσκίτη, από την εικόνα (63 γ) φαίνεται πως η ανάπτυξη των δοκίδων προήλθε από ένα προγενέστερο φύλλο σμεκτίτη όπως υποδεικνύουν και οι διακεκομμένες γραμμές. Τέλος, στην εικόνα (69 ε) προβάλλεται το δείγμα Har 19 το οποίο ορυκτολογικά αποτελείται από 67% σμεκτίτη και 5% σερπεντίνη. Φαίνονται χαρακτηριστικά τα φύλλα σμεκτίτη, ωστόσο σε σημεία εντοπίζονται καταπονημένα.







(δ)



Εικόνα 69 Μικροφωτογραφίες από δείγματα πλούσια σε σμεκτίτη, πλούσια σε παλυγκορσκίτη και μικτά της θέσης/ορυχείο Χαραμή

Στη συνέχεια ακολουθούν οι φωτογραφίες SEM των δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί. Στην εικόνα (70 α) προβάλλεται φωτογραφία από το δείγμα Pil-1 το οποίο ορυκτολογικά αποτελείται από 75% κ.β. παλυγκορσκίτη και 10% κ.β. σερπεντίνη. Στην εικόνα αυτή συνυπάρχουν ένα φύλλο σμεκτίτη (αριστερά), το οποίο διατηρεί σε μικρό βαθμό την αρχική εξαγωνική του μορφή το οποίο έχει μετατραπεί εξολοκλήρου σε παλυγκορσκίτη, ενώ δεξιά παρατηρείται ένα φύλλο σμεκτίτη στην αρχική του κατάσταση.









Εικόνα 70 Μικροφωτογραφίες από δείγματα πλούσια σε σμεκτίτη, πλούσια σε παλυγκορσκίτη και μικτά της θέσης/ορυχείο Πυλωροί.

Στην εικόνα (70 β) (δείγμα Pil 3 με 20% κ.β. σμεκτίτη, 39% κ.β. παλυγκορσκίτη και 26% κ.β. χαλαζία) παρατηρούνται, όπως και στο δείγμα Pil-1 (70 α), τα αρχικά φύλλα σμεκτίτη να έχουν μετατραπεί πλήρως σε παλυγκορσκίτη. Επίσης, είναι χαρακτηριστική η πυκνή τυχαία διάταξη των δοκίδων παλυγκορσκίτη στο χώρο (γ).

Το δείγμα Pil5 (70 δ) που αποτελείται από 64% κ.β. σμεκτίτη και 6% κ.β. παλυγκορσκίτη, παρουσιάζει τη φυλλώδη ανάπτυξη ενώ διακρίνεται η ανάπτυξη δοκίδων παλυγκορσκίτη κατά μήκος των φύλλων του σμεκτίτη όπως σημειώνεται με το βέλος. Αντίστοιχες εικόνες παρουσιάζει το μικτό δείγμα Pil 7 (70 στ) με σύσταση 28% κ.β. σμεκτίτη και 15% κ.β. παλυγκορσκίτη.

Τέλος, στις εικόνες (70) (ζ έως ι) παρουσιάζεται το δείγμα Pil πράσινο το οποίο αποτελείται από 78% κ.β. σμεκτίτη και 10% κ.β. παλυγκορσκίτη. Στην εικόνα (64 ζ) παρατηρούνται φύλλα σμεκτίτη με τυπική δαντελωτή υφή. Σε μεγέθυνση (X100) στη φωτό (η), αναδεικνύεται η ανάπτυξη δοκίδων παλυγκορσκίτη στις εξωτερικές επιφάνειες των φυλλαρίων του σμεκτίτη. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και στις εικόνες (70 θ,ι) όπου φύλλα σμεκτίτη αναπτύσσουν τόσο περιμετρικά, όσο και στο εσωτερικό τους, κρυστάλλους/δοκίδες παλυγκορσκίτη. Ιδιαίτερα στην εικόνα 70 (ι) είναι εμφανής η αρχή δημιουργίας των κρυστάλλων παλυγκορσκίτη από την περιφέρεια του φύλλου σμεκτίτη.

Σε κανένα από τα τρία λατομεία δεν ήταν δυνατό να μετρηθεί το μήκος και το πάχος των δοκίδων του παλυγκορσκίτη. Ήταν εμφανές, πως στις μεγαλύτερες μεγεθύνσεις (X100.000) η κάθε δοκίδα αποτελούνταν από πολλές μικρότερες. Αυτό καθιστούσε αδύνατό τον προσδιορισμό των διαστάσεων τους με τη συγκεκριμένη μέθοδο.

Η μορφολογία "cornflake", η οποία εντοπίζεται στους σμεκτίτες και των τριών λατομείων υποδεικνύει ότι έχουν υποστεί ήπια μεταφορά πριν τη τελική τους απόθεση, το οποίο ευνοεί την κλαστική τους προέλευση (Ehrmann et al., 2005, Fesharaki et al., 2007). Η ορυκτολογική (παρουσία πυρόξενων, ολιβίνη, σερπεντίνη) και χημική σύσταση (υψηλές τιμές μαγνησίου, σιδήρου, χρωμίου, νικελίου, κοβαλτίου) των εξεταζόμενων ιζημάτων, αλλά και η χημική σύσταση του περιεχόμενου σμεκτίτη μαζί με τη μορφολογική του αξιολόγηση, υποδεικνύουν την προέλευση του από τα περιβάλλοντα υπερβασικά πετρώματα του Βούρινου. Τα υπερβασικά πετρώματα διαβρώθηκαν και αποσαθρώθηκαν επιτόπου ευνοώντας το σχηματισμό του σμεκτίτη ο οποίος ακολούθως μεταφέρθηκε και αποτέθηκε μαζί με τα υπόλοιπα κλαστικά συστατικά στις λεκάνες των εξεταζόμενων θέσεων/ορυχείων. Κλαστικοί σμεκτίτες με προέλευση από υπερβασικά μητρικά πετρώματα έχουν καταγραφεί και σε άλλες χώρες όπως η Τουρκία, το Μαρόκο και η Κίνα (Özkan and Ross, 1979, Badraoui et al, 1992, Zhao et al., 2021).

Η ανάπτυξη δοκίδων παλυγκορσκίτη από τα όρια των φύλλων σμεκτίτη προς το κέντρο είναι σαφής ένδειξη της σταδιακής μετατροπής των φύλλων σμεκτίτη σε παλυγκορσκίτη. Ανάλογη συμπεριφορά μεταξύ των δύο ορυκτών έχουν παρατηρήσει, με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, οι Hillier and Pharande (2008) και Zaaboub et al. (2005). Σε αντίστοιχα συμπεράσματα έχουν καταλήξει και άλλοι συγγραφείς ως προς τη προέλευση του παλυγκορσκίτη από τη μετατροπή άλλων προγενέστερων αργιλικών υλικών (Singer 1979, Weaver 1984, Velde 1985, Birsoy 2002, Akbulut and Kadir 2003, Garcia-Romero et al., 2007). Αντίθετα, υπάρχουν δημοσιευμένες εργασίες που υποστηρίζουν το αντίστροφο, δηλαδή τη μετατροπή του παλυγκορσκίτη σε σμεκτίτη (Owliaie et al., 2006), ενώ άλλοι συγγραφείς υποστηρίζουν πως η μετατροπή του σμεκτίτη σε παλυγκορσκίτη με αντιδράσεις στερεών διαλυμάτων είναι αδύνατη εξαιτίας των δομικών διαφορών μεταξύ των δύο ορυκτών (Singer 1979, Daoudi 2004).

Συνολικά από τα τρία λατομεία αναλύθηκαν 13 δείγματα (4 Πευκάκι, 5 Πυλωροί και 4 Χαραμή) και πραγματοποιήθηκαν 201 αναλύσεις. Από αυτές οι 42 αντιπροσωπευτικές επιλέχθηκαν για το προσδιορισμό του χημικού τύπου του παλυγκορσκίτη και οι 33 για το χημικό τύπο του σμεκτίτη.

Με τη χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας FE SEM έγινε προσπάθεια να προσδιοριστεί η χημική σύσταση των σμεκτικών στα εξεταζόμενα δείγματα και από αυτή να υπολογιστεί η χημική τους σύσταση.

$4.5.1.\Sigma MEKTITH\Sigma$

Στο Πίνακα 43 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές από τη σημειακή ανάλυση με τη μέθοδο EDS των 33 επιλεγμένων αντιπροσωπευτικών αναλύσεων από πλούσια σε σμεκτίτη δείγματα από τρεις περιοχές δειγματοληψίας.

Πίνακας 43 Χημική ανάλυση (% κ.β.) σμεκτιτών, από τις μέσες τιμές των επιλεγμένων αντιπροσωπευτικών αναλύσεων.				
	ΠΕΥΚΑΚΙ	ХАРАМН	ΠΥΛΩΡΟΙ	
SiO ₂	49,98	48,10	50,61	
TiO ₂	bdl	1,61	0,52	
Al ₂ O ₃	9,19	3,07	13,10	
FeO	7,24	11,09	8,36	
MnO	bdl	bdl	bdl	
MgO	8,83	12,29	5,02	
CaO	1,67	bdl	bdl	
Na ₂ O	1,42	3,59	bdl	
K ₂ O	0,52	bdl	0,67	
Σύνολο	78,85	79,75	78,28	
	Τετραε	δρική θέση		
Si	3,960	3,972	3,981	
Al ^{IV}	0,040	0,027	0,019	
Σύνολο	4,000	4,000	4,000	
	Οκταε	δρική θέση		
Al ^{VI}	0,817	0,251	1,195	
Ti		0,074	0,023	
Fe ³⁺	Μετρήθηκε ως συνολικός Fe ²⁺			
Fe ²⁺	0,481	0,770	0,550	
Mn	-	-	-	
Mg	1,044	1,508	0,588	
Σύνολο	2,341	2,603	2,356	
Ενδοστοιβαδική θέση				
Ca	0,142	-	-	
Na	0,220	0,425	-	
K	0,036	-	0,067	
Σύνολο	0,399	0,425	0,067	
bdl: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας				

Όσον αφορά το οξείδιο του SiO₂ για τον σμεκτίτη δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφορές μεταξύ των τριών θέσεων/ορυχείων. Στη θέση Πευκάκι η μέση τιμή του SiO₂ είναι 49,98% κ.β. ενώ οι τιμές του κυμαίνονται από την 47,28 έως 51,02 % κ.β. Στη θέση Χαραμή η μέση τιμή του SiO₂ είναι 48,10% κ.β. ενώ οι τιμές του κυμαίνονται μεταξύ 45,08 και 49,46% κ.β. Αντίστοιχα η μέση τιμή του SiO₂ στη θέση Πυλωροί είναι 50,61 % κ.β., ενώ οι τιμές του κυμαίνονται μεταξύ 50,28 και 50,87% κ.β. Όσον αφορά το οξείδιο του Al₂O₃, σε αντίθεση με το SiO₂, παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ των τριών θέσεων δειγματοληψίας.

Οι σμεκτίτες στη θέση Πυλωροί χαρακτηρίζονται από αυξημένες τιμές Al₂O₃ με τη μέση τιμή Al₂O₃ να είναι 13,10% κ.β., την ελάχιστη 12,72 και τη μέγιστη 13,79% κ.β. Αντίστοιχα, η μέση τιμή Al₂O₃ για τη θέση Πευκάκι είναι 9,19% κ.β., με ελάχιστη 7,76 και μέγιστη 11,42% κ.β., ενώ η μέση τιμή Al₂O₃ για το Χαραμή είναι 3,07% κ.β., η ελάχιστη 1,6 και η μέγιστη 4,3% κ.β.

Ο σίδηρος, εκφρασμένος ως ολικός FeO, παρουσιάζει μεταβολές, όχι ιδιαίτερα σημαντικές. Η υψηλότερη μέση τιμή FeO παρουσιάζεται στη θέση Χαραμή με τιμή 11,09% κ.β. ενώ οι τιμές του κυμαίνονται από 7,91 έως 18,04 % κ.β. Στην συνέχεια ακολουθεί η θέση Πυλωροί με μέση τιμή FeO 8,36% κ.β. και με τιμές που κυμαίνονται από 7,96 % έως 8,84 % κ.β., Η χαμηλότερη περιεκτικότητα FeO μετρήθηκε στη θέση Πευκάκι με μέση τιμή 7,24% κ.β. και τιμές από 6,08 έως 10,11 % κ.β. Παρόμοια συμπεριφορά με το σίδηρο παρουσιάζει και το MgO, καθώς εμφανίζει σημαντικές διαφορές μεταξύ των θέσεων/λατομείων. Η υψηλότερη μέση τιμή MgO μετρήθηκε στη θέση Χαραμή με μέση περιεκτικότητα 12,29% κ.β., με τιμές από 7,61 έως 15,67% κ.β., ακολουθεί το Πευκάκι με μέση τιμή 8,83% κ.β., ελάχιστη 7,99 και μέγιστη 9,93% κ.β. Τη χαμηλότερη τιμή εμφανίζει η θέση/ορυχείο Πυλωροί με μέση τιμές του κυμαίνονται από 4,83 % έως 5,15 % κ.β.

Όσον αφορά τα υπόλοιπα οξείδια εντοπίζονται σε μικρότερα ποσοστά. Συγκεκριμένα το οξείδιο του TiO₂ εντοπίζεται στη θέση Χαραμή με τη μέγιστη μέση τιμή μεταξύ των θέσεων, 1,61% κ.β. και τιμές που κυμαίνονται από 0,55% έως 2,79 % κ.β. Στη θέση Πυλωροί η μέση τιμή του TiO₂ μετρήθηκε 0,52% κ.β. με τιμές που κυμαίνονται από 0,33% έως 0,75% κ.β. Στη θέση Πευκάκι δεν μετρήθηκε TiO₂.

Το οξείδιο του ασβεστίου παρατηρείται μόνο στους σμεκτίτες από το Πευκάκι με μέση τιμή CaO 1,67% κ.β., ελάχιστη τιμή1,09% και μέγιστη τιμή 3,27% κ.β. Όσον αφορά το MnO αυτό δεν μετρήθηκε σε καμία από τις τρεις θέσεις/ορυχεία. Αναφορικά με τα αλκάλια, το οξείδιο του Na₂O εντοπίζεται στους σμεκτίτες των θέσεων Πευκάκι και Χαραμή. Η θέση Χαραμή παρουσιάζει τη μέγιστη μέση τιμή σε Na₂O 3,59% κ.β. ενώ οι τιμές κυμαίνονται από 1,42% έως 5,45% κ.β. Αντίστοιχα η μέση τιμή για τη θέση Πευκάκι είναι 1,42% κ.β. ενώ παρουσιάζει ελάχιστη τιμή 0,83% κ.β. και μέγιστη 2,64% κ.β. Σύμφωνα με τον Καψιώτη (2008), οι κλινοπυρόξενοι του Βούρινου περιέχουν υψηλά ποσοστά σε νάτριο, γεγονός που δικαιολογεί τα υψηλά ποσοστά Na₂O στη θέση/ορυχείο Χαραμή.

Τέλος το K₂O εντοπίζεται στους σμεκτίτες των θέσεων Πευκάκι και Πυλωροί χωρίς ιδιαίτερες διαφορές μεταξύ τους. Συγκεκριμένα η θέση Πυλωροί παρουσιάζει τη μέγιστη μέση τιμή για το K₂O 0,67% κ.β. και τιμές που κυμαίνονται από 0,6% έως 0,73 % κ.β. Τέλος η μέση τιμή K₂O για τη θέση Πευκάκι είναι 0,52% κ.β. ενώ παρουσιάζει ελάχιστη τιμή 0,31% και μέγιστη τιμή 0,77% κ.β.

ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ ΣΜΕΚΤΙΤΗ

Στους σμεκτίτες, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η τετραεδρική θέση συμπληρώνεται από τέσσερα κατιόντα. Το μεγαλύτερο μέρος καταλαμβάνεται από κατιόντα πυριτίου. Όταν τα κατιόντα πυριτίου δεν επαρκούν να πληρώσουν τις τετραεδρικές θέσεις τότε συνεισφέρει σε μικρό ποσοστό το αργίλιο.

Στη θέση Πευκάκι, η μέση τιμή για το πυρίτιο στη τετραεδρική θέση είναι 3,96±0,03 κατιόντα με ελάχιστη 3,9 και μέγιστη 3,989 κατιόντα και με ενδιάμεση τιμή 3,976 κατιόντα ενώ η μέση τιμή για το αργίλιο 0,04± 0,03 κατιόντα, με ελάχιστη τιμή 0,011 και μέγιστη τιμή 0,1 κατιόντα και ενδιάμεση τιμή 0,024 κατιόντα.

Στη θέση Πυλωροί, οι τιμές κατιόντων πυριτίου κυμαίνονται από 3,966 έως 3,988 κατιόντα με μέση τιμή 3,981±0,007 και ενδιάμεση τιμή 3,982 κατιόντα ενώ οι τιμές του αργιλίου κυμαίνονται από 0,012 έως 0,034 κατιόντα, με μέση τιμή 0,019±0,007 και ενδιάμεση τιμή 0,018 κατιόντα.

Αντίστοιχα στη θέση Χαραμή, οι τιμές των κατιόντων πυριτίου κυμαίνονται από 3,931 έως 3,996 κατιόντα με μέση τιμή 3,972±0,02 και ενδιάμεση τιμή 3,972 κατιόντα. Ενώ τα κατιόντα αργιλίου κυμαίνονται από 0 έως 0,069, με μέση τιμή 0,027±0,021 και ενδιάμεση τιμή 0,022 κατιόντα.

Η οκταεδρική θέση στους σμεκτίτες, στη θέση Πευκάκι, πληρώνεται από κατιόντα που οι τιμές τους κυμαίνονται μεταξύ 1,975 έως 2,875, με μέση τιμή 2,341±0,264 και ενδιάμεση τιμή 2,3 κατιόντα. Στη θέση Πυλωροί, οι τιμές κυμαίνονται από 2,245 έως 2,486 κατιόντα με μέση τιμή 2,356±0,081 και ενδιάμεση

τιμή 2,311 κατιόντα. Τέλος, η οκταεδρική θέση, στη θέση Χαραμή, συμπληρώνεται από κατιόντα με τιμές από 1,524 έως 3,784, με μέση τιμή 2,603±0,67 και ενδιάμεση τιμή 2,604 κατιόντα.

Στις οκταεδρικές θέσεις, στο Πευκάκι συμμετέχουν τα κατιόντα του υπολειπόμενου αργιλίου από τη τετραεδρική θέση, του σιδήρου και του μαγνησίου.

Συγκεκριμένα τα κατιόντα του αργιλίου της οκταεδρικής θέσης κυμαίνονται μεταξύ 0,654 έως 0,99 κατιόντα, με μέση τιμή 0,817±0,03 και ενδιάμεση τιμή 3,976 κατιόντα. Ομοίως ο σίδηρος εμφανίζει τιμές από 0,395 έως 0,697 κατιόντα με μέση τιμή 0,481±0,084 και ενδιάμεση τιμή 0,468 κατιόντα. Ενώ το μαγνήσιο βρίσκεται μεταξύ των τιμών 0,926 έως 1,170 κατιόντα, παρουσιάζει μέση τιμή 1,044±0,079 και ενδιάμεση τιμή 1,028 κατιόντα.

Οι σμεκτίτες στη θέση Πυλωροί, πληρώνουν τις οκταεδρικές θέσεις τους με το υπολειπόμενο αργίλιο από τη τετραεδρική θέση, με τιτάνιο, σίδηρο και μαγνήσιο. Πιο συγκεκριμένα οι τιμές του αργιλίου στην οκταεδρική θέση κυμαίνονται από 1,154 έως 1,254 κατιόντα, με μέση τιμή 1,195±0,033 κατιόντα και ενδιάμεση τιμή 1,186. Οι τιμές του τιτανίου βρίσκονται μεταξύ 0 και 0,045 κατιόντα, με μέση τιμή 0,023±0,016 κατιόντα και ενδιάμεση τιμή 0,026 κατιόντα. Όσον αφορά το σίδηρο οι τιμές κυμαίνονται από 0,525 έως 0,583 κατιόντα με μέση τιμή 0,550±0,02 και ενδιάμεση τιμή 0,548 κατιόντα. Τέλος τα κατιόντα για το μαγνήσιο μετρήθηκαν από 0,566 έως 0,605, με μέση τιμή 0,588±0,012 και ενδιάμεση τιμή 0,586 κατιόντα.

Αντίστοιχα η οκταεδρική θέση των σμεκτιτών από τη θέση Χαραμή πληρώνεται εκτός από το υπολειμματικό αργίλιο της τετραεδρικής θέσης από τιτάνιο, σίδηρο και μαγνήσιο. Πιο αναλυτικά το αργίλιο της οκταεδρικής θέσης κυμαίνεται από 0 έως 0,386 κατιόντα, με μέση τιμή 0,251±0,109 και ενδιάμεση τιμή 0,284. Το τιτάνιο μετρήθηκε από 0 έως 0,176 κατιόντα, με μέση τιμή 0,074±0,065 και ενδιάμεση τιμή 0,053 κατιόντα. Στη συνέχεια οι τιμές του σιδήρου βρέθηκαν από 0,535 έως 1,316 κατιόντα, με μέση τιμή 0,770±0,229 και ενδιάμεση τιμή 0,693 κατιόντα. Τέλος οι τιμές για το μαγνήσιο είναι από 0,990 έως 1,906 κατιόντα, με μέση τιμή 1,508±0,267 και ενδιάμεση τιμή 1,574 κατιόντα.

Η ενδοστοιβαδική θέση είναι εκείνη που ανταλλάσσει ευκολότερα κατιόντα με σκοπό τη εξισορρόπηση του θετικά ή αρνητικά φορτισμένου ορυκτού κατά το σχηματισμό του ειδικά όταν χρειάζεται αργίλιο να συμπληρώσει τη τετραεδρική θέση. Στην ενδοστοιβαδική θέση του σμεκτίτη, καθώς πρόκειται για ένα αργιλοπυριτικό φυλλώδες ορυκτό εντοπίζονται τα κατιόντα ασβεστίου, καλίου και νατρίου.

Η μέση τιμή των κατιόντων της ενδοστοιβαδικής θέσης για το Πευκάκι είναι 0,399±0,208 κατιόντα, με τιμές που κυμαίνονται από 0,220 έως 0,767 και ενδιάμεση τιμή 0,318 κατιόντα. Για τη θέση Πυλωροί οι αντίστοιχες τιμές κυμαίνονται από 0,06 έως 0,074 κατιόντα, παρουσιάζει μέση τιμή 0,067±0,004 και ενδιάμεση τιμή 0,067 κατιόντα. Τέλος στη θέση Χαραμή οι τιμές των κατιόντων της ενδοστοιβαδικής θέσης κυμαίνονται από 0 έως 0,886 κατιόντα, με μέση τιμή 0,425±0,320 και ενδιάμεση τιμή 0,535 κατιόντα.

Συγκεκριμένα, στη θέση Πευκάκι η ενδοστοιβαδική θέση συμπληρώνεται με ασβέστιο, νάτριο και κάλιο. Οι τιμές των κατιόντων ασβεστίου κυμαίνονται από 0,092 έως 0,281 κατιόντα, με μέση τιμή 0,142±0,067 και ενδιάμεση τιμή 0,116 κατιόντα. Τα κατιόντα νατρίου υπολογίστηκαν από 0,128 έως 0,410, με μέση τιμή 0,220±0,113 και ενδιάμεση τιμή 0,159. Τέλος το κάλιο κυμαίνεται από 0 έως 0,076 κατιόντα, με μέση τιμή 0,036±0,028 και ενδιάμεση τιμή 0,042 κατιόντα.

Στη θέση Πυλωροί, η ενδοστοιβαδική θέση καταλαμβάνεται μόνο από κάλιο με τιμές από 0,06 έως 0,074 κατιόντα, με μέση τιμή 0,067±0,004 και ενδιάμεση τιμή 0,067 κατιόντα.

Ομοίως στη θέση Χαραμή, στην ενδοστοιβαδική θέση εντοπίζεται μόνο το νάτριο με τιμές από 0 έως 0,886 κατιόντα, μέση τιμή 0,425± 0,320 κατιόντα και ενδιάμεση τιμή 0,535 κατιόντα.

Ο αντιπροσωπευτικός χημικός τύπος της μέσης σύστασης των σμεκτιτών από τα τρία λατομεία εκφράζεται ως εξής (σύμφωνα με Önal, 2006):

Παρατηρώντας τη διακύμανση των κατιόντων στον αντιπροσωπευτικό χημικό τύπο του σμεκτίτη στη τετραεδρική και στην οκταεδρική θέση προκύπτει πως είναι πιθανή η παρουσία πάνω από έναν τύπο σμεκτίτη στις τρεις θέσεις/ορυχεία.

4.5.2. ΠΑΛΥΓΚΟΡΣΚΙΤΗΣ

Στο Πίνακα 44 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές από τη σημειακή ανάλυση με τη μέθοδο EDS των 42 επιλεγμένων αντιπροσωπευτικών αναλύσεων από πλούσια σε παλυγκορσκίτη δείγματα από τις τρεις περιοχές δειγματοληψίας.

Από τα αποτελέσματα των σημειακών χημικών αναλύσεων φαίνεται πως το SiO₂ δεν παρουσιάζει διαφορές μεταξύ των τριών θέσεων/ορυχείων. Η μέγιστη μέση τιμή SiO₂ εντοπίζεται στη θέση/ορυχείο Πευκάκι με τιμή 53,91 % κ.β. με τις τιμές του να κυμαίνονται από 53,66 έως 54,49 % κ.β. Δεύτερη υψηλότερη τιμή σε SiO₂ εμφανίζει η θέση/ορυχείο Χαραμή με τιμή 52,28 % κ.β. ενώ οι τιμές κυμαίνονται από 50,47 έως 54,02% κ.β. και τέλος στη θέση/ορυχείο Πυλωροί το SiO₂ έχει μέση τιμή 51,69 % κ.β. με τιμές από 51,21 έως 52,82% κ.β. Το TiO₂ δεν εντοπίστηκε σε καμία από τις τρείς θέσεις/ορυχεία. Το τιτάνιο σε αλκαλικές συνθήκες (τιμή pH> 8) καθιζάνει με τη μορφή οξειδίου του τιτανίου (Brookins

Όσον αφορά το αργίλιο παρουσιάζει μέγιστη μέση τιμή στη θέση/ορυχείο Πευκάκι με 4,33% κ.β. μεταξύ των τιμών 3,44 έως 5,07 % κ.β. Στη συνέχεια στη θέση/ορυχείο Πυλωροί μετρήθηκε τιμή Al₂O₃ 3.33% κ.β. με ελάχιστη τιμή 1,81 και μέγιστη τιμή 5,79 % κ.β., ενώ στη θέση/ορυχείο Χαραμή η αντίστοιχη τιμή είναι 1,78% κ.β. με ελάχιστη τιμή 0,71 έως τη μέγιστη 3,63% κ.β.

Πίνακας 44 Χημική ανάλυση (% κ.β.) παλυγκορσκιτών, από τις μέσες τιμές επιλεγμένων αντιπροσωπευτικών αναλύσεων.					
	ПЕҮКАКІ	ХАРАМН	ΠΥΛΩΡΟΙ		
SiO ₂	53,91	52,28	51,69		
TiO ₂	bdl	Bdl	bdl		
Al ₂ O ₃	4,33	1,78	3,33		
FeO	5,45	3,56	1,98		
MnO	bdl	Bdl	bdl		
MgO	13,24	13,39	7,11		
CaO	1,04	3,43	5,1		
Na ₂ O	1,80	4,91	9,52		
K ₂ O	bdl	0,50	0,63		
Σύνολο	79,77	79,85	79,36		
Τετραεδρική θέση					
Si	7,989	7,932	7,967		
Al IV	0,011	0,068	0,033		
Σύνολο	8,000	8,000	8,000		
Οκταεδρική θέση					
Al VI	0,745	0,250	0,570		

Ti	-	-	-	
Fe ³⁺	-	-	-	
Fe ²⁺	0,676	0,450	0,254	
Mn	-	-	-	
Mg	2,924	3,022	1,633	
Σύνολο	4,344	3,721	2,370	
Ενδοστοιβαδική θέση				
Ca	0,141	0,517	0,895	
Na	0,297	1,338	2,986	
K	-	0,004	-	
Σύνολο	0,438	1,859	3,880	
bdl: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας				

Η περιεκτικότητα του σιδήρου εκφράζεται ως ολικός FeO και παρουσιάζει μέγιστη μέση τιμή στη θέση Πευκάκι με 5,45 % κ.β. μεταξύ των τιμών 4,22 έως 7,58% κ.β. Στη θέση/ορυχείο Χαραμή μετρήθηκε η δεύτερη μεγαλύτερη μέση τιμή FeO με 3,56 % κ.β. με τις τιμές του να κυμαίνονται από 0,43 έως 6,89 % κ.β. Χαμηλότερη μέση τιμή σε FeO παρουσιάζει η θέση Πυλωροί με 1,98 % κ.β. και τιμές που κυμαίνονται από 1,01 έως 3,75 % κ.β. Στη συνέχεια το MgO με μέγιστη μέση τιμή 13,39% κ.β. εντοπίζεται στη θέση Χαραμή με τις τιμές του να κυμαίνονται από 6,72% έως 18,47 % κ.β. Στη θέση/ορυχείο Πευκάκι μετρήθηκε τιμή MgO με 13,24 % κ.β. μεταξύ των τιμών 12,5 έως 14,38 % κ.β. Αντίστοιχα το CaO παρουσιάζει μέγιστη μέση τιμή στη θέση/ορυχείο Πυλωροί με ποσοστό 5,1 % κ.β. και εύρος τιμών από 2,4 έως 6,29 % κ.β. Όσον αφορά το Na2O παρουσιάζει σημαντικές διαφορές μεταξύ των θέσεων/ορυχείων. Η υψηλότερη μέση τιμή μετρήθηκε στη θέση/ορυχείο Πυλωροί με 9,52 % κ.β. και τιμές που κυμαίνονται από 5,5 έως 12,07 % κ.β. Η δεύτερη υψηλότερη μέση τιμή εντοπίζεται στη θέση/ορυχείο Χαραμή με ποσοστό 4,91 % κ.β. και τιμές που κυμαίνονται από 1,44 έως 11,6 % κ.β. Το Na2O στη θέση Πευκάκι παρουσιάζει μέση τιμή 1,04 % κ.β. με τιμές από 0,71 και 1,63% κ.β. Τέλος, το K2O εντοπίζεται μόνο στις θέσεις/ορυχεία Χαραμή και Πευκάκι με τιμές 0,5 και 0,63% κ.β. αντίστοιχα.

Οι αυξημένες τιμές του Na₂O στη θέση Πυλωροί και στη θέση Χαραμή, οφείλονται όπως και στη περίπτωση του σμεκτίτη τόσο στη παρουσία των Μολασσικών ιζημάτων όσο και στη παρουσία κλινοπυροξένων με υψηλά ποσοστά Na, αντίστοιχα.

ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ ΠΑΛΥΓΚΟΡΣΚΙΤΗ

Παρόμοια κατανομή κατιόντων παρατηρείται στο παλυγκορσκίτη, ωστόσο αλλάζει ο αριθμός των συμμετεχόντων κατιόντων σε κάθε θέση. Η τετραεδρική θέση σε αυτή τη περίπτωση πληρώνεται από 8 κατιόντα. Το πυρίτιο είναι αυτό που καταλαμβάνει σε μέγιστο βαθμό τις τετραεδρικές θέσεις και σε μικρότερο ποσοστό το αργίλιο.

Οι τιμές των κατιόντων του πυριτίου στη τετραεδρική θέση για τη θέση/ορυχείο Πευκάκι κυμαίνονται από 7,982 έως 8 κατιόντα, με μέση τιμή 7,989±0,004 και ενδιάμεση τιμή 7,989 κατιόντα. Οι τιμές του πυριτίου για τη θέση/ορυχείο Πυλωροί κυμαίνονται από 7,905 έως 1,997 κατιόντα, με μέση τιμή 7,967±0,029 και ενδιάμεση τιμή 7,976 κατιόντα. Αντίστοιχα οι τιμές πυριτίου για τη θέση/ορυχείο Χαραμή μετρήθηκαν από 7,602 έως 7,998, με μέση τιμή 7,932±0,098 και ενδιάμεση τιμή 7,967 κατιόντα. Το αργίλιο στη τετραεδρική θέση υπολογίστηκε στη θέση/ορυχείο Πευκάκι με τιμές από 0,005 έως 0,018 κατιόντα, με μέση τιμή 0,011±0,004 και ενδιάμεση τιμή 0,011 κατιόντα. Οι αντίστοιχες τιμές για τη θέση/ορυχείο Πυλωροί είναι από 0,003 έως 0,095 κατιόντα, με μέση τιμή 0,033±0,029 και ενδιάμεση τιμή 0,024 κατιόντα. Ομοίως, το αργίλιο στη θέση/ορυχείο υπολογίστηκε με τιμές από 0,002 έως 0,398 κατιόντα, με μέση τιμή 0,068±0,098 και ενδιάμεση τιμή 0,033 κατιόντα.

Η οκταεδρική θέση, όπως και στο σμεκτίτη, συμπληρώνεται με τα ίδια κατιόντα με εξαίρεση τη προσθήκη του ασβεστίου. Η οκταεδρική θέση, στους παλυγκορσκίτες της θέσης Πευκάκι, συμπληρώνεται με μέση τιμή κατιόντων 4,4,485±0,496, με τιμές από 3,887 έως 5,210 και ενδιάμεση τιμή 4,341 κατιόντα. Οι τιμές για τη θέση Πυλωροί κυμαίνονται από 2,162 έως 4,723 κατιόντα, με μέση τιμή 3,301±0,729 και ενδιάμεση τιμή 3,283 κατιόντα. Τέλος οι αντίστοιχες τιμές για τη θέση Χαραμή είναι από 1,632 έως 6,853 κατιόντα, με μέση τιμή 4,238±1,415 και ενδιάμεση τιμή 4,242 κατιόντα.

Στη θέση/ορυχείο Πευκάκι, η οκταεδρική θέση πληρώνεται από το υπολειπόμενο αργίλιο της τετραεδρικής θέσης, από σίδηρο, από μαγνήσιο και ασβέστιο. Συγκεκριμένα το αργίλιο κυμαίνεται σε τιμές από 0,599 έως 0,864 κατιόντα, με μέση τιμή 0,745±0,099 και ενδιάμεση τιμή 0,712 κατιόντα. Ο σίδηρος μετρήθηκε σε τιμές από 0,522 έως 0,944 κατιόντα, με μέση τιμή 0,676±0,176 και ενδιάμεση τιμή 0,583 κατιόντα. Αντίστοιχα οι τιμές του μαγνησίου υπολογίστηκαν

από 2,766 έως 3,142 κατιόντα, με μέση τιμή 2,924±0,138 και ενδιάμεση τιμή 2,924 κατιόντα. Τέλος οι τιμές για το ασβέστιο βρέθηκαν από 0 έως 0,259 κατιόντα με μέση τιμή 0,141±0,082 και ενδιάμεση τιμή 0,122 κατιόντα.

Στη θέση/ορυχείο Πευκάκι, η οκταεδρική θέση πληρώνεται από κατιόντα αργιλίου, σιδήρου, μαγνησίου και ασβεστίου. Οι τιμές για το αργίλιο μετρήθηκαν μεταξύ 0,26 έως 1,02 κατιόντα με μέση τιμή 0,570±0,198 και ενδιάμεση τιμή 0,558 κατιόντα. Οι τιμές του σιδήρου κυμαίνονται από 0,131 έως 0,474 κατιόντα, με μέση τιμή 0,245±0,098 και ενδιάμεση τιμή 0,261 κατιόντα ενώ οι τιμές του μαγνησίου από 1,384 έως 2,181 κατιόντα, εμφανίζει μέση τιμή 1,633±0,249 και ενδιάμεση τιμή 1,591 κατιόντα. Τέλος το ασβέστιο υπολογίστηκε μεταξύ των τιμών 0,388 έως 1,048 καιιόντα, με μέση τιμή 0,844±0,184 και ενδιάμεση τιμή 0,872 κατιόντα.

Στη θέση/ορυχείο Χαραμή, η οκταεδρική θέση πληρώνεται από αργίλιο, σίδηρο, μαγνήσιο και ασβέστιο. Συγκεκριμένα το αργίλιο κυμαίνεται από 0,007 έως 0,568 κατιόντα, με μέση τιμή 0,250±0,115 και ενδιάμεση τιμή 0,248 κατιόντα. Ο σίδηρος βρέθηκε μεταξύ των τιμών 0,056 έως 0,878 κατιόντα, με μέση τιμή 0,450±0,245 και ενδιάμεση τιμή 0,487 κατιόντα. Ομοίως το μαγνήσιο παρουσιάζει τιμές από 1,569 έως 4,150 κατιόντα, με μέση τιμή 3,022±0,694 και ενδιάμεση τιμή 3,071 κατιόντα. Τέλος, τα κατιόντα ασβεστίου κυμαίνονται από 0 έως 1,258, με μέση τιμή 0,517±0,362 και ενδιάμεση τιμή 0,436 κατιόντα.

Όσον αφορά την ενδοστοιβαδική θέση στους παλυγκορσκίτες από τη θέση Πευκάκι, συμπληρώνεται με μέση τιμή κατιόντων 0,297±0,282, με ελάχιστη τιμή 0 και μέγιστη 0,615 κατιόντα και ενδιάμεση τιμή 0,451. Αντίστοιχα οι τιμές κατιόντων για τη θέση Πυλωροί, κυμαίνονται από 1,613 έως 3,757 κατιόντα, με μέση τιμή 2,860±0,620 και ενδιάμεση τιμή 2,929 κατιόντα. Τέλος οι αντίστοιχες τιμές για τη θέση Χαραμή, βρέθηκαν από 0 έως 3,620 κατιόντα με μέση τιμή 1,432±1,037 και ενδιάμεση τιμή 0,853 κατιόντα.

Στη θέση/ορυχείο Πευκάκι, η ενδοστοιβαδική θέση συμπληρώνεται μόνο από νάτριο με τιμές από 0 έως 0,615 κατιόντα, μέση τιμή 0,297±0,282 και ενδιάμεση τιμή 0,451 κατιόντα. Στη θέση Πυλωροί, η ενδοστοιβαδική θέση συμπληρώνεται από νάτριο και κάλιο. Οι τιμές κατιόντων του νατρίου κυμαίνονται από 1,613 έως 3,635 κατιόντα, με μέση τιμή 2,848±0,582 και ενδιάμεση τιμή 2,929 κατιόντα. Ομοίως οι τιμές για το κάλιο βρέθηκαν από 0 έως 0,121 κατιόντα, με μέση τιμή 0,012±0,038 και ενδιάμεση τιμή 0 κατιόντα. Τέλος οι αντίστοιχες τιμές για τη θέση Χαραμή, κυμαίνονται από 0 έως 3,525 κατιόντα νατρίου με μέση τιμή 1,338±0,019 και ενδιάμεση τιμή 0 κατιόντα. Η τιμές κατιόντων του καλίου βρέθηκαν από 0 έως 0,096 κατιόντα, με μέση τιμή 0,004±0,038 και ενδιάμεση τιμή 0 κατιόντα.

Ο αντιπροσωπευτικός μέσος χημικός τύπος της σύστασης των παλυγκορσκιτών από τις τρεις θέσεις/ορυχεία ορίζεται ως εξής (σύμφωνα με Suarez et al., 2018):

Όσον αφορά το διοκταεδρικό ή τριοκταεδρικό χαρακτήρα του παλυγκορσκίτη, αυτός παρουσιάζεται ως μικτός. Λαμβάνοντας υπόψιν των αριθμό κατιόντων στην οκταεδρική θέση του παλυγκορσκίτη, αυτά κυμαίνονται από τιμές 3 έως 5. Οι παλυγκορσκίτες από τη θέση Πευκάκι, εμφανίζουν αριθμό κατιόντων στην οκταεδρική θέση πάνω από 4,5. Στη θέση Πυλωροί η αντίστοιχη τιμή κυμαίνεται από 3 έως 3,5 κατιόντα, ενώ στη θέση Χαραμή τα οκταεδρικά κατιόντα κυμαίνονται μεταξύ 3 και 5. Σύμφωνα με τη ταξινόμηση των Suarez et al. (2007), παλυγκορσκίτες με αριθμό οκταεδρικών κατιόντων πάνω από 4, όπως στη θέση Πευκάκι, χαρακτηρίζονται ως τριοκταεδρικοί. Στη περίπτωση που τα κατιόντα στην οκταεδρική θέση είναι μέχρι 4 και αποτελούνται από σίδηρο και μαγνήσιο τότε χαρακτηρίζονται ως διοκταεδρικοί. Σε αυτή τη περίπτωση γίνεται αντιληπτό πως οι θέσεις Πυλωροί και Χαραμή αποτελούνται από παλυγκορσκίτες με μικτό χαρακτήρα (δι-τριοκταεδρικοί) (Bailey, 1980, Drits and Aleksandrova, 1966, Paquet et al., 1987). Σύμφωνα με τους Newman and Brown (1987) το άθροισμα των οκταεδρικών κατιόντων μεταξύ 3,76 και 4,64 δηλώνει το διοκταεδρικό χαρακτήρα του παλυγκορσκίτη.

Εκτός όμως από τα κατιόντα στην οκταεδρική θέση, τα οποία είναι καθοριστικά για το προσδιορισμό του χαρακτήρα του παλυγκορσκίτη, παρατηρούνται υψηλά ποσοστά αλκαλίων στην ενδοστοιβαδική θέση και ειδικότερα νάτριο. Συγκεκριμένα, η θέση/ορυχείο Πυλωροί είναι εκείνη που οι χημικές αναλύσεις του παλυγκορσκίτη παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές σε νάτριο, ενώ ακολουθεί η θέση/ορυχείο Χαραμή και τέλος η θέση/ορυχείο Πευκάκι. Οι υψηλές τιμές νατρίου όπως και η παρουσία δολομίτη, υποδηλώνουν έντονες εβαποριτικές συνθήκες οι οποίες ευνοούν το σχηματισμό του παλυγκορσκίτη. Συγγραφείς όπως ο Velde (1985) και οι Galán and Carretero (1999), υποστηρίζουν πως η παρουσία κατιόντων όπως το νάτριο, το κάλιο και το ασβέστιο προέρχονται από προσμίζεις άλλων κλαστικών ορυκτών και δεν αποτελούν ανταλλάξιμα κατιόντα. Η υπόθεση αυτή έρχεται σε αντίθεση με τους Newman and Brown (1987) σύμφωνα με τους οποίους οι δοκίδες του παλυγκορσκίτη έχουν ισχυρή ιοντοανταλλακτική ικανότητα της τάξεως 57-300 μeq g⁻¹.

Αν και οι τιμές του SiO2 δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των θέσεων/ορυχείων για τους σμεκτίτες και τους παλυγκορσκίτες, ωστόσο είναι ελαφρώς αυξημένες στον παλυγκορσκίτη. Τα οξείδια Al2O3 και FeO παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές στους σμεκτίτες, ενώ το MgO εμφανίζει υψηλότερες τιμές στους παλυγκορσκίτες. Αξίζει να αναφερθεί πως το ΤiO2 απουσιάζει από τους παλυγκορσκίτες και υπάρχει μόνο στους σμεκτίτες, δείχνοντας έμμεσα την κλαστική προέλευση του σμεκτίτη, καθώς το τιτάνιο είναι συστατικό του ηπειρωτικού φλοιού. Όσον αφορά το CaO, αυτό εντοπίζεται μόνο στους σμεκτίτες της θέσης/ορυχείο Πευκάκι σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ εντοπίζεται στους παλυγκορσκίτες σε όλα τα δείγματα και ειδικά στη θέση/ορυχείο Πυλωροί με αυξημένες συγκεντρώσεις (μέση τιμή CaO 5,10% κ.β.). Αναφορικά με το Na₂O, αυτό παρουσιάζει σημαντικές διαφορές μεταξύ των αναλύσεων του σμεκτίτη και του παλυγκορσκίτη. Το Na2O παρουσιάζει υψηλότερες μέσες τιμές στις αναλύσεις του παλυγκορσκίτη από ότι στον σμεκτίτη. Ο παλυγκορσκίτης εμφανίζει την υψηλότερη μέση τιμή σε Na₂O στη θέση Πυλωροί, γεγονός που οφείλεται στην εγγύτητα της θέσης/ορυχείου με τους Μολασσικούς σχηματισμούς, ενώ η αμέσως επόμενη τιμή εντοπίζεται στη θέση Χαραμή. Αντίθετα ο σμεκτίτης παρουσιάζει υψηλότερα ποσοστά σε Na₂O στη θέση Χαραμή, ακολουθεί η θέση Πευκάκι, ενώ στα δείγματα από τη θέση Πυλωροί δεν μετρήθηκε Na₂O. Αυτό αποτελεί ένδειξη της προσφοράς του Na₂O, κατά κύριο λόγο στο σμεκτίτη των θέσεων Χαραμή και Πευκάκι, από τους κλινοπυρόξενους (Καψιώτης, 2008) του Βούρινου, ενισχύοντας την προέλευση του σμεκτίτη από τα υπερβασικά πετρώματα του υποβάθρου. Ομοίως, με τον ίδιο τρόπο έχει επηρεαστεί και ο παλυγκορσκίτης από τη θέση Χαραμή, καθώς παρουσιάζει τη δεύτερη υψηλότερη τιμή σε Να2Ο μετά τη θέση Πυλωροί.

Η αυξημένη τιμή αργιλίου στους σμεκτίτες στη θέση/ορυχείο Πυλωροί οφείλεται στην άμεση τροφοδοσία κλαστικού υλικού από τα μολασσικά ιζήματα σε σχέση με τις άλλες δύο θέσεις/ορυχεία για τα οποία η τροφοδοσία κλαστικού υλικού είναι κυρίως τα υπερβασικά πετρώματα.

4.6. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ (ΤΕΜ)

Από τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, τόσο του ολικού όσο και του αργιλικού (<2μm) κλάσματος, παρατηρείται πως ο παλυγκορσκίτης και ο σμεκτίτης παρουσιάζουν παρόμοια χημικά χαρακτηριστικά. Την υπόθεση αυτή υποστηρίζουν επίσης τα αποτελέσματα των μικροαναλύσεων της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Ωστόσο αν και οι μικροφωτογραφίες από τη μικροσκοπία σάρωσης, παρουσιάζουν επαρκώς τη σχέση μεταξύ των δύο ορυκτών και συγκεκριμένα τη μετατροπή του σμεκτίτη σε παλυγκορσκίτη, εξαιτίας του υπέρλεπτου μεγέθους των υλικών δεν είναι δυνατή η παρατήρηση της μετατροπής της μίας ορυκτολογική φάση προς την άλλη. Λύση σε αυτό το ζήτημα δίνει η χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM). Με διακριτική ικανότητα που φτάνει τα 0,19nm είναι δυνατό να αποτυπωθούν τα χαρακτηριστικά, όπως οι κρυσταλλικές αλλοιώσεις, οι οποίες υποδηλώνουν τη μετάβαση από τη μια κρυσταλλογραφική φάση στην άλλη. Για το διαχωρισμό μεταξύ των ορυκτών φάσεων του σμεκτίτη - παλυγκορσκίτη, καθώς και του παλυγκορσκίτη - σεπιόλιθου έχει χρησιμοποιηθεί η μέθοδος από διάφορους ερευνητές (Krekeler et al., 2005, Garcia Romero and Suarez, 2018)

Για τη ανάλυση, με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM), επιλέχθηκε μικτό δείγμα με περιεκτικότητα σε παλυγκορσκίτη 52% κ.β., σμεκτίτη 44% κ.β. και 4% κ.β. χαλαζία. Παρατηρήθηκαν (εικόνα 71,72) επιμήκεις κρύσταλλοι παλυγκορσκίτη όπως και υπολειμματικά φύλλα σμεκτίτη. Τα φύλλα σμεκτίτη διακρίνονται από τις κρυσταλλικές αλλοιώσεις, όπως υποδεικνύουν τα βέλη.

Παρατηρείται πως στα όρια των φύλλων σμεκτίτη, που παρουσιάζουν τις αλλοιώσεις, αναπτύσσονται οι κρύσταλλοι του παλυγκορσκίτη. Να σημειωθεί πως δεν ήταν εφικτή η μέτρηση του μήκους και του πλάτους των δοκίδων παλυγκορσκίτη, καθώς ήταν πλεγμένες μεταξύ τους και δεν ήταν διακριτά τα όρια τους.



Εικόνα 71 Χαρακτηριστικές δοκίδες παλυγκορσκίτη και κρυσταλλικές αλλοιώσεις (crystal defects) σε υπολειμματικούς κρυστάλλους σμεκτίτη.



Εικόνα 72. Χαρακτηριστικές δοκίδες παλυγκορσκίτη και κρυσταλλικές αλλοιώσεις (crystal defects) σε υπολειμματικούς κρυστάλλους σμεκτίτη.

Οι κρυσταλλικές αλλοιώσεις (crystal defects) που παρατηρούνται στα φύλλα σμεκτίτη, είναι ένδειξη της μετατροπής του σμεκτίτη σε παλυγκορσκίτη (Xie et al., 2013). Η σύνδεση των δυο ορυκτολογικών φάσεων, επιβεβαιώνει τη θεωρία της άμεσης προέλευσης του παλυγκορσκίτη από τον σμεκτίτη, όπως έχει καταγραφεί σε αντίστοιχες έρευνες (Chen et al., 2004).

4.7. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ (ATR-FTIR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι μια σημαντική μέθοδος για το προσδιορισμό των χαρακτηριστικών των φυλλωδών αργιλοπυριτικών υλικών (Farmer, 1974, Russel & Fraser, 1994). Για τον προσδιορισμό κρυσταλλικών φάσεων, η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ είναι από τις πιο χρήσιμες και αποδοτικές μεθόδους. Ωστόσο οι φασματοσκοπικές μέθοδοι είναι αποδοτικότερες για ορυκτά με φτωχή κρυσταλλικότητα, όπως τα ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη. Επιπλέον, κάθε ορυκτό παρουσιάζει ένα συγκεκριμένο φάσμα υπερύθρου (Frost and Kristof, 1997, Frost et al., 1997, 1998a,b, 1999a,b,c, 2000a,b, 2001a,b, 2002, 2003, Kristof et al., 1999, Horvath et al., 2003).

Η φασματοσκοπία υπερύθρου εφαρμόσθηκε στο αργιλικό κλάσμα των αντιπροσωπευτικών εξεταζόμενων δειγμάτων από τις τρεις θέσεις/ορυχεία. Επιλέχθηκαν δείγματα πλούσια σε σμεκτίτη, με σκοπό τον ακριβή προσδιορισμό και τη διάκριση του τύπου του. Ομοίως, μελετήθηκαν δείγματα πλούσια σε παλυγκορσκίτη αλλά και μικτής σύστασης, δηλαδή με σημαντική ποσότητα παλυγκορσκίτη-σμεκτίτη. Συγκεκριμένα, από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι μελετήθηκε το αργιλικό κλάσμα του δείγματος P20 (48% κ.β. σμεκτίτης, 52% κ.β. παλυγκορσκίτης), το αργιλικό κλάσμα του δείγματος P24 (47% κ.β. σμεκτίτης) και το αργιλικό κλάσμα του δείγματος P28 (56% κ.β. σμεκτίτης, 28% κ.β. παλυγκορσκίτης). Από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί μελετήθηκε το αργιλικό κλάσμα του δείγματος Pil4 (60% κ.β. σμεκτίτης, 19% κ.β. παλυγκορσκίτης), το αργιλικό κλάσμα του δείγματος Pil5 (64% κ.β. σμεκτίτης, 6% κ.β. παλυγκορσκίτης) και το αργιλικό κλάσμα του δείγματος Pilpr (πράσινο) (78% κ.β. σμεκτίτης, 10% κ.β. παλυγκορσκίτης). Τέλος, από τη θέση/ορυχείο Χαραμή μελετήθηκε το αργιλικό κλάσμα του δείγματος Har6 (49% κ.β. σμεκτίτης), το αργιλικό κλάσμα του δείγματος Har8 (6% κ.β. σμεκτίτης, 94% κ.β. παλυγκορσκίτης), το αργιλικό κλάσμα του δείγματος Har19 (67% κ.β. σμεκτίτης) και το αργιλικό κλάσμα του δείγματος Har22 (86% κ.β. σμεκτίτης και 14% κ.β. παλυγκορσκίτης).

301

Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται τα φάσματα MID-IR από τις θέση/ορυχεία Πευκάκι (Εικ. 73), Πυλωροί (Εικ. 74) και Χαραμή (Εικ. 75). Στο σύνολο των δειγμάτων παρατηρούνται τρεις κύριες περιοχές απορρόφησης οι οποίες αντιστοιχούν σε δονήσεις κάμψης (bending vibrations) και δονήσεις τάσης (stretching vibrations) των δεσμών των ορυκτών. Συγκεκριμένα, η περιοχή μεταξύ 3700-3500 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσεων των δεσμών Ο-Η, η περιοχή μεταξύ 1700-1600cm⁻¹ σε δονήσεις κάμψης των διάφορων τύπων νερού (H₂O, OH), ενώ η περιοχή <1200cm⁻¹ αντιστοιχεί σε δονήσεις κάμψης που οφείλονται στους δεσμούς Si-O και γενικά στους δεσμούς των στοιχείων των αργιλοπυριτικών ορυκτών με τα υδροξύλια (Τσώλη-Καταγά, 1987).

Σύμφωνα με τους Madejova and Komadel (2001), Bishop et al. (2002), Gaudin et al. (2004) και Gates (2005, 2008) οι περιοχές απορρόφησης στα ~3618 cm⁻¹ (AlAlOH), στα 3592 cm⁻¹ (FeFeOH), στα 3550 cm⁻¹ (Fe³⁺Fe²⁺OH), στα 912 cm⁻¹ (AlAlOH), στα 865 cm⁻¹ (AlFeOH) και στα 818 cm⁻¹ (Fe³⁺Fe³⁺OH) αποτελούν ενδείξεις δεσμών που αντιστοιχούν σε διοκταεδρική διάταξη, ενώ οι περιοχές απορρόφησης στα 3625 cm⁻¹, στα 3578 cm⁻¹ (MgFe³⁺OH) και στα 675 cm⁻¹ (Mg₃OH) αντιστοιχούν σε τριοκταεδρική διάταξη. Σύμφωνα με τη Chukanov (2014) τα εξεταζόμενα δείγματα στα οποία ο σμεκτίτης είναι η κύρια ορυκτολογική φάση, συσχετίζονται με το φάσμα του νοντρονίτη.

Τα φάσματα των δειγμάτων από τις τρεις θέσεις/ορυχεία, παρόλες τις ποσοστιαίες ορυκτολογικές διαφορές που παρουσιάζουν, ταυτίζονται σε πολύ μεγάλο βαθμό. Οι βασικές περιοχές απορρόφησης σε όλα τα δείγματα είναι οι εξής (σε cm⁻¹):

- 1. Περιοχή \sim 3680 \rightarrow δόνηση τάσεων OH (δεσμός Mg₃OH).
- 2. Περιοχές ~3612 → (AlAlOH), ~3550 → (Fe³⁺Fe²⁺OH), ~3370 → ζεολιθικό νερό παλυγκορσκίτη, ~1631 → δόνηση τάσεων νερού.
- Περιοχές ~1200 → δόνηση τάσης Si-O (χαρακτηριστική κορυφή παλυγκορσκίτη), ~1002-973 → δόνηση κάμψης Si-O.
- Περιοχή ~914-491 → δονήσεις κάμψεων Si-O και OH στις τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις (Farmer and Russell, 1964, Farmer, 1974, Suarez and Garcia-Romero, 2006).
- 5. Τέλος, οι δονήσεις στις κορυφές ~796, 779 και 690 αντιστοιχούν σε χαλαζία.



Εικόνα 73 Φάσματα υπερύθρου (MID IR) των δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι.



Εικόνα 74 Φάσματα υπερύθρου (MID IR) των δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί.

Ο παλυγκορσκίτης και ο σμεκτίτης εξαιτίας της στενής χημικής τους σύνδεσης παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες, ωστόσο σε δείγματα με αυξημένο το ποσοστό του παλυγκορσκίτη παρατηρούνται έντονες κορυφές στα ~3581 cm⁻¹ και στα ~1200 cm⁻¹ (Tarte et al., 1973). Οι κορυφές στις περιοχές ~1125, 1090, 1020 και 975 cm⁻¹ αντιστοιχούν στις αντί συμμετρικές δονήσεις τάσης των τετραεδρικών φύλλων (Augsburger et al., 1998). Η περιοδική αναστροφή των τετραεδρικών φύλλων του παλυγκορσκίτη, αλλά και του σεπιόλιθου έχει ως αποτέλεσμα οι δονήσεις τάσεως του δεσμού Si-O να μετατοπίζονται σε χαμηλότερα μήκη κύματος σε σύγκριση με τον σμεκτίτη (Russell and Fraser 1994).

Πιο αναλυτικά, για το προσδιορισμό του τύπου δεσμού που αντιστοιχεί σε κάθε ανάκλαση (σε cm⁻¹) προκύπτει ότι: η κορυφή στα ~3620 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε δεσμό AlAlOH, η οποία συναντάται σε σμεκτίτη και παλυγκορσκίτη (Farmer, 1974, Frost et al., 2001, Chahi et al. 2002, Suarez and Garcia-Romero, 2006,), η κορυφή στα ~3570

cm⁻¹ αντιστοιχεί σε δεσμό Fe³⁺Fe²⁺OH (Goodman et al, 1976), η κορυφή στα ~3370 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε ζεολιθικό νερό του παλυγκορσκίτη, η κορυφή στα ~1640 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε ζεολιθικό νερό του σμεκτίτη (Farmer, 1974, Suarez and Garcia-Romero, 2006), η περιοχή ~1000-1200 cm⁻¹ αποδίδεται στον χαρακτηριστικό δεσμό Si-O του παλυγκορσκίτη, η κορυφή στα ~975 cm⁻¹ αποδίδεται στο δεσμό Si-O του σμεκτίτη και του παλυγκορσκίτη, η κορυφή στα ~912 cm⁻¹ αποδίδεται στο δεσμό AlAlOH του σμεκτίτη και του παλυγκορσκίτη (Chahi et al., 2002), η κορυφή στα ~873 cm⁻¹ αποδίδεται στο δεσμό AlFe³⁺OH του σμεκτίτη και του παλυγκορσκίτη (Russell et al., 1970, Farmer 1974; Russell and Fraser 1994, Chahi et al., 2002), η κορυφή στα ~820 cm⁻¹ αποδίδεται στο δεσμό Fe³⁺Fe³⁺OH του σμεκτίτη και του παλυγκορσκίτη, η κορυφή στα ~720 cm⁻¹ αποδίδεται στο δεσμό Fe²⁺Fe²⁺OH του σμεκτίτη, η κορυφή στα ~765 cm⁻¹ αποδίδεται στο δεσμό Fe³⁺Fe²⁺OH του σμεκτίτη και η κορυφή στα ~746 cm⁻¹ αποδίδεται στο δεσμό MgMgOH του σμεκτίτης.



Εικόνα 75. Φάσματα υπερύθρου (MID IR) των δειγμάτων από τη θέση/ορυχείο Χαραμή.

Σε όλα τα δείγματα της θέσης Πευκάκι και Πυλωροί, καθώς και στο δείγμα Har22 της θέσης Χαραμή εντοπίζεται η κορυφή στα ~493 cm⁻¹ (δεσμός Si-Fe-O), η οποία υποδεικνύει την ύπαρξη τρισθενούς σιδήρου στη τετραεδρική θέση σιδηρούχων σμεκτιτών, δηλαδή την παρουσία νοντρονίτη (Christidis et al., 2010, Chukanov, 2014). Επίσης σε όλα τα δείγματα, πλην του δείγματος Har22, εντοπίζεται η χαμηλής έντασης κορυφή στα ~670 cm⁻¹, που αποδίδεται στην κάμψη OH, η οποία είναι χαρακτηριστική των τριοκταεδρικών ορυκτών (Chahi et al., 2002, Christidis, 2010).

Από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας μέσου υπέρυθρου προκύπτει ότι ο σμεκτίτης παρουσιάζει διοκταεδρικό χαρακτήρα, λόγω της παρουσίας των δεσμών AlAlOH, AlFe³⁺OH και Fe³⁺Fe³⁺OH οι οποίοι παραπέμπουν σε σιδηρούχο σμεκτίτη και ειδικά σε νοντρονίτη (Post and Noble, 1993, Madejova et al., 1994, Bishop et al., 2002, Petit et al., 2002,2015, Gates, 2005,2008). Ωστόσο δεν θα έπρεπε να παραλειφθεί το γεγονός της παρουσίας τριοκταεδρικής ορυκτολογικής φάσης, από την παρουσία της χαμηλής σε ένταση ανάκλασης ~671 cm⁻¹. Ο παλυγκορσκίτης παρουσιάζει μικτό δι-τριοκταεδρικό χαρακτήρα λόγω της παρουσίας των δεσμών Mg₃OH, Fe³⁺Fe³⁺OH. Σε ανάλογα αποτελέσματα έχουν καταλήξει και άλλοι ερευνητές για το προσδιορισμό του τύπου του παλυγκορσκίτη και του σμεκτίτη της λεκάνης των Βεντζίων (Gionis et al., 2006, 2007, Chryssikos et al., 2009, Nicopoulou et al., 2009, Stathopoulou et al., 2011, Kaufhold et al., 2019).

5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1. ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΓΕΝΕΣΗΣ ΣΜΕΚΤΙΤΗ-ΠΑΛΥΓΚΟΡΣΚΙΤΗ

Στη μελέτη των συνθηκών γένεσης των αργιλικών μαγνησιούχων ορυκτών, το βασικό ερώτημα του μηχανισμού γένεσης παραμένει πολλές φορές αναπάντητο εξαιτίας της πολυπλοκότητας και της έντονης διαφοροποίησης που παρουσιάζουν τα κοιτάσματα και οι εμφανίσεις μεταξύ τους. Σε κάθε μελέτη τείνει να διαλευκανθεί αν πρόκειται για νεοσχηματισθέντα ορυκτά, δηλαδή αν έχουν σχηματιστεί με απευθείας καθίζηση από τα διαλύματα μέσα στην ιζηματογενή λεκάνη απόθεσης ή από διαγενετικά διαλύματα, ή αν είναι προϊόντα διαγενετικών αντιδράσεων μεταξύ διαλυμάτων και στερεών φάσεων. Τέτοιες αντιδράσεις προκαλούν τη μετατροπή προϋπαρχόντων ορυκτών σε νέες ορυκτολογικές φάσεις (Velde 1985, Jones, 1986).

Σύμφωνα με πολλούς συγγραφείς (Paquet, 1970, Singer, 1979,1984, Mackenzie et al., 1984, Shadfan & Dixon, 1984, Jones 1986, Suarez et al., 1994) ιδανικές περιβαλλοντικές συνθήκες για την ανάπτυξη παλυγκορσκίτη αποτελούν τα λιμναία περιβάλλοντα που επικρατούν τα αλκαλικά νερά με τιμές pH 8-9 σε ξηρές-ημίξηρες κλιματικές συνθήκες. Επιπλέον, κρίσιμος παράγοντας για το σχηματισμό είναι η προσφορά και η συμμετοχή πυριτίου και μαγνησίου (Millot, 1970, Singer & Norrish, 1974, Watts, 1976, 1980, Callen, 1977, Trauth, 1977, Hutton & Dixon, 1981, Galán & Castillo, 1984, Esteoule-Choux, 1984, Jones & Galán, 1988, Webster & Jones, 1994, Calvo et al., 1999, Birsoy, 2002, Akbulut & Kadir, 2003, Galán & Pozo, 2011). Τέτοιου τύπου συνθήκες διαγένεσης έχουν περιγραφεί και από το μοντέλο του Millot (1977), όπου η συγκέντρωση του πυριτίου και του μαγνησίου αυξάνονται από τη περιφέρεια της λεκάνης σχηματισμού προς το κέντρο της.

Ερευνητές επίσης υποστηρίζουν ότι ο σχηματισμός του παλυγκορσκίτη οφείλεται κυρίως σε συνθήκες χημικής καθίζησης και όχι σε διαγενετικές αντιδράσεις (Singer & Norrish, 1974, Galán et al., 1975, Callen, 1978, Singer, 1979,1984, Esteoule-Choux, 1984)

Ωστόσο άλλοι συγγραφείς υποστηρίζουν πως ο παλυγκορσκίτης προέρχεται από τη μετατροπή άλλων αργιλικών ορυκτών και ειδικά από διοκταεδρικούς σμεκτίτες ή από άλλα κλαστικά φυλλοπυριτικά ορυκτά (Sautereau & Decarreau, 1973, Decarreau, et al., 1975, Yaalon & Wieder, 1976, Couture, 1977, Trauth, 1977, Weaver and Beck, 1977, El Prince et al., 1979, Kastner, 1981, Galán and Ferrero, 1982, Weaver, 1984, Velde, 1985, Tazaki et al., 1986, 1987, Suarez et al., 1994, Torres-Ruiz et al., 1994, Jamoussi et al., 2003 Eren et al., 2008, Galán & Pozo, 2011, Kaplan et al., 2013, Kadir et al., 2014)

Συνήθως, εμφανίσεις παλυγκορσκίτη εντοπίζονται μαζί με ανθρακικούς ορίζοντες, εβαπορίτες και πυριτόλιθους. Επίσης με άλλα μαγνησιούχα αργιλικά ορυκτά όπως ο σαπωνίτης, ο κερολίτης και ο στιβενσίτης.

Διοκταεδρικοί σιδηρούχοι σμεκτίτες, όπως ο νοντρονίτης έχουν αναφερθεί από ερευνητές ότι σχηματίζονται από την διάβρωση ή/και την υδροθερμική εξαλλοίωση βασικών πετρωμάτων (Brigatti, 1983, Decarreau et al., 1987, Köster et al., 1999). Επίσης μέσω αυτών των διεργασιών έχει αναφερθεί ο σχηματισμός πλούσιου σε σίδηρο και σε αργίλιο σαπωνίτη (Alt and Honnorez, 1984, Gillis and Robinson, 1990) και πιο σπάνια έχει παρατηρηθεί ο σχηματισμός μαγνησιούχου μοντμοριλλονίτη (Alt et al., 1998)

5.2. ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΣΜΕΚΤΙΤΗ – ΠΑΛΥΓΚΟΡΣΚΙΤΗ ΣΤΗ ΛΕΚΑΝΗ ΤΩΝ ΒΕΝΖΙΩΝ

Συνοπτικά ο παλυγκορσκίτης σε ιζηματογενείς σχηματισμούς και εδάφη μπορεί να εμφανιστεί με τρεις διαφορετικούς τρόπους. Ο πρώτος τρόπος είναι η κλαστική προέλευση, ο δεύτερος τρόπος από μετατροπή προγενέστερων αργιλικών ορυκτών και ο τρίτος τρόπος είναι μέσω της διαδικασίας της αυθιγένεσης (Millot, 1970, Allen and Hajek, 1989, Ingles and Anadon, 1991, Chahi et al., 1993, Rodas et al., 1994, Suarez et al., 1994, Sanchez and Galán, 1995, Galán and Pozo, 2011, Yalcin and Boskaya, 2011, Karakaya et al., 2011, Kaplan et al., 2013)

Κατά το σχηματισμό των αργιλικών κοιτασμάτων στη περιοχή των Βεντζίων οι κλιματικές συνθήκες που επικρατούσαν χαρακτηρίζονταν, όπως έδειξαν και τα αποτελέσματα των ισοτόπων, από θερμές και υγρές εποχές οι οποίες εναλλάσσονταν από ξηρές-ημίζηρες ως ημίζηρες (semi-arid) περιόδους. Χαρακτηριστικό αυτών των τύπων κλιμάτων είναι οι ζεστοί και ξηροί καλοκαιρινοί μήνες οι οποίοι ακολουθούνται από βροχερούς ήπιους χειμώνες. Σε τέτοιες συνθήκες επιπλέον ευνοείται ο σχηματισμός ανθρακικών εδαφών όπου η εξάτμιση υπερισχύει σε σχέση με την κατακρήμνιση (Goudie, 1983, Tucker, 2001). Βασική πηγή τροφοδοσίας των απαραίτητων κύριων στοιχείων όπως το μαγνήσιο, το οποίο εντοπίζεται σε ιδιαίτερα υψηλές τιμές, τον σίδηρο, το αργίλιο και το πυρίτιο αλλά και ιχνοστοιχείων για το σχηματισμό των δυο κύριων αργιλικών ορυκτών αποτελούν κατά κύριο λόγο τα οφιολιθικά υπερβασικά πετρώματα του Βούρινου και δευτερευόντως τα μολασσικά ιζήματα της Μεσοελληνικής αύλακας ιδιαίτερα για τη θέση Πυλωροί. Οι υψηλές τιμές ιχνοστοιχείων όπως το χρώμιο, το νικέλιο και το κοβάλτιο συνολικά ενισχύουν αυτήν την άποψη. Οι συγκεντρώσεις όλων αυτών των στοιχείων κάτω από αλκαλικές συνθήκες ευνόησαν τις διαδικασίες για το σχηματισμό του παλυγκορσκίτη.

Αντίστοιχες συνθήκες σχηματισμού παλυγκορσκίτη, δηλαδή ξηρές-ημίξηρες κλιματικές συνθήκες που εναλλάσσονταν εποχιακά με υγρές περιόδους, υψηλές τιμές pH και τροφοδοσία χημικών στοιχείων από την εξαλλοίωση υπερβασικών (οφιόλιθοι) και πυριτοκλαστικών πετρωμάτων έχουν περιγραφεί από διάφορους ερευνητές τα τελευταία σαράντα χρόνια (Jones and Galán, 1988, Khademi and Mermut, 1998, Singer, 2002, Neaman and Singer, 2011, Yeniyol, 2012)

Ο σχηματισμός σμεκτιτών με αυξημένα ποσοστά μαγνησίου στη χημική τους σύσταση σχετίζεται άμεσα με τη χημική σύσταση των ρευστών που κυκλοφορούσαν στη λεκάνη ιζηματογένεσης. Θερμές ημίξηρες κλιματικές συνθήκες, όπως προαναφέρθηκε, με έντονες περιόδους εξάτμισης σε εναλλαγές με εποχές έντονων βροχοπτώσεων, σε αλκαλικά περιβάλλοντα με τη δράση ποτάμιων συστημάτων αποτελούν ιδανικές προϋποθέσεις για τον εμπλουτισμό επιφανειακών και υπόγειων νερών και διαλυμάτων σε ιόντα μαγνησίου και πυριτίου (Meunier 2005, Bristow et al 2009, Xu et al 2017). Σε αυτές τις κλιματικές-περιβαλλοντικές συνθήκες εφήμερα λιμναία περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας αναπτύσσονται και αλκαλικότητας η οποία αντικατοπτρίζεται από τη παρουσία ανθρακικών ορυκτών και αποτελούν ιδανικό περιβάλλον για την αυθιγένεση μαγνησιούχων σμεκτιτών (Ciccioli et al., 2005). Παράλληλα, τέτοιου τύπου περιβάλλοντα συνδέονται με χαμηλής ενέργειας ποτάμια (Ciccioli et al., 2011) που εκτός από το σχηματισμό σμεκτικών ευνοούν και το σχηματισμό σεπιόλιθου και παλυγκορσκίτη (Furquim et al., 2008, Baldermann et al., 2018).

Ειδικότερα, το πιθανότερο αποθετικό περιβάλλον όλων των θέσεων/ορυχείων στην λεκάνη των Βεντζίων, φαίνεται να αντιπροσωπεύεται από ένα απομακρυσμένο αλλουβιακό ριπίδιο (ή/και πλημμυρική πεδιάδα) στη μετάβαση με τα περιθώρια μίας αλκαλικής λίμνης.

Κατά τη διάρκεια των θερμών και υγρών εποχών, πραγματοποιούνταν η εξαλλοίωση/μετατροπή των υπερβασικών πετρωμάτων και συγκεκριμένα η μετατροπή ολιβίνη, πυρόξενων και σερπεντίνη σε σμεκτίτη. Έτσι, μέσω της ποταμοχειμάριας δραστηριότητας που μετέφερε συνολικά το κλαστικό υλικό, το πιο λεπτομερές υλικό μεταφερόταν από τις θέσεις αποσάθρωσης των υπερβασικών πετρωμάτων, προς το κέντρο της λεκάνης ιζηματογένεσης όπου και τελικά αποτίθεντο τελευταίος ο σμεκτίτης μέσω αιώρησης. Στη διάρκεια των ξηρώνημίξηρων εποχών, λόγω μικρής περιόδου τροφοδοσίας, παρουσίαζαν χαμηλή στήλη νερού ως προς το βάθος. Αυτό, σε συνδυασμό με την υψηλή θερμοκρασία, την απόθεση ανθρακικών ορυκτών, της αλκαλικές τιμές pH και την περίσσεια μαγνησίου και πυριτίου από τα περιβάλλοντα πετρώματα ευνοούσε την αντίδραση μεταξύ των σμεκτιτών και των διαλυμάτων που κυκλοφορούσαν στη θέση απόθεσης. Το τελικό

Η στενή χημική σχέση μεταξύ των δύο κύριων ορυκτολογικών φάσεων εκφράζεται μέσα από τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων και αποτυπώνεται στις φωτογραφίες της μελέτης με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και διέλευσης (TEM), αλλά και από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπέρυθρου. Επίσης, η στατιστική ανάλυση και στις τρεις θέσεις/ορυχεία ανέδειξε τη συσχέτιση μεταξύ των μητρικών πετρωμάτων, με κύριο ορυκτό συστατικό τον σερπεντίνη, του σμεκτίτη και τέλος του παλυγκορσκίτη. Γίνεται δηλαδή αντιληπτό πως όλα τα παραπάνω στοιχεία είναι άμεσα συνδεδεμένα μεταξύ τους ως πρωτόλιθοι, παραγόμενα κλαστικά υλικά και αυθιγενή ορυκτά, αντίστοιχα.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής ήταν ο προσδιορισμός των συνθηκών γένεσης των κοιτασμάτων σμεκτίτη-παλυγκορσκίτη στη λεκάνη των Βεντζίων, στην ευρύτερη περιοχή Γρεβενών - Κοζάνης καθώς και της γενετικής σχέσης μεταξύ των δύο ορυκτολογικών φάσεων. Κατά συνέπεια, πραγματοποιήθηκε μια σειρά από αναλυτικές μεθόδους οι οποίες είχαν ως στόχο : 1) την αποσαφήνιση του ιζηματολογικού καθεστώτος της περιοχής μελέτης κατά το σχηματισμό των κοιτασμάτων σμεκτίτη-παλυγκορσκίτη, 2) τον προσδιορισμό των ορυκτολογικών και χημικών χαρακτηριστικών των εξεταζόμενων δειγμάτων και τη σύνδεση τους με τα μητρικά πετρώματα της περιοχής μελέτης, 3) τον προσδιορισμός των κλιματικών και το σχηματισμό των δύο ορυκτολογικών κατά το σχηματισμό των δύο ορυκτολογικών και το σχηματισμό των δύο ορυκτολογικών και το σχηματισμό των δυο ορυκτολογικών και το σχηματισμό των κοιτασμάτων συνθηκών κατά το σχηματισμό των δύο ορυκτολογικών και το σχηματισμό των και τη σύνδεση τους με τα μητρικά πετρώματα της περιοχής μελέτης, 3) τον προσδιορισμός των κλιματικών και το σχηματισμό των δύο ορυκτολογικών κατά το σχηματισμό των δύο ορυκτολογικών φάσεων και το σχηματισμό των δυο ορυκτολογικών φάσεων και του σμεκτίτη όπως και τη γενετική σχέση μεταξύ των δύο ορυκτών φάσεων.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία, αποτελούμενη από 81 ολικά δείγματα. Πιο αναλυτικά λήφθηκαν 14 δείγματα από τα πετρώματα του υποβάθρου περιφερειακά από τη περιοχή μελέτης, 30 δείγματα από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι, 17 δείγματα από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί και 20 δείγματα από τη θέση/ορυχείο Χαραμή. Στα δείγματα ιζημάτων από τις τρεις θέσεις/ορυχεία πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση με τη μέθοδο διάθλασης ακτίνων Laser, για τον προσδιορισμό του ιζηματολογικού καθεστώτος στη περιοχή μελέτης. Ενώ επιπλέον απομονώθηκε το αργιλικό κλάσμα με σκοπό τη πλήρη ιζηματολογική μελέτη.

Έπειτα πραγματοποιήθηκε στο σύνολο των δειγμάτων ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων -Χ, τόσο στο ολικό όσο και στο αργιλικό κλάσμα, ενώ στη συνέχεια ακολούθησαν οι χημικές αναλύσεις στα δύο κλάσματα. Σκοπός των δύο αυτών μεθόδων ήταν ο προσδιορισμός των κύριων ορυκτολογικών φάσεων στα εξεταζόμενα δείγματα καθώς και η ορυκτολογική και χημική σύνδεση τους με τα μητρικά πετρώματα του υποβάθρου.

Στη συνέχεια ακολούθησαν οι αναλύσεις των ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου σε ανθρακικά ορυκτά με σκοπό το προσδιορισμό των κλιματικών και παλαιοπεριβαλλοντικών συνθηκών κατά το σχηματισμό του σμεκτίτηπαλυγκορσκίτη. Έπειτα πραγματοποιήθηκε η μορφολογική και ορυκτοχημική μελέτη με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης με δέσμη ιόντων, σε δείγματα με μέγεθος < 2μm σε αντιπροσωπευτικά πλούσια σε παλυγκορσκίτη, πλούσια σε

311
σμεκτίτη και μικτά δείγματα στις τρείς θέσεις/ορυχεία. Σκοπός της συγκεκριμένης μεθόδου ήταν ο προσδιορισμός των μορφολογικών χαρακτηριστικών των δύο ορυκτολογικών φάσεων με σκοπό τον εντοπισμό πιθανή γενετικής σχέσης μεταξύ τους καθώς.

Επίσης μελετήθηκε η ορυκτοχημεία των δειγμάτων και προσδιορίστηκε ο αντιπροσωπευτικός χημικός τύπος τόσο του σμεκτίτη όσο και του παλυγκορσκίτη. Εξαιτίας της λεπτομερούς φύσης των αργιλικών εξεταζόμενων δειγμάτων κρίθηκε απαραίτητη η μελέτη των αντίστοιχων αντιπροσωπευτικών δειγμάτων με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης για την επιβεβαίωση της γενετικής σχέσης μεταξύ του σμεκτίτη και παλυγκορσκίτη.

Τέλος κρίθηκε απαραίτητος ο προσδιορισμός του δι ή τρι-οκταεδρικού χαρακτήρα του σμεκτίτη και του παλυγκορσκίτη, για αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία υπέρυθρου σε αντιπροσωπευτικά 8 δείγματα με κοκκομετρία <2μm πλούσια σε σμεκτίτη, 1 δείγμα πλούσιο σε παλυγκορσκίτη και 1 δείγμα μικτό.

- Από τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης και της ταξινόμησης τους στα τριγωνικά διαγράμματα, για όλες τις θέσεις/ορυχεία, παρατηρείται πως το λιθολογικό κλάσμα το οποίο επικρατεί στα δείγματα, είναι η ιλύς, έπειτα η άμμος και τέλος η άργιλος.
- Τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών και χημικών αναλύσεων και των τριών θέσεων/ορυχείων οδηγούν στο συμπέρασμα πως τα υπερβασικά πετρώματα της περιοχής έχουν ισχυρό αποτύπωμα στα κλαστικά υλικά των λεκανών απόθεσης. Επιπλέον, στη θέση/ορυχείο Πυλωροί, συγκριτικά με τις άλλες δύο θέσεις/ορυχεία, είναι εμφανής η επιρροή των κλαστικών τεμαχιδίων, τα οποία προέρχονται από τους σχηματισμούς της Μεσοελληνικής Μολασσικής αύλακας.
- Συγκρίνοντας της χημικές αναλύσεις μεταξύ των ολικών δειγμάτων με τα αργιλικά κλάσματα δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφοροποιήσεις.
- Η στατιστική ανάλυση μέσω των μεθόδων του γραμμικού συσχετισμού (pearson correlation), της ανάλυσης παραγόντων (factor analysis) και την ανάλυση κατά συστάδες (cluster analysis), έδειξαν την άμεση σχέση του παλυγκορσκίτη με τον σμεκτίτη σε συνδυασμό με τα μητρικά υπερβασικά πετρώματα.
- Τα αποτελέσματα της ορυκτοχημείας από την ηλεκτρονική μικροσκοπίας σάρωσης έδειξαν τη στενή γεωχημική σχέση που έχουν ο παλυγκορσκίτης και ο

σμεκτίτης. Ο σμεκτίτης χαρακτηρίζεται ως σιδηρούχος εξαιτίας των υψηλών ποσοστών σιδήρου που περιέχει. Επίσης παρουσιάζει υψηλότερο ποσοστό αργιλίου από τον παλυγκορσκίτη. Αντίθετα, ο παλυγκορσκίτης παρουσιάζει υψηλότερο ποσοστό μαγνησίου.

 Ο αντιπροσωπευτικός χημικός τύπος του σμεκτίτη και για τις τρεις θέσεις/ορυχεία είναι:

- Η παρατηρούμενη διακύμανση στα κατιόντα της τετραεδρικής και οκταεδρικής θέσης στον αντιπροσωπευτικό χημικό τύπο του σμεκτίτη υποδηλώνει τη πιθανή παρουσία πάνω από έναν τύπο σμεκτίτη στις τρεις θέσεις/ορυχεία μελέτης
- Ο αντιπροσωπευτικός χημικός τύπος του παλυγκορσκίτη και για τις τρεις θέσεις/ορυχεία είναι:

- Οποιαδήποτε χημική σύσταση μεταξύ των δύο ακραίων μελών ανήκει στα μικτά δείγματα της περιοχής.
- Οι εικόνες από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) έδειξαν τη κλαστική προέλευση του σμεκτίτη, ενώ ταυτόχρονα ανέδειξαν τη άμεση γενετική προέλευση του παλυγκορσκίτη από τον σμεκτίτη. Χαρακτηριστική εικόνα αποτελεί, η ανάπτυξη κρυστάλλων παλυγκορσκίτη σε προγενέστερα φύλλα σμεκτίτη τα οποία διατηρούν την πρώιμη εξαγωνική μορφή τους. Η χαρακτηριστική δομή των φυλλαρίων σμεκτίτη διατηρείται ακόμα και μετά από τη πλήρη μετατροπή του σε παλυγκορσκίτη. Η διεύθυνση ανάπτυξης των κρυστάλλων παλυγκορσκίτη συνήθως παρατηρείται από το κέντρο του φύλλου σμεκτίτη και προς τα όρια του, με τυχαία διάταξη στο χώρο. Αντίστοιχα αποτελέσματα έδωσαν και οι εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM).
- Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου (MID-IR) έδειξαν πως ο παλυγκορσκίτης έχει δι- και τρι-οκταεδρικό χαρακτήρα. Αντίθετα, ο σμεκτίτης χαρακτηρίστηκε ως δι-οκταεδρικός, ενώ εξαιτίας της παρουσίας σιδήρου στη τετραεδρική θέση χαρακτηρίστηκε ως διοκταεδρικός μαγνησιούχος νοντρονίτης.

- Τέλος, από τα αποτελέσματα των ισοτόπων οξυγόνου (δ¹⁸O) και άνθρακα(δ¹³C) προέκυψε το συμπέρασμα πως το παλαιοπεριβάλλον χαρακτηριζόταν από εναλλαγές θερμών και υγρών εποχών με ξηρές-ημίξερες περιόδους. Κατά τη διάρκεια των υγρών εποχών ευνοήθηκε ο σχηματισμός του σμεκτίτη από την επιτόπου εξαλλοίωση/αποσάθρωση των υπερβασικών πετρωμάτων.
- Ως επικρατέστερο περιβάλλον απόθεσης, συνολικά για τους ιζηματογενείς σχηματισμούς που μελετήθηκαν, υποδεικνύεται ένα απομακρυσμένο αλλουβιακό ριπίδιο-περιθώριο αλκαλικής λίμνης. Ειδικότερα, τα ιζήματα της λίμνης αντιπροσωπεύονταν κυρίως από πλούσιες σε μαγνήσιο αργίλους (σμεκτίτης, παλυγκορσκίτης).
- Γενικά, το κλαστικό υλικό, που συνολικά μεταφερόταν από τις πηγές προέλευσης μέση στη λεκάνη ιζηματογένεσης, κατά περιόδους ήταν ιδιαίτερα πλούσιο σε σμεκτίτη. Σε συνδυασμό με τη προσφορά μαγνησίου και πυριτίου από την επιπλέον εξαλλοίωση των μητρικών πετρωμάτων εντός των λεκανών μετά την απόθεση, αλλά και την επίδραση αλκαλικών συνθηκών που αναπτύσσονταν στα διαστήματα των ξηρών-ημίξηρων εποχών, η δράση ήπιων διαγενετικών διεργασιών, ευνόησαν το σχηματισμό παλυγκορσκίτη, σε συνθήκες χαμηλού βαθμού διαγένεσης, από κλαστικό σμεκτίτη.

7. ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της διδακτορικής διατριβής είναι η διερεύνηση του μηχανισμού γένεσης των κοιτασμάτων παλυγκορσκίτη-σμεκτίτη στην λεκάνη των Βεντζίων, της περιφέρειας Δυτικής Μακεδονίας, μεταξύ των νομών Γρεβενών–Κοζάνης. Συνολικά, λήφθηκαν 81 δείγματα από την υπαίθρια δειγματοληψία και από δύο πυρηνοληπτικές γεωτρήσεις, από τις θέσεις/ορυχεία Πευκάκι, Πυλωροί και Χαραμή. Η δειγματοληψία έγινε σε επιλεγμένες τομές από τη περιφέρεια της λεκάνης προς το κέντρο της, με στόχο την αποτελεσματικότερη και ακριβέστερη επιλογή δειγμάτων από όλες τις πλευρές προς το κέντρο της λεκάνης. Τα υπαίθρια δείγματα και οι γεωτρήσεις πάρθηκαν από τα υπό-εκμετάλλευση ορυχεία της ΓΕΩΕΛΛΑΣ-Α.Ε. κατόπιν σχετικής άδειας, αλλά και περιμετρικά αυτών, όπου κρίθηκε απαραίτητο.

Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε λιθολογική και κοκκομετρική ανάλυση. Συγκεκριμένα, στο κλάσμα <2mm εφαρμόσθηκε η μέθοδος της διάθλασης ακτίνωνlaser. Από τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης παρατηρείται ότι στα δείγματα επικρατεί το κλάσμα της ιλύος, έπειτα η άμμος και τελευταία η άργιλος.

Η ορυκτολογική ανάλυση των ολικών δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων-X(XRD). Η ορυκτολογία των αργιλικών ορυκτών προσδιορίστηκε από προσανατολισμένα, γλυκοποιημένα και πυρωμένα παρασκευάσματα αντίστοιχα με τη χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων-X(XRD). Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων πραγματοποιήθηκε με χρήση της μεθόδου των εξωτερικών προτύπων. Παρασκευάστηκαν πέντε εξωτερικά πρότυπα παλυγκορσκίτη-σμεκτίτη-σερπεντίνη-χαλαζία, καθώς και έξι εξωτερικά πρότυπα με τη συμμετοχή παλυγκορσκίτη-σμεκτίτη-ασβεστίτη και παλυγκορσκίτησμεκτίτη-δολομίτη σε συγκεκριμένες αναλογίες. Ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης των ολικών δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε πιστοποιημένο εργαστήριο του εξωτερικού. Ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης του αργιλικού κλάσματος(<2μm) των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε με χρήση φορητής συσκευής(pXRF). Από τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών και χημικών αναλύσεων προκύπτει η εμφανής επιρροή των υπερβασικών πετρωμάτων αλλά και των σχηματισμών της Μεσοελληνικής αύλακας στα κλαστικά υλικά των λεκανών απόθεσης.

Για το προσδιορισμό της μορφολογίας και της ορυκτοχημείας των αργιλικών δειγμάτων(<2μm), επιλέχθηκαν πλούσια σε παλυγκορσκίτη, πλούσια σε σμεκτίτη και

315

μικτά δείγματα από τις τρείς θέσεις/ορυχεία. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δέσμης ιόντων(FESEM-EDS). Παράλληλα, αντιπροσωπευτικό μικτό δείγμα με μέγεθος κόκκων<2μm, μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων(TEM), ώστε να εντοπιστούν οι διαγενετικές ή άλλης μορφής σχέσεις μεταξύ των κρυστάλλων παλυγκορσκίτη-σμεκτίτη. Επίσης, για την αξιολόγηση της διαγένεσης των εξεταζόμενων ιζηματογενών σχηματισμών, προσδιορίστηκαν τα ισότοπα δC13 και δΟ¹⁸, σε επιλεγμένους κόκκους δευτερογενών ανθρακικών ορυκτών (ασβεστίτη, δολομίτη ή/και αραγωνίτη), οι οποίοι απομονώθηκαν από τα εξεταζόμενα δείγματα. Τέλος εφαρμόστηκε σε αντιπροσωπευτικά πλούσια σε σμεκτίτη, παλυγκορσκίτη και μικτά δείγματα φασματοσκοπία υπέρυθρου για τον ακριβή προσδιορισμό του δι-ή τρι-οκταεδρικού τους χαρακτήρα. Τα αποτελέσματα της ορυκτοχημείας φανέρωσαν τη στενή γεωχημική σχέση του σμεκτίτη και του παλυγκορσκίτη. Ο χημικός τύπος βρέθηκε να είναι: $[Na_{(0,000-0,425)}Ca_{(0,000-0,142)}K_{(0,000-0,036)}][Ti_{(0,023-0,036)}]$ του σμεκτίτη 0,770)Al^{VI}(0,251-1,195)Fe²⁺(0,481-0,770)Mg(0,588-1,508)][Si(3,960-3,981)Al^{IV}(0,019-0,040)]4O₂₀(OH)₂ ενώ παλυγκορσκίτη: $[Na_{(0,297-2.848)}K_{(0,000-0,004)}][Ca_{(0,141-0,844)}Al^{VI}_{(0,250-0,745)}Fe^{2+}_{(0.254-0,254-0,254)}$ του 0.676) Mg(1.633-3.022) [Si(7.932-7.989) Al^{IV}(0.011-0.068)] 8O20(OH). Οι εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης, δείχνουν την άμεση γενετική προέλευση του παλυγκορσκίτη από τον σμεκτίτη. Από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου προκύπτει πως ο παλυγκορσκίτης παρουσιάζει δι-τρι-οκταεδρικό χαρακτήρα ενώ ο σμεκτίτης χαρακτηρίζεται ως διοκταεδρικός. Τέλος μέσω των αποτελεσμάτων των ισοτόπων C¹³καιO¹⁸ προκύπτει πως το παλαιοπεριβάλλον της περιοχής μελέτης χαρακτηρίζεται από εναλλαγές θερμών και υγρών εποχών με ξηρές-ημίζερες περιόδους. Συνολικά, τα αποτελέσματα της μελέτης υποδεικνύουν ένα μεταβατικό περιβάλλον απόθεσης και συγκεκριμένα ενός απομακρυσμένου αλλουβιακού ριπιδίου-αλκαλικής λίμνης (περιθώρια της λίμνης).

8. ΑΓΓΛΙΚΗ ΠΕΡΙΛΗΨΗ

GENESIS OF THE PALYGORSKITE-SMECTITE DEPOSITS IN THE WIDER AREA OF GREVENA-KOZANI

Mytiglaki I. Christina

Ph.D thesis. Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Faculty of Sciences, Aristotle University of Thessaloniki, Greece)

The subject of the doctoral thesis is the investigation of the genesis mechanism of palygorskite-smectite deposits in the Ventzia basin, located in the Western Macedonia region, between the prefectures of Grevena and Kozani. In total, 81 samples were collected, including samples from fieldwork and two core drillings from the Pefkaki, Piloroi, and Harami mine/sites. Sampling was conducted in a manner that allowed for the most effective and precise selection of samples from all sides toward the center of the basin. Field samples and drillings were obtained from GEOELLAS-S.A. mines, with the necessary permits, and also from their peripheral areas, as deemed necessary.

The samples underwent lithological and granulometric analysis. Specifically, the laser diffraction method was applied to the<2mm fraction. The results of the granulometric analysis indicate that the samples are primarily composed of silt, followed by sand, and clay as the least dominant component.

Mineralogical analysis of the total samples was conducted using X-ray diffraction(XRD). The mineralogy of the clay minerals was determined through oriented, glycolated, and heated samples using XRD. The quantitative determination of mineral phases was performed using the method of the external standards. Five external standards were prepared with the participation of palygorskite-smectite-serpentinite-quartz, as well as six external standards with the participation of palygorskite-smectite-calcite and palygorskite-smectite-dolomite in specific ratios. The chemical composition of the bulk samples was determined in a certified laboratory abroad. The determination of the chemical composition of the clay fraction(<2µm) of the samples was performed using a portable X-ray fluorescence device(pXRF). The results of mineralogical and chemical analyses reveal a clear influence of ultramafic rocks and formations of the Mesohellenic Trough on the clastic materials of the deposition basins.

To detect the morphology and mineralogy of the clay samples ($<2\mu$ m), samples rich in palygorskite, rich in smectite, and mixed samples from the three locations/mines were selected. The analysis was conducted using field emission scanning electron microscopy(FESEM-EDS). A representative mixed sample with grain size $<2\mu$ m, was studied using transmission electron microscopy(TEM) in order to identify genetic or other relationships between palygorskite-smectite crystals. To evaluate the diagenesis of the examined sedimentary formations, the δ C¹³and δ O¹⁸ isotopes were determined in selected grains of secondary carbonate minerals (calcite,dolomite,and/or aragonite) that were isolated from the examined samples.

Fourier-Transform-Infrared-Spectroscopy (FTIR) was applied to representative samples rich in smectite, palygorskite, and mixed samples for the precise determination of their di-or trioctahedral character. The results of the mineralogical analysis indicate a close geochemical relationship between smectite and palygorskite. The chemical formula of smectite was found to be:[Na_(0,000-0,425)Ca_(0,000-0,142)K_(0,000-0,036)][Ti_(0,023-0,770)Al^{VI}_(0,251-1,195)Fe²⁺_(0,481-0,770)Mg_(0,588-1,508)][Si_(3,960-3,981)Al^{IV}_(0,019-0,040)]4O₂₀(OH)₂, while that of palygorskite is:[Na_(0,297-2,848)K_(0,000-0,004)][Ca_(0,141-0,844)Al^{VI}_(0,250-0,745)Fe²⁺_(0,254-0,676)Mg_(1,633-3,022)][Si_(7,932-7,989)Al^{IV}_(0,011-0,068)]sO₂₀(OH). Scanning and transmission electron microscopy images demonstrate the direct genetic origin of smectite from palygorskite. The FTIR results reveal that palygorskite exhibits both di-tri-octahedral character, while smectite is characterized as dioctahedral. Finally, the results of the C¹³ and O¹⁸ isotopes indicate that the paleoenvironment conditions of the study area is characterized by alternating warm and wet periods with dry to semi-arid periods.

Finally, the depositional environment is characterized as a distall lower fanlacustrine margin(of an alkaline lake).

9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Akbulut, A. and Kadir, S., 2003. The geology and origin of sepiolite, palygorskite and saponite in Neogene Lacustrine sediments of the Serinhisar-Acipayam Basin, Denizli, SW TURKEY, *Clays and Clay minerals*, 51, No 3, 2279-292.
- Allen B.L, Hajek B.F., 1989. Mineral occurrence in soil environment. In: Dixon JB, Weed SB, editors. Minerals in Soil Environments. Soil Science Society of America Book Series 1. Madison, WI, USA, Soil Science Society of America, 199-278.
- Alonso-Zarza A.M., 1999. Initial stages of laminar calcrete formation by roots: examples from the Neogene of central Spain, *Sedimentary Geology*, 126, 177-191.
- Alonso-Zarza A.M., 2003. Paleoenvironmental significance of Palustrine carbonates and calcretes in the geological record, *Earth-Science Reviews*, 60, Issues 3-4, 261-298.
- Alonso-Zarza A.M. & Arenas C., 2004. Cenozoic calcretes from the Teruel Graben, Spain: microstructure, stable isotope geochemistry and environmental significance, *Sedimentary Geology*, 167, 91-108.
- Alt, J. C., & Honnorez, J., 1984. Alteration of the upper oceanic crust, DSDP site 417: mineralogy and chemistry, *Contributions to Mineralogy and petrology*, 87, 149-169.
- Alt, J. C., Teagle, D. A., Brewer, T., Shanks III, W. C., & Halliday, A., 1998. Alteration and mineralization of an oceanic forearc and the ophiolite-ocean crust analogy, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 103(B6), 12365-12380.
- Anderson, D. W., Saggar, S., Bettany, J. R., & Stewart, J. W. B., 1981. Particle size fractions and their use in studies of soil organic matter: I. The nature and distribution of forms of carbon, nitrogen, and sulfur, *Soil Science Society of America Journal*, 45(4), 767-772.
- Angino, E. & Long, D., 1969. Geochemistry of Bismuth. Dowden, Hutchinson & Ross, Inc., Stroudsburg, Pennsylvania, 689.
- Artioli, G., Galli, E., Burattini, E., Cappuccio, G., Simeoni, S., 1994. Palygorskite from Bolca, Italy: a characterization by high-resolution synchrotron radiation powder diffraction and computer modeling, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* 5, 217-229.
- ASTM D2216: Standard Test Methods for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass.

- Atkins, D.H.F. & Smales, A.A., 1960. The determination of tantalum and tungsten in rocks and meteorites by neutron activation analysis, *Analytica Chimica Acta*, 22, 462-478.
- Aubouin, J., Blanchet, R., Cadet, J.P., Celet, P., Charvet, J., Chorowitz J., Cousin, M.
 & Rampnoux, J.P., 1970. Essai sur la geologie des Dinarides, *Bulletin of Geological Society of France*, 12, 1060-1095.
- Augsburger, M.S., Strasser, E., Perino, E., Mercader, R.C., and Pedregosa, J.C., 1998. FTIR and Mössbauer investigation of a substituted Palygorskite: Silicate with a channel structure, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 59, 175-180.
- Ayres, M., & Harris, N., 1997. REE fractionation and Nd-isotope disequilibrium during crustal anatexis: constraints from Himalayan leucogranites, *Chemical Geology*, 139(1-4), 249-269.
- Badraoui, M., Bloom, P. R., & Bouabid, R. (1992). Palygorskite Smectite association in a Xerochrept of the high Chaouia region of Morocco, *Soil Science Society of America Journal*, 56, 1640-1646.
- Bajnoczi B., Horvath Z., Demeny A. & Mindszenty A., 2006. Stable isotope geochemistry of calcrete nodules and septarian concretions in a Quaternary red clay Paleovertisol from Hungary, *Isotopes in Environmental Health Studies*, 42, 335-350.
- Baldermann, A., Mavromatis, V., Frick, P.M., Dietzel, M., 2018. Effect of aqueous Si/Mg ratio and pH on the nucleation and growth of sepiolite at 25 °C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 227, 211–226.
- Baron, F., Petit, S., Tertre, E., & Decarreau, A., 2016. Influence of aqueous Si and Fe speciation on tetrahedral Fe (III) substitutions in nontronites: A clay synthesis approach, *Clays and Clay Minerals*, 64(3), 230-244.
- Bailey, S.W., 1980. Structures of layer silicates. In: Brindley, G.W., Brown, G. (Eds.), Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification, *Mineralogical Society, London*, England, 1-124.
- Banfield, J.F, Jones, B.F., Veblen, D.R., 1991. An AEM–TEM study of weathering and diagenesis, Abert Lake, Oregon: I. Weathering reactions in the volcanics. *Geochimica Cosmochimica. Acta*, 55, 2781-2793.
- Barth, M. G., Mason, P. R., Davies, G. R., & Drury, M. R., 2008. The Othris Ophiolite, Greece: A snapshot of subduction initiation at a mid-ocean ridge, *Lithos*, 100(1-4), 234-254.
- Barth, M. G., & Gluhak, T. M., 2009. Geochemistry and tectonic setting of mafic rocks from the Othris Ophiolite, Greece, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 157, 23-40.
- Beccaluva, L., Ohnenstetter, D., Ohnensteter, M. & Paupy, A., 1984. Two magmatic series with island arc affinities within the Vourinos ophiolite, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 85, 253–271.

- Birsoy, R., 2002: Formation of sepiolite-Palygorskite and related minerals from solution, *Clays Clay Minerals*, 50, 736-745.
- Bishop J., Madejová J., Komadel P. & Fröschl H., 2002. The influence of structural Fe, Al and Mg on the infrared OH bands in spectra of dioctahedral Smectites, *Clay Minerals*, 37, 607-616.
- Blanc, P., Legendre, O., Gaucher, E.C., 2007. Estimate of clay minerals amounts from XRD pattern modeling: The Arquant model. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32 (1), 135-144.
- Boggs, S., 2006. Principles of Sedimentology and Stratigraphy (4th ed.). Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- Boni, M., Gilg, H.A., Aversa, G., Balassone, G., 2003. The "Calamine" of SW Sardinia (Italy): geology, mineralogy and stable isotope geochemistry of a supergene Zn-min- eralization, *Economic Geology*. 98, 731–748.
- Brookins, D. G., 1988. Eh-pH Diagrams for Geochemistry; Springer-Verlag: Berlin.
- Boynton, W. V., 1984. Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. *In Developments in geochemistry*, Elsevier, 2, 63-114
- Bradley, W.F., 1940. The structural scheme of attapulgite, *American Mineralogist* 25, 405-411.
- Brauner, K., Pressinger, A., 1956. Struktur und Entstehung des Sepioliths. *Tschermak's Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 6, 120–140.
- Brigatti, M. F., 1983. Relationships between composition and structure in Fe-rich Smectites, *Clay Minerals*, 18(2), 177-186.
- Bristow, T.F., Kennedy, M.J., Derkowski, A., Droser, M.L., Jiang, G., Creaser, R.A., 2009. Mineralogical constraints on the Paleoenvironments of the Ediacaran Doushantuo Formation, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the* United States of America, 106, 13190-13195.
- Broecker W.S., 1982. Ocean chemistry during glacial times. *Geochimica et CoSmeochimica Acta*, 46, 1689-1705.
- Brunn, J. 1956. Contribution à l'étude Géologique du Pinde Septentrional et d'une partie de la Macédoine Occidental, *Ann. Géol. Pays Hellén.*, 7, 1-358.
- Buseck, P.R., Cowley, J.M., Eyring, L., 1988. High-resolution Transmission Electron Microscopy: and Associated Techniques. Oxford University Press.
- Caillère, S., 1936. Thermal studies. Bull. Soc. France Miner., 59, 353-374.
- Caillère, S., 1951. Sepiolite. In: Brindley, G.W. (Ed.), X-Ray Identification and Structures of Clay Minerals, *Mineralogical Society*, London, 224-233.
- Calvo, J.P., Blanc-Valleron, M.M., Rodríguez-Aranda, J.P., Rouchy, J.M., Sanz, M.E. 1999: Authigenic clay minerals in continental evaporitic environments, *Spec. Publ. Int. Ass. Sediment.*, 27, 129–151.

- Calvo, J. P., Pozo, M., & Galán, E., 2015. Geology of magnesian clays in sedimentary and non-sedimentary environments, *Magnesian Clays: Characterization, Origin* and Applications, Pozo, M., Galán, E., Eds, 123-174.
- Callen, R.A., 1977: Late Cainozoic environments of part of northeastern South Australia, *Journal of Geological Society of Australia*, 100, 151-169.
- Callen, R.A., 1978. The Palygorskite event, 10th Int. Congress of Sedimentology Jerusalem, 1, 1665-1668.
- Cámara, F., Garvie, L.A.J., Devouard, B., Groy, T.L., Buseck, P.R., 2002. The structure of Mn-rich tuperssuatsiaite: a Plgygorskite-related mineral. Am. Mineral. 87, 1458–1463., S., Lekkas, E., Papanikolaou, D., Skarpelis, N., Venturelli, G. & Gallo, J. 1985. The ophiolite of the Koziakas range, Western Thessaly (Greece). N. Jb. Miner. Abh., 152, 1, 45–64.
- Capedri, S., Venturelli, G., Bocchi, G., Dostal, J., Garuti, G., & Rossi, A., 1980. The geochemistry and petrogenesis of an ophiolitic sequence from Pindos, Greece, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 74, 189-200.
- Capedri, S., Venturelli, G., Bebien, J., & Toscani, L., 1981. Low-and high-Ti ophiolites in Northern Pindos: petrological and geological constraints, *Bulletin Volcanologique*, 44 (3), 439-449.
- Capedri, S., Venturelli, G., & Toscani, L., 1982. Petrology of an ophiolitic cumulate sequence from Pindos, Greece, *Geological Journal*, 17(3), 223-242.
- Caspari, T., Bäumler, R., Norbu, C., Tshering, K., & Baillie, I. 2006. Geochemical investigation of soils developed in different lithologies in Bhutan, *Eastern Himalayas. Geoderma*, 136(1-2), 436-458.
- Celet, P. 1980. Les ophiolites des Héllénides centrales dans leur contexte géotectonique. In Ophiolites, *Proceedings of the International Ophiolite Symposium*, 1-8 April 1979, Nicosia, Cyprus. Geological Survey Department.
- Cerling, T.E., 1984. The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate, *Earth and Planetary Science Letters*, 71, 229-240.
- Cerling, T.E., 1991. Carbon dioxide in the atmosphere: evidence from Cenozoic and Mesozoic Paleosols, *American Journal of Science*, 291, 377-400.
- Cerling, T.E. & Hay, H.L., 1986. An isotopic study of Paleosol carbonates from Olduvai Gorge, *Quaternary Research*, 25, 63-78.
- Cerling, T. E., Quade, J., Wang, Y. & Bowman, J. R., 1989. Carbon isotopes in soils and Paleosols as ecologic and Paleoecologic indicators, *Nature*, 341, 138–139
- Cerling, T.E. & Quade, J., 1993. Stable carbon and oxygen isotopes in soil carbonates. In: Swart, P.K., Lohmann, K.C., McKenzie, J. & Savin S. (eds), Climate Change in Continental Isotopic Records, *Geophysical Monographs*, 78, 217-231.

- Chahi, A., Duplay, J. and Lucas, J., 1993. Analyses of Palygorskite and associated clays from the Jbel Rhassoul (Morocco): Chemical characteristics and origin of formation, *Clays and Clay Minerals*, 41, 401-411.
- Chahi, A., Fritz, B., Duplay, J., Weber, F., Lucas, J., 1997. Textural transition and genetic relationship between precursor stevensite and sepiolite in lacustrine sediments (Jbel Rhssoul, Morocco), *Clays and Clay Minerals*, 45, 378-389.
- Chahi, A., Petit, S., and Decarreau A., 2002 Infrared evidence of dioctahedraltrioctahedral site occupancy in Palygorskite, *Clays and Clay Minerals*, 50, 306-313.
- Chamley, H., 1989. Clay Sedimentology; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany.
- Chao, T.T. & Anderson, B.J., 1974. The scavenging of silver by manganese and iron oxides in stream sediments from two drainage areas in Colorado, *Chemical Geology*, 15, 159-167.
- Chen Zhanheng, 2011. Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry, *Journal of rare earths*, 29(1), 1-6.
- Chen, T., Xu, H., Lu, A., Xu, X., Peng, S. and Yue, S. 2004. Direct evidence of transformation from Smectite to Palygorskite: TEM investigation. Science in China Ser. D, *Earth Sciences*, 47, 11, 985-994.
- Chiari, G., Giustetto, R., Ricchiardi, G., 2003. Crystal structure refinements of Palygorskite and Maya Blue from molecular modeling and powder synchrotron diffraction, *European Journal of Mineralogy*, 15, 21-33.
- Chisholm, J.E., 1992. Powder diffraction patterns and structural models for Palygorskite, *Canadian Mineralogist*. 30, 61-73.
- Christ, C.L., Hathaway, J.C., Hostetler, P.B., Shepard, A.O., 1969. Palygorskite: new X-ray data. *American Mineral*ogist 54, 198-205.
- Christidis G.E., Katsiki P., Pratikakis A. & Kacandes G., 2010. Rheological properties of Palygorskite-Smectite suspensions from the Ventzia basin, W. Macedonia, Greece, *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 43, 2552–2569
- Chryssikos, G.D., Gionis, V., Kacandes, G.H., Stathopoulou, E.T., Suárez, M., García-Romero, E., et al., 2009. Octahedral cation distribution in Palygorskite, *American Mineral*ogist, 94, 200-203.
- Chukanov N., 2014. Infrared spectra of mineral species, Springer Geochemistry/Mineralogy
- Chung, F.H., 1974a. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix flushing method for quantitative multicomponent analysis, *Journal of Applied Crystallography*, 7 (6), 519-525.
- Chung, F.H., 1974b. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. II. Adiabatic principle of Xray diffraction analysis of mixtures, *Journal of Applied Crystallography*, 7 (6), 526-531.

- Ciccioli, P.L., Ballent, S., Tedesco, A.M., Barreda, V., Limarino, C.O., 2005. Hallazgo de depósitos cretácicos en la Precordillera de La Rioja (Formación Ciénaga del Río Huaco), *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 60, 122-131.
- Ciccioli, P.L., Limarino, C.O., Marenssi, S.A., Tedesco, A.M., Tripaldi, A., 2011. Tectosedimentary evolution of the La Troya–Vinchina depocenters (northern Bermejo basin, Tertiary), La Rioja Province, Argentina. In: Salfity, J.A., Marquillas, R.A. (Eds.), Cenozoic Geology of the Central Andes of Argentina. SCS Publisher, Salta, 91-110.
- Condie, K.C., 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales, *Chemical Geology*, 104, 1-37.
- Cook, H.E., Johnson, P.D., Matti, J.C. & Zemmels, I., 1975. Methods of sample preparation and X-ray diffraction data analysis. D.S.D.P., *Initial Rep.*, 28, 999-1007.
- Couture, R.A., 1977. Composition and origin of Palygorskite-rich and montmorillonite-rich zeolite-containing sediments from the Pacific Ocean, *Chemical Geology*, 19, 113–130.
- Curtis, C.D., 1964. Applications of the crystal-field theory to the inclusion of trace transition elements in minerals during magmatic differentiation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28, 389-403.
- Danelian, T., & Robertson, A. H., 2001. Neotethyan evolution of eastern Greece (Pagondas Mélange, Evia Island) inferred from radiolarian biostratigraphy and the geochemistry of associated extrusive rocks, *Geological Magazine*, 138(3), 345-363.
- Daoudi, L., 2004. Palygorskite in the uppermost cretaceous-eocene rocks from Marrakech high Atlas, Morocco, *Journal of African Earth Sciences*, 39(3-5), 353-358.
- de Bono, A., Vavassis, I., Stampfli, G. M., Martini, R., Vachard, D., & Zaninetti, L., 1998. New stratigraphic data on the Pelagonian pre-Jurassic units of Evia Island (Greece), *Annales géologiques des pays helléniques, sér,* 1(38), 11-24.
- de Lapparent, J., 1935. Sur un constituent essential des terres a foulon. C. R, Acad. Sci. Paris, 201, 481-482.
- Decarreau, A., Sautereau, J. P., & Steinberg, M., 1975. Genèse des minéraux argileux du Bartonien moyen du Bassin de Paris, *Bulletin de Minéralogie*, 98(2), 142-151.
- Decarreau, A., Bonnin, D., Badaut-Trauth, D., Couty, R., & Kaiser, P., 1987. Synthesis and crystallogenesis of ferric Smectite by evolution of Si-Fe coprecipitates in oxidizing conditions, *Clay Minerals*, 22(2), 207-223.
- Deer, W. A., Howie, R. A. and ZusSmean, J., 1962. Rock Forrning Minerals: vol. 1-5. Longmans, Green & Co., London

- Deines, P., 1980. The isotopic composition of reduced organic carbon. In: P. Fritz and J. Ch. Fontes (Editors), Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, 1, *The Terrestrial Environment*, A. Elsevier, Amsterdam, 329-406
- Deocampo, D. M., 2005. Evaporative evolution of surface waters and the role of aqueous CO2 in magnesium silicate precipitation: Lake Eyasi and Ngorongoro Crater, northern Tanzania, *South African Journal of Geology*, 108(4), 493-504.
- Deocampo, D.M.; Jones, B.F., 2014. Geochemistry of Saline Lakes. *In Surface and Groundwater, Weathering and Soils, Treatise on Geochemistry*, Drever, J.I., Ed.; Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 7 (7), 437-469.
- Deocampo, D. M., Cuadros, J., Wing-Dudek, T., Olives, J., & Amouric, M., 2009. Saline lake diagenesis as revealed by coupled mineralogy and geochemistry of multiple ultrafine clay phases: Pliocene Olduvai Gorge, Tanzania, *American Journal of Science*, 309(9), 834-868.
- Deocampo, D. M., & Ashley, G. M., 1999. Siliceous islands in a carbonate sea; Modern and Pleistocene spring-fed wetlands in Ngorongoro Crater and Oldupai Gorge, Tanzania, *Journal of Sedimentary Research*, 69(5), 974-979.
- Desprairies, A., 1979. Etude sédimentologique de formations à caractère flysch et molasse, Macédoine, Epire (Grèce). *Mem. Soc. Géol. France*, 136, 1-80.
- Dijkstra, A. H., Drury, M. R., & Vissers, R. L., 2001. Structural petrology of plagioclase peridotites in the West Othris Mountains (Greece): melt impregnation in mantle lithosphere, *Journal of Petrology*, 42(1), 5-24.
- Dotsika, E., & Michael, D. E., 2018. Using stable isotope technique in order to assess the dietary habits of a Roman population in Greece. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 22, 470-481.
- Drits, V.A. and Aleksandrova, V.A., 1966. The crystallochemical nature of Plgygorskites. *Zap. Vses. Mineralog. Obschestva*, 95, 551–560.
- Drits, V.A., Sokolova, G.V., 1971. Structure of Palygorskite. Sov. Phys., Crystallogr., 16, 183–185.
- Eberl, D.D., 2003. User's guide to RockJock- A program for determining quantitative mineralogy from powder X-ray diffraction data, *Geological Survey*, open file report, 03-78, 48.
- Eberl, D.D., Jones, B.F., Khoury, H.N., 1982. Mixed layer Kerolite-Stevensite from the Amargosa Desert, Nevada, *Clays and Clay Minerals*, 30, 321–326.
- Economou, M. I., & Naldrett, A. J., 1984. Sulfides associated with podiform bodies of chromite at Tsangli, Eretria, Greece, *Mineralium Deposita*, 19, 289-297.
- Egerton, R.F., 2011. Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM, second ed. Springer.

- Ehrmann, W., Setti, M., Marinoni, L., 2005. Clay minerals in Cenozoic sediments off CapeRoberts (McMurdo Sound, Antarctica) reveal Paleoclimatic history, *Paleogeography Paleoclimatology Paleoecology*, 229 (3), 187-211.
- El Prince, A.M., Mashhady, A.S., Aba-Husayn, M.M., 1979. The occurrence of pedogenic Palygorskite (attapulgite) in Saudi Arabia, *Soil Science*, 128, 211-218.
- Elzea, J.M. and Murray, H.H., 1994. Bentonite in D.D Carr (ed), *Industrial Minerals* and Rocks, 6th Ed. SME, 233-248.
- Eren, E., Kadir, S., Hatipoglu, Z., Gül, M., 2008. Quaternary calcrete development in the Mersin area, southern Turkey, *Turkish Journal of Earth Science*, 17, 763-784.
- Eren M., 2011 Stable isotope geochemistry of Quaternary calcretes in the Mersin area, southern Turkey a comparison and implications for their origin, *Chemie der Erde*, 71, 31-37.
- Eslinger, E., Pevear, D., 1988. Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers, Short Course 22, Society for Economic Paleontologists and Mineralogists: Tulsa, OK, USA.
- Esteoule-Choux, J., 1984. Palygorskite in Tertiary deposits of the Armorican Massif. In: Palygorskite-Sepiolite Occurrences in Sedimentology, *Elsevier*, Amsterdam, 37, 75-84.
- Fahey, J.J., Ross, M., Axelrod, J.M., 1960. Loughlinite, a new hydrous sodium magnesium silicate. *American Mineralogist*, 45, 270-281.
- Farmer V. C., 1974. Infrared spectra of minerals. In: Farmer VC, editor. Monograph 4. London, UK, *Mineralogical Society*, 331-363.
- Farmer, V.C., Russell, J.D., 1964. The infra-red spectra of layer silicates, *Spectrochimica Acta*, 20, 1149-1173.
- Ferraris, G., Belluso, E., Khomyakov, A. P., & Soboleva, S. V., 1998. Kalifersite, a new alkaline silicate from Kola Peninsula (Russia) based on a Palygorskitesepiolite polysomatic series, *European Journal of Mineralogy*, 10 (5), 865-874.
- Fergusson, J.E., 1990. The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects. Pergamon Press, Oxford, U.K., 614 pp.Ferraris, G., Khomyakov, A.P., Belluso, E., Soboleva, S.V., 1998. Kalifersite, a new alkaline silicate from Kola Peninsula (Russia) based on the Palygorskite-sepiolite polysomatic series, *European Journal of Mineralogy*, 10, 865-874.
- Fesharaki, O., Garcia-Romero, E., Cuevas-Gonzalez, J., Lopez-Martinez, N., 2007. Clay mineral genesis and chemical evolution in the Miocene sediments of Somosaguas, Madrid Basin, Spain, *Clay Minerals*, 42 (2), 187-201

- Filippidis, A., 1997. Chemical variation of chromite in the central sector of xerolivado chrome mine of Vourinos, Western Macedonia, Greece, *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte*, 354-370.
- Fleet, A. J., 1984. Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements, *In Developments in geochemistry*, Elsevier, 2, 343-373.
- Fleischer, M., Murata, K.J., Fletcher, J.D. & Narten, P.F., 1952. Geochemical association of niobium (columbium) and titanium and its geological and economic significance, US Geological Survey Circular, 225, Washington D.C., 13
- Folk, R.L., 1974. The natural history of crystalline calcium carbonate: effect of magnesium content and salinity, *Journal of Sedimentary Research*, 44, 40-53.
- Folk, R. L., Andrews, P. B., & Lewis, D. W., 1970. Detrital sedimentary rock classification and nomenclature for use in New Zealand, *New Zealand journal* of geology and geophysics, 13(4), 937-968.
- Frost R.L. & Kristof J., 1997. Intercalation of halloysite : a Raman spectroscopy study, *Clays and Clay Minerals*, 45, 551-563
- Frost R.L., Tran T.H., Kristof J., 1997. FT-Raman spectroscopy of the lattice region of kaolinite and its intercalates, *Vibrational Spectroscopy*, 13, 175-186
- Frost, R.L., Cash, G.A. and Kloprogge, J.T., 1998. 'Rocky Mountain leather', sepiolite and attapulgite an infrared emission spectroscopic study, *Vibrational Spectroscopy*, 16, 173-184.
- Frost R.L., Kristof J., Paroz G.n., Kloprogge J.T., 1998a. Role of water in the hydrazine, *Journal of Colloid and Interface Science*, 208, 216-225
- Frost R.L., Kristof J., Paroz G.N. Tran T.H., Kloprogge J.T., 1998b. The role of water in the intercalation of kaolinite with potassium acetate, *Journal of Colloid and Interface Science*, 204, 227-236
- Frost R.L., Kloprogge J.T., Kristof J., Horvath E., 1999a. Deintercalation of hydrazine-intercalated low-defect kaolinite, *Clays and Clay Minerals*, 47, 732-741
- Frost R.L., Kristof J., Horvath E., Kloprogge J.T., 1999b. Modification of the kaolinite hydroxyl surfaces through the application of pressure and temperature. part III, *Journal of Colloid and Interface Science*, 214, 380-388
- Frost R.L., Kristof J., Paroz G.N., Kloprogge J.T., 1999c. Intercalation of kaolinite with acetamide, *Physical Chemistry Minerals*, 26, 257-263
- Frost R.L., Kristof J., Horvath E., Kloprogge J.T., 2000a. Vibrational spectroscopy of formamide-intercalated kaolinites, *Spectrochimica Acta*, A156, 1191-1204
- Frost R.L., Kristof J., Mako E., Kloprogge J.T., 2000b. Modification of the hydroxyl surface of potassium acetate intercalated halloysite between 25 and 300°C, *American Mineralogist*, 85, 1735-1743

- Frost RL, Locos OB, Ruan J, Kloprogge JT, 2001. Near infrared and mid-infrared spectroscopic study of sepiolites and Palygorskites, *Vibrational Spectroscopy*, 27, 1-3.
- Frost R.L., Kristof J., Horvath E., Kloprogge J.T., 2001a. The modification of xydroxyl surfaces of formamide-intercalated kaolinites synthesized by controlled rate thermal analysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, 239, 126-133
- Frost R.L., Kristof J., Horvath E., Kloprogge J.T., 2001b. Separation of adsorbed formamide and intercalated formamide using controlled rate thermal analysis methodology. Langmuir 17, 3216-3222
- Frost R.L., Kristof J., Horvath E., Martens W.N., Kloprogge J.T., 2002. Complexity of intercalation of hydrazine into kaolinite – a-controlled rate thermal analysis and DRIFT spectroscopy study, *Journal of Colloid and Interface Science*, 251, 350-359
- Frost R.L., Horvath E., Mako E. & Kristof J., Cseh T., 2003. The effect of mechanochemical activation upon intercalation of a high-defect kaolinite with formamide, *Journal of Colloid and Interface Science*, 265, 386-395
- Furquim, S.A.C., Graham, R.C., Barbiero, L., 2008. Mineralogy and genesis of Smectites in an alkaline-saline environment of pantanal wetland, Brazil, *Clay Minerals*, 56, 579-595.
- Galán, E., Brell, J. M., La Iglesia, A., & Robertson, R. H. S., 1975. The Caceres Palygorskite deposit, Spain. In Proceedings of the International Clay Conference, Mexico. Applied Publishing, Wilmette, Illinois, 81-94.
- Galán, E., and A. Castillo., 1984. Sepiolite-Palygorskite in Spanish Tertiary Basins: Genetical patterns in continental environments, *In Palygorskite-Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses*, A. Singer and E. Galán, eds. Dev. in Sediment., 37, Amsterdam, Elsevier, 87-124.
- Galán, E., Ferrero, A., 1982. Palygorskite-sepiolite clays of Lebrija, Southern Spain, *Clays and Clay Minerals*, 30, 191-199.
- Galán, E., Carretero, M.I., 1999. A new approach to compositional limits for sepiolite and Palygorskite, *Clays and Clay Minerals*, 47, 399-409.
- Galán, E., Pozo, M., 2011. Palygorskite and sepiolite deposits in continental environments. Description, genetic patterns and sedimentary settings. In Developments in Palygorskite-Sepiolite Research, *Developments in Clay Science* 3 Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 125-174.
- Gao, S., Luo, T.-C., Zhang, B.-R., Zhang, H.-F., Han, Y.-W., Zhao, Z.-D. and Hu, Y.-K., 1998. Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 1959-1975.

- Garcia-Romero, E., Suarez, M., Santaren, J., Alvarez, A., 2007. Crystal chemical characterization of the Palygorskite and sepiolite from the Allou Kagne deposit, Senegal, *Clays and Clay Minerals*, 55, 606-617.
- Garcia-Romero E. & Suarez M., 2010 On the chemical composition of sepiolite and Palygorskite, *Clays and Clay Minerals*, 58, 1-20.
- Garcia-Romero, E. and Suarez, M., 2018. A structure-based argument for nonclassical crystal growth in natural clay minerals, *Mineralogical Magazine*, 82(1), 171-180.
- Gartzos, E., Migiros, G., & Parcharidis, I., 1990. Chromites from ultramafic rocks of northern Evia (Greece) and their geotectonic significance, *Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen*, 70(2), 301-307.
- Gates W.P., 2005. Infrared spectroscopy and the chemistry of dioctahedral Smectites. Pp. 126–128 in: *The Application of Vibrational Spectroscopy to Clay Minerals* and Layered Double Hydroxides (J.T. Kloprogge, editor). *The Clay Minerals* Society, Chantilly, VA, USA.
- Gates W.P., 2008. Cation mass-valence sum (CM-VS) approach to assigning OHbending bands in dioctahedral Smectites, *Clays and Clay Minerals*, 56, 10-22.
- Gaudin A., Petit S., Rose J., Martin F., Decarreau A., Noack Y. and Borschneck D., 2004. The accurate crystal chemistry of ferric Smectites from the lateritic nickel ore of Murrin Murrin (Western Australia). II. Spectroscopic (IR and EXAFS) approaches, *Clay Minerals*, 39, 453-467
- Gilg, H.A., Boni, M., Hochleitner, R., Struck, U., 2008. Stable isotope geochemistry of carbonate minerals in supergene oxidation zones of Zn–Pb deposits. *Ore Geology Reviews*. 33, 117-133.
- Gillis, K. M., & Robinson, P. T., 1990. Patterns and processes of alteration in the lavas and dykes of the Troodos Ophiolite, Cyprus, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 95(B13), 21523-21548.
- Gionis V., Kacandes G.H., Kastritis I.D. & Chryssikos G.D., 2006. On the structure of Palygorskite by mid and near-infrared spectroscopy, *American Mineralogist*, 91, 1125-1133.
- Gionis V., Kacandes G.H., Kastritis I.D. & Chryssikos G.D., 2007. Combined nearinfrared and XRD investigation of the octahedral sheet composition of Palygorskite, *Clays and Clay Minerals*, 55, 543–553.
- Gislason S.R., Arnorsson S., Armannsson H., 1996. Chemical weathering of basalt in southwest Iceland: effects of runoff, age of rocks and vegetative/glacial cover, *American Journal of Science*, 296, 837-907.
- Giustetto, R., Chiari, G., 2004. Crystal structure refinement of Plgygorskite from neutron powder diffraction, *European Journal of Mineralogy*, 16, 521-532.
- Grim R.E., 1968. Clay Mineralogy, McGraw-Hill, New York.

- Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., et al., 2007. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, third ed. Springer
- Gondi, F., Panto, G., Feher, J., Bogye, G. & Alfthan, G., 1992. Selenium in Hungary the Rock-Soil-Human System, *Biological Trace Element Research*, 35(3), 299-306.
- Gong S.Y., Mii H.S., Wei K.Y., Horng C.S., You C.F., Huang F.W., Chi W.R., Yui T.Z., Torng P.K., Huang S.T., Wang S.W., Wu J.C. & Yang K.M. 2005. Dry climate near the Western Pacific Warm Pool: Pleistocene caliches of the Nansha Islands, South China Sea, *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 226, 205-213.
- Goodhew, P.J., Humphreys, J., Beanland, R., 2001. Electron Microscopy and Analysis, third ed. CRC Press
- Goodman, B. A., Russell, J. D., Fraser, A. R., & Woodhams, F. W. D., 1976. A Mössbauer and IR spectroscopic study of the structure of nontronite, *Clays and Clay Minerals*, 24, 53-59.
- Goudie, A.S. 1983. Calcrete. in: *Chemical Sediments and Geomorphology* (A.S. Goudie and K. Pye, editors), Academic Press, London, New York, 93-131
- Green, D. H., Morgan, J. W., & Heier, K. S., 1968. Thorium, uranium and potassium abundances in peridotite inclusions and their host basalts, *Earth and Planetary Science Letters*, 4(2), 155-166.
- Gromet, L. P., Haskin, L. A., Korotev, R. L., & Dymek, R. F., 1984. The "North American shale composite": Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et cosmochimica acta*, 48(12), 2469-2482.
- Guggenheim, S., 2015. Introduction to Mg-rich clay minerals: Structure and composition. In Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications; Pozo, M., Galán, E., Eds.; *Digilabs*: Bari, Italy, 1-62.
- Guggenheim, S., Eggleton, R.A., 1988. Crystal chemistry, classification, and identification of modulated layer silicates. In: Bailey, S.W. (Ed.), Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of the Micas). Reviews in Mineralogy, 20, *Mineralogical Society of America*, Washington, DC, 675-725.
- Guggenheim, S., Adams, J.M., Bain, D.C., Bergaya, F., Brigatti, M.F., Drits, V.A., et al., 2006. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature- Committee for 2006. *Clays and Clay Minerals*, 54, 761-772 and Clay Minerals, 41, 863–878.
- Güven, N., Caillere, J.P.E., Fripiat, J.J., 1992. The coordination of aluminum ions in the Palygorskite structure. *Clays and Clay Minerals*, 40 (4), 457-461.
- Haden, L.W. Jr. and Schwint, A.I., 1967. Attapulgite its properties and applications, *Industrial and Engineering Chemistry*, 59(9), 8-69.

- Hatzipanagiotou, K. & Pe-Piper, G., 1995. Ophiolitic and sub-ophiolitic metamorphic rocks of the Vatera area, southern Lesbos (Greece): geochemistry and geochronology. *Ofioliti*, 20, 17-29.
- Hayes, P.D., Grossman, E.L., 1991. Oxygen isotopes in meteoric calcite cements as indicators of continental Paleoclimate. *Geology*, 19, 441-444
- Heinrichs, H., 1974. Die Untersuchung von Gesteinen und Gewassern auf Cd, Sb, Hg, Pb, Bi mit der flammenlosen Atomabsorption. Unpublished Ph.D. thesis, University of Gottingen, 38.
- Heinrichs, H., Schulz-Dobrick, B. & Wedepohl, K.H., 1980. Terrestrial geochemistry of Cd, Bi, Tl, Pb, Zn, and Rb. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1519-1533.
- Heivilin G.F. and Murray H.H., 1994. Hormites: Palygorskite (attapulgite) and sepiolite. In: Car D. (senior ed.), Industrial Minerals and Rocks, Michigan, Braun-Brumfield, Inc., Ann Arbor pp. 249-254Heller-Kalai, L., Rozenson, I., 1981. Mössbauer studies of Palygorskite and some aspects of Palygorskite mineralogy. *Clays Clay Minerals*, 29, 226–232.
- Hillier, S., & Pharande, A. L., 2008. Contemporary pedogenic formation of Palygorskite in irrigation-induced, saline-sodic, shrink-swell soils of Maharashtra, India. *Clays and Clay Minerals*, 56(5), 531-548.
- Hem, J.D., 1992. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. *United States Geological Survey Water Supply*, Paper 2254, Third Edition, 263.
- Holyk, W., & Ahrens, L. H., 1953. Potassium in ultramafic rocks, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4(5), 241-250.
- Horvath E., Kristof J., Frost, R., Redey, A., Vagvolgyi, V and Cseh, T. 2003. Hydrazine-hydrate intercalated halloysite under controlled-rate thermal analysis conditions, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 71,707-714.
- Howard, J.H., 1977. Geochemistry of selenium: formation of ferroselite and selenium behaviour in the vicinity of oxidising sulfide and uranium deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, 1665-1678.
- Hutton, J.T. & Dixon, J.C., 1981. The chemistry and mineralogy of some South Australian calcretes and associated soft carbonates and their dolomitization. *Journal of the Geological Society of Australia*, 28, 71-80.
- Ingles, M., and Anadon, P., 1991. Relationship of clay minerals to depositional environment n the non-marine Eocene Pontils Group, SE Ebro basin (Spain), *Journal of Sedimentary Petrology*, 61, 926-939.
- Isphording, W.C., 1984. The clays of Yucatan, Mexico: A contrast in genesis. In: Palygorskite-Sepiolite Occurrences, Genesis and Uses (A. Singer and E. Gálan, editors), *Developments in Sedimentology*, Elsevier, Amsterdam, 37, 59-73.

- Jackson M.L., 1974. Soil chemical analysis. Advanced course, 2nd ed. Madison, Wisconsin, 690.
- James N.P. & Choquette P.W., 1984. Diagenesis 9. Limestones The meteoric diagenetic environment, *Geoscience Canada*, 11, 161-194.
- Jimenez de Cisneros C., Molina J.M., Nieto L.M., Ruiz- Ortiz P.A. & Vera J.A., 1993. Calcretes from a Paleosinkhole in Jurassic Paleokarst (Subbetic, southern Spain), Sedimentary Geology, 87, 13-24.
- Jamoussi, F., Ben Aboud, A., López-Galindo, A., 2003. Palygorskite genesis through silicate transformation in Tunisian continental Eocene deposits. *Clay Minerals*, 38, 187-200
- Jones, B. F., & Mumpton, F. A., 1986. Clay mineral diagenesis in lacustrine sediments. *United States Geological Survey Bulletin*, 1578, 291-300.
- Jones, B.F and Galán E., 1988. Sepiolite and Palygorskite. In: Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas) (S.W. Bailey, editor). Reviews in Mineralogy, *Mineralogical Society of America*, Washington, 19, 631-674.
- Jones, G. & Robertson, A.H.F., 1991. Tectono-stratigraphy and evolution of the Mesozoic Pindos ophiolite and related units, northwestern Greece, *Journal of* the Geological Society, 148, 267–288.
- Kabata-Pendias, A., 1995. Agricultural problems related to excessive trace metal contents of soils, *In Heavy metals: problems and solutions*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 3-18
- Kabata-Pendias, A., 2001. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 413.
- Kabata-Pendias, A., & Mukherjee, A. B., 2007. Trace elements from soil to human. Springer Science & Business Media.
- Kadir, S., Eren, M., Kuelah, T., Oenalgil, N., Cesur, M., & Guerel, A., 2014. Genesis of Late Miocene-Pliocene lacustrine Palygorskite and calcretes from Kırşehir, central Anatolia, Turkey, *Clay Minerals*, 49, 473-494.
- Kalkowsky, E., 1880. Über die Erforschung der archaeischen Formationen, Neues Jahrb. Min. Geol. Palaeont. Monatsh, 1, 1-29.
- Kaplan, MY, Eren, M, Kadir, S, Kapur, S., 2013. Mineralogical, geochemical and isotopic characteristics of Quaternary calcretes in the Adana region, southern Turkey: Implications on their origin, *Catena*, 101, 164-177.
- Karakaya, N., Karakaya, MÇ., Temel, A., 2011. Mineralogical and geochemical characteristics and genesis of the sepiolite deposits at Polatli Basin (Ankara, Turkey), *Clays and Clay Minerals*, 59, 286-314.
- Karup-Møller, S., and Petersen, O.V., 1984. Tuperssuatsiaite, a new mineral species from the Ilímaussaq intrusion in South Greenland, *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 11, 501-512.

- Kastner, M., 1981. Authigenic silicates in deep-sea sediments: formation and diagenesis. In: C. Emiliani (Editor), The Sea, Vol.7. *The Oceanic Lithosphere*. Wiley, New York, N.Y., 915-980.
- Kaufhold S., Chryssikos G.D., Kacandes G., Gionis V., Ufer K and Dohrmann R., 2019. Geochemical and mineralogical characterization of Smectites from the Ventzia basin, Western Macedonia, Greece, *Clay Minerals*, 54, 95-107.
- Khademi H. & Mermut A.R., 1998 Source of Palygorskite in gypsiferous aridisols and associated sediments in central Iran, *Clay Minerals*, 33, 561-578.
- Khadkikar, A.S., Chamyal, L.S., Ramesh, R., 2000. The character and genesis of calcrete in Late Quaternary alluvial deposits, Gujarat, western India, and its bearing on the interpretation of ancient climates. *Paleogeography Paleoclimatology Paleoecology*, 162, 239-261.
- Kahle, M., Kleber, M., Jahn, R., 2002. Review of XRD-based quantitative analyses of clay minerals in soils: the suitability of mineral intensity factors, *Geoderma* 109 (3), 191-205.
- Keller, W. D., Reynolds, R. C., & Inoue, A., 1986. Morphology of clay minerals in the Smectite-to-illite conversion series by scanning electron microscopy, *Clays and Clay Minerals*, 34, 187-197.
- Khomyakov, A.P., 1995. Mineralogy of Hyperagpaitic Alkaline Rocks. Clarendon, Oxford.
- Khoury, H.M., Eberl, D.D., Jones, B.F., 1982. Origin of magnesium clays from the Amargosa Desert, Nevada, *Clays and Clay Minerals*, 30, 327–336.
- Klug, H.P., and Alexander, L.E., 1974. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition, *John Wiley and Sons*, New York, 992.
- Koch, R., & Neumeister, H., 2005. Zur Klassifikation von Lößsedimenten nach genetischen Kriterien, Zeitschrift für Geomorphologie, 183-203.
- Konstantopoulou, G. & Economou-Eliopoulos, M., 1990. Geochemistry of the Vourinow chromite, Greece, *Proceedings, Ophiolites and oceanic lithosphere, Troodos* '87, Cyprus, 605-613
- Köster, H. M., Ehrlicher, U., Gilg, H. A., Jordan, R., Murad, E., & Onnich, K., 1999. Mineralogical and chemical characteristics of five nontronites and Fe-rich Smectites, *Clay Minerals*, 34(4), 579-599.
- Kostopoulos, D., 1988. Geochemistry and tectonic setting of the Pindos Ophiolite, northwestern Greece. PhD thesis, 498.
- Kostopoulos, D.S., Koufos, G.D., 2000. Palaeoecological remarks on Plio-Pleistocene mammalian faunas. Comparative analysis of several Greek and European assemblages. In: Mediterranean Neogene cyclostratigraphy in marine-

continental deposits. *Geological Society of Greece, special publications*, 9, 139-150.

- Koutsovitis, P., 2017. High-pressure subduction-related serpentinites and metarodingites from East Thessaly (Greece): Implications for their metamorphic, geochemical and geodynamic evolution in the Hellenic–Dinaric ophiolite context. *Lithos*, 276, 122-145
- Koutsovitis, P., Magganas, A., Pomonis, P., & Ntaflos, T., 2013. Subduction-related rodingites from East Othris, Greece: Mineral reactions and physicochemical conditions of formation. *Lithos*, 172, 139-157.
- Koutsovitis, P., Magganas, A., Ntaflos, T., & Koukouzas, N., 2018. Rodingitization and carbonation, associated with serpentinization of Triassic ultramafic cumulates and lavas in Othris, Greece. *Lithos*, 320, 35-48.
- Krekeler, M. P., Hammerly, E., Rakovan, J., & Guggenheim, S. 2005. Microscopy studies of the Palygorskite-to-Smectite transformation, *Clays and Clay Minerals*, 53(1), 92-99.
- Kristóf, J., Frost, R., Kloprogge, J., Horváth, E., & Gábor, M., 1999. Thermal behavior of kaolinite intercalated with formamide, dimethyl sulphoxide and hydrazine, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 56(2), 885-891.
- Kuo, J., 2014. Processing Plant Tissues for Ultrastructural Study. In: Kuo, J. (eds) Electron Microscopy. Methods in Molecular Biology, vol 1117. Humana Press, Totowa, 39-55.
- Lasaga, A.C. Kinetic., 1998. Theory in the Earth Sciences; Holland, H.D., Ed., *Princeton University Press*, Princeton, NJ, USA.
- Le Bail, A., 2005. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection, *Powder diffraction*, 20(4), 316-326.
- Leeder, M., 2011. Sedimentology and sedimentary basins from turbulence to tectonics (2nd ed.). Chichester, West Sussex, UK: Wiley-Blackwell.
- Leguey, S., Martin-Rubi, J.A., Casas, J., Marta, J., Cuevas, J., Alvarez, A. and Medina, J.A., 1995. Diagenetic evolution and mineral fabric in sepiolitic materials from the Vicalvaro deposit (Madrid Basin). Pp. 383 – 392 in: Clays Controlling the Environment (G.J. Churchman, R.W. Fitzpatrick and R.A. Eggleton, editors). *Proceedings of the 10th International Clay Conference*, Adelaide, Australia, 1993. CSIRO Publishing, Melbourne, Australia.
- Levinson, A.A., 1974. Introduction to Exploration Geochemistry. *Applied Publishing Ltd.*, Wilmette, Illinois, USA, 614.
- Levinson, A.A., 1980. Introduction to Exploration Geochemistry. *Applied Publishing Ltd.*, Wilmette, Illinois, USA, 924.

- Lottermoser, B.G., Ashley, P.M. & Lawie, D.C., 1999. Environmental geochemistry of the Gulf Creek copper mine area, north-eastern New South Wales, Australia. *Environmental Geology*, 39, 61-74.
- Lueth, V.W., 1999a. Bismuth: Element and geochemistry. In: C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Editors), *Encyclopedia of Geochemistry. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht*, Germany, 43-44.
- Lyon, G. L., Brooks, R. R., & Peterson, P. J., 1970. Some trace elements in plants from serpentine soils. *New Zealand journal of science*, 13, 133-139.
- Macdonald, R., Upton, B.G.T. & Thomas, J.E., 1973. Potassium and fluorite-rich hydrous phase co-existing with peralkaline granite in South Greenland. Earth and *Planetary Science Letters*, 18, 217-222.
- Mackenzie, R.C., Wilson, M.J., Mashhdy, A.S., 1984: Origin of Palygorskite in some soils of the Arabian Peninsula. in: "Palygorskite–Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses". *Developments in Sedimentology*, A. Singer, E. Galán, eds., Elsevier, New York, 177-186.
- McLennan, S. M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and ~dirnenta~ processes. *Rev. Mineral.*, 11, 169-200
- McLennan, S.M., 1999c. Yttrium. In: C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Editors), Encyclopedia of Geochemistry. *Kluwer Academic Publishers, Dordrecht*, Germany, 673.
- Madejová J., Komadel P. & Cicel B., 1994. Infrared study of octahedral site populations in Smectites. *Clay Minerals*, 29, 319–326.
- Madejová J. & Komadel P., 2001. Baseline studies of the Clay Minerals Society source clays: infrared methods. *Clays and Clay Minerals*, 49, 410–432.
- Madejová, J., Komadel, P., 2005. Information available from infrared spectra of the fine fraction of bentonites. In Klopproge, J.T. (Ed.), The Application of Vibrational Spectroscopy to Clay Minerals and Layered Double Hydroxides, CMS Workshop Lectures, Vol. 13, The Clay Mineral Society, Aurora, CO, pp. 65–98. Marshall, C.P. & Fairbridge, R.W. (Editors), 1999. *Encyclopedia of geochemistry*. Kluwer, Netherlands, 712
- Martin Vivaldi, J. L., & Cano Ruiz, J., 1953. Contribución al estudio de la sepiolita (I) Caracterización y propiedades de sepiolitas espanolas. *Anales de edafologia y Fisiologia Vegeta*l, XII-XI, 829-855.
- Martin-Vivaldi, J.L., Cano Ruiz, J., 1956. Contribution to the study of sepiolite: II. Some considerations regarding the mineralogical formula. In: Proceedings of four National Conference on Clays and Clay Minerals, vol. 156, National Academy of Sciences. National Research Council, 173-176.
- Martín Vivaldi, J.L., Fenoll, P., 1970. Palygorskites and sepiolites (hormites). In: Mackenzie, R.C. (Ed.), Differential Thermal Analysis, vol. I. Academic Press, London, Meunier, A. Clays; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 553-573

- Mason, B. & Moore, C.B., 1982. "Principle of Geochemistry", 4th Edition, Wiley, New York, 46-177
- McDonough, W. F., & Sun, S. S., 1995. The composition of the Earth. *Chemical geology*, 120(3-4), 223-253.
- Mclean, S.A., Allen, B.L. and Craig, J.R., 1972. The occurrences of sepiolite and attapulgite on the South High Plains. *Clays and Clay Minerals*, 20, 143-149.
- Meunier, A., 2005. Clays. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 472.
- Mielke, J.E., 1979. Composition of the Earth's crust and distribution of the elements. In: F.R. Siegel (Editor), Review of research on modern problems in geochemistry. *International Association for Geochemistry and Cosmochemistry*. *Earth Science Series, 16*, UNESCO Report SC/GEO/544/3, Paris, 13-37
- Millot, G., 1954. La Ghassolite, pôle magnésien de la série des montmorillonites, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 238, 257-259.
- Millot, G. 1970. Geology of Clays, Springer, Berlin/Heidelberg, Germany.
- Millot G. 1977. Geology of Clays, Springer, New York, N.Y. 426.
- Moores, E.M., 1969. Petrology and structure of Vourinos ophiolitic complex of northern Greece, *Geological Society of America, Special paper*, 118.
- Moore, D.C. and Reynolds, R.C., 1997. X-ray Diffraction and identification and Analysis of clay Minerals. Second edition. Oxford University Press, 378.
- Morse J.W., Mackenzie F.T., 1990. Geochemistry of Sedimentary Carbonates. *Developments in Sedimentology*, 48, 707.
- Müller, G., Irion, G., and Forstner, U., 1972. Formation and diagenesis of inorganic Ca–Mg carbonates in the lacustrine environment, *Naturwissenschaften*, 59, 158-164.
- Murray, H.H., 2007. Applied Clay Mineralogy, Elsevier, Amsterdam
- Murray, H.H., 1994. Clays. In: Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, Society for Mining Metallurgy and Exploration Inc, Littleton Colorado, 229-232.
- Murray, H.H. and Zhou, H., 2006. Palygorskite and Sepiolite (Hormites). In: Industrial Minerals and Rocks, 7th Edition, *Society for Mining Metallurgy and Exploration Inc*, Littleton Colorado, 401-406.
- Nagy, B., Bradley, W.F., 1955. The structural scheme of sepiolite. *American Mineralogist*, 40, 885-892.
- Neaman, A., & Singer, A., 2011. The effects of Palygorskite on chemical and physicochemical properties of soils, *Developments in clay science*, 3, 325-349.
- Nesbitt, H.W., Markovics, G., Price, R.C., 1980. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1659-1666.

- Nesbitt, H. W., MacRae, N. D., & Kronberg, B. I., 1990. Amazon deep-sea fan muds: light REE enriched products of extreme chemical weathering, *Earth and Planetary Science Letters*, 100(1-3), 118-123.
- Neuendorf, K.K.K., Mehl, J.P., Jackson, J.A., 2005. Glossary of Geology, American *Geological Institute: Alexandria*, VA, USA
- Newman, A.C.D., Brown, G., 1987. The chemical constitution of clays. In: Newman, A.C.D. (Ed.), Chemistry of Clays and Clay Minerals. Monograph, 6, *Mineralogical Society*, London, England, 1-128.
- Nicolopoulou, A., Papoulis, D., Komarneni, S., Tsolis-Katagas, P., Panagiotaras, D., Kacandes, G.H., Zhang, P., Yin, S., Sato, T., 2009. Solve thermal preparation of TiO2/saponite nanocomposites and photocatalytic activity. *Applied Clay Science*, 46, 363-368.
- Nielsen, A.E., 1964. Kinetics of Precipitation; Pergamon Press: New York, NY, USA.
- Odom, I.E., 1984. Smectite clay minerals: Properties and uses, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, A311, 391-400.
- Önal, M., 2006. Determination of chemical formula of a Smectite. *Chemistry and Chemical Engineering Communications Faculty of Sciences*, University of Ankara, Series B, 52(02).
- Özkan, A.I., Ross, G.J., 1979. Ferruginous beidellites in Turkish soils, *Soil Science Society of America Journal*, 43 (6), 1242-1248.
- Owliaie, H. R., Abtahi, A., & Heck, R. J. 2006. Pedogenesis and clay mineralogical investigation of soils formed on gypsiferous and calcareous materials, on a transect, southwestern Iran. *Geoderma*, 134(1-2), 62-81.
- Plgme, H., 1999a. Elements: Chalcophile. In: C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Editors), Encyclopedia of geochemistry. *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, Germany, 204.
- Plgme, H., 1999b. Elements: Siderophile. In: C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Editors), Encyclopedia of geochemistry. *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, Germany, 204.
- Papanikolaou, D., 1986. Geology of Greece. Eptalofos Publications, 240
- Papanikolaou, D., 1993. Geotectonic evolution of the Aegean. *Bulletin of Geological* Society of Greece, 28, 33–48.
- Papanikolaou, D. & Royden, L., 2007. Disruption of the Hellenic arc: Late Miocene extensional detachment faults and steep Pliocene– Quaternary normal faults-or what happened at Corinth?, *Tectonics*, 26.
- Papanikolaou, D., 2009. Timing of tectonic emplacement of the ophiolites and terrane Plgeogeography in the Hellenides, *Lithos*, 108, 262-280.

- Paquet, H., 1970. Evolution géochimique des minéraux argileux dans les altérations et les sols des climats méditerranéens tropicaux a saisons contrastées, 30, 1, Persée-Portail des revues scientifiques en SHS.
- Paquet H., Duplay J., Valleron-Blanc, M.M. & Millot, G., 1987. Octahedral composition of individual particles in Smectite-Palygorskite and Smectitesepiolite assemblages, *Proceedings of the International Clay Conference*, Denver, 73-77.
- Paasikallio A., 1999. Effects of biotite, zeolite, heavy clay, bentonite and apatite on the uptake of radiocesium by grass from peat soil, *Plant Soil*, 206, 213-222.
- Pe-Piper, G., & Piper, D. J., 1991. Early Mesozoic oceanic subduction-related volcanic rocks, Pindos Basin, Greece, *Tectonophysics*, 192(3-4), 273-292.
- Perrault, G., Harvey, Y., Pertsowsky, R., 1975. La yofortierite, un nouveau silicate hydrate de manganese de St-Hilaire, P.Q., *Canadian Mineralogist*, 13, 68-74.
- Petit S., Caillaud J., Righi D., Madejová J., Elsass F. & Köster H.M., 2002. Characterization and crystal chemistry of an Fe-rich montmorillonite from Öldberg, Germany, *Clay Minerals*, 37, 283-297.
- Petit S., Decarreau A., Gates W., Andrieux P. & Grauby O., 2015. Hydrothermal synthesis of dioctahedral Smectites: the Al–Fe3+ chemical series. Part II: crystal-chemistry, *Applied Clay Science*, 104, 96-105.
- Pluth, J.J., Smeith, J.V., Pushcharovsky, D.Y., Semenov, E.I., Bram, A., Riekel, C., et al., 1997. Third-generation synchrotron x-ray diffraction of a 6-mm crystal of raite, Na3Mn3Ti0.25-Si8O20(OH)2.10H2O, opens up new chemistry and physics of low-temperature minerals, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 12263-12267.
- Prichard, H. M., Economou-Eliopoulos, M., & Fisher, P. C., 2008. Contrasting platinum-group mineral assemblages from two different podiform chromitite localities in the Pindos ophiolite complex, Greece, *The Canadian Mineralogist*, 46(2), 329-341.
- Pollard, P.J., 1989. Geochemistry of granites associated with tantalum and niobium mineralisation In: P. Mollër, P. Cerný & F. Saupé (Editors), Lanthanides, Tantalum and Niobium, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 145-168.
- Post J.L. & Noble P.N., 1993. The near-infrared combination band frequencies of dioctahedral Smectites, micas and illites, *Clays and Clay Minerals*, 41, 639-644.
- Post, J.E., Heaney, P.J., 2008. Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of Palygorskite, *American Mineralogist*, 93, 667-675.
- Pozo, M., Medina, A., Leguey, S., 1985. Mineralogénesis de Palygorskita en la zona central de la Cuenca de Madrid. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, (8), 271–283.

- Pozo, M., Galán, E., 2015. Magnesian clay deposits: Mineralogy and origin. In Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications, Pozo, M., Galán, E., Eds., *Digilabs*, Bari, Italy, 175-227.
- Pozo, M and Calvo, J.P., 2018. An Overview of Authigenic Magnesian Clays, Minerals, 8, 520
- Pozo, M. and Casas, J.C., 1999. Origin of kerolite and associated Mg clays in Plgustrine-lacustrine environments. The Esquivias deposit (Neogene Madrid Basin, Spain), *Clay Minerals*, (34), 395–418.
- Purvis K. & Wright V.P., 1991. Calcretes related to phreatophytic vegetation from the Middle Triassic Otter Sandstone of South West England. *Sedimentology*, 38, 539-551.
- Pawley, J., Schatten, H., 2014. Biological Low-voltage Scanning Electron Microscopy. Springer.
- Quade, J., Cerling, T.E. & Bowman, J.R., 1989. Systematic variations in the carbon and oxygen isotopic composition of pedogenic carbonate along elevation transects in the southern Great Basin, United States, *Geological Society of America Bulletin*, 101, 464-475.
- Rassios, A., 1991. Internal structure and pseudostratigraphy of the Dramala peridotite massif, Pindos Mountains, Greece, *Congress of the geological society of Greece*, 25 (1), 293-305.
- Rassios, A., Beccaluva, L., Mavridis, A. & Moores, E.M. 1983., The Vourinos ophiolitic complex: *a field excursion guidebook. -Ofioliti*, 8, 275-292
- Rassios, A. and Konstantopoulou D., 1992. Emplacement tectonics and the position of chrome ores in the Mega Isoma Peridotites, S.W. Othris, Greece. *Bulletin of Geological Society of Greece*, 28, 463-474.
- Rassios, A. & Smeith, A.G., 2000. Constraints on the formation and emplacement age of western Greek ophiolites (Vourinos, Pindos, and Othris) inferred from deformation structures in peridotites, *Special Papers-Geological Society of America*, 473–484.
- Rassios, A. E., & Dilek, Y., 2009. Rotational deformation in the Jurassic Mesohellenic ophiolites, Greece, and its tectonic significance. *Lithos*, 108(1-4), 207-223.
- Reimann, C., Siewers, U., Tarvainen, T., Bityukova, L., Eriksson, J., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Lukashev, V.K., Matinian, N.N. & Pasieczna, A., 2003. Agricultural soils in Northern Europe: A Geochemical Atlas. *E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung*, Stuttgart, 279.
- Reimer, L., 1998. Scanning Electron Microscopy, second ed. Springer, Heidelberg.
- Reimer, L., Kohl, H., 2008. Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation, fifth ed. Springer.

- Rietveld, H.M., 1967. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta. Crystallographica*, 22 (1), 151–152.
- Rietveld, H., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, Journal of applied Crystallography, 2 (2), 65–71.
- Robertson, R.H.S., 1986, Fullers earth: A history of calcium Montmorillonite, *Volturna Press*, Hythe, Kent, UK, 421
- Robertson, A. H. F., 1990. Late Cretaceous oceanic crust and Early Tertiary foreland basin development, Euboea, eastern Greece. *Terra Nova*, 2(4), 333-339.
- Robertson, A. H. F., 1991. Origin and emplacement of an inferred late Jurassic subduction-accretion complex, Euboea, eastern Greece. *Geological Magazine*, 128(1), 27-41.
- Robertson, A., 2004. Development of concepts concerning the genesis and emplacement of Tethyan ophiolites in the Eastern Mediterranean and Oman regions. *Earth Science Reviews*, 66, 331-387.
- Robertson, A.H.F. & Dixon, J.E., 1984. Introduction: aspects of the geological evolution of the Eastern Mediterranean. In: Dixon, J.E., Robertson, A.H.F. (Eds.), *The Geological Evolution of the Eastern Mediterranean*, Oxford, 551-561.
- Robertson, A.H.F., Clift, P.D., Degnan, P.J. & Jones, G., 1991. Paleogeographic and Paleotectonic evolution of the Eastern Mediterranean Neotethys, *Paleogeography, Palaeoclimatology, Paleoecology*, 87, 289-343.
- Robertson, A. H., & Mountrakis, D., 2006. Tectonic development of the Eastern Mediterranean region: an introduction. *Geological Society, London, Special Publications*, 260(1), 1-9.
- Rodas, M., Luque, F. J., Mas, R., & Garzon, M. G., 1994. Calcretes, Plgycretes and silcretes in the Paleogene detrital sediments of the Duero and Tajo Basins, central Spain, *Clay Minerals*, 29, 273-285.
- Rollinson, H., 1993. Using geochemical data. Evaluation, presentation, interpretation, 1, 23-89.
- Rose, A.W., Hawkes, H.E. & Webb, J.S., 1979. Geochemistry in mineral exploration. *Academic Press*, London, 657.
- Rudnick, R. L., & Gao, S., 2003. The Crust, 3.01–The Composition of the Continental Crust, *Treatise on geochemistry*, 3, 1-64.
- Russell J.D., Farmer V.C. & Velde B., 1970. Replacement of OH by OD in layer silicates and identification of the vibrations of these groups in infrared spectra, *Mineralogical Magazine*, 37, 292, 869
- Russell J.D. & Fraser A.R., 1994. Infrared methods. in Clay Mineralogy, Spectroscopic and Chemical Determinative Methods (M.J. Wilson, editor). Chapman & Hall, London, UK, 11-67

- Saccani, E. & Photiades, A., 2004. Mid-ocean ridge and supra-subduction affinities in the Pindos ophiolites (Greece): implications for magma genesis in a forearc setting, *Lithos*, 73,229-253
- Shackleton, N. J., 1985. Oceanic carbon isotope constraints on oxygen and carbon dioxide in the Cenozoic atmosphere, *The carbon cycle and atmospheric CO2: natural variations Archean to present*, 32, 412-417.
- Salomons W. and Mok W.G., 1976. Isotopic of carbonate dissolution and reprecipitation in soils, *Soil Science*, 122, 15-24
- Salomons W., Goudie A. and Mook W.G., 1978. Isotopic composition of calcretes deposits from Europe, Africa and India, *Earth Surface Processes*, 3, 43-57.
- Sánchez, C., Galán, E., 1995. An approach to the genesis of Palygorskite is a Neogene-Quaternary continental basin using principal factor analysis, *Clay Minerals*, 30, 225-238.
- Sautereau, M. & Decarreau, A., 1973. Genèse des minéraux argileux. Géochimie des éléments majeurs, du chrome et du vanadium dans le Bartonien moyen du Bassin de Paris. Thèse 3ème cycle, Univ. Paris-sud, Orsay, 79.
- Savoyat, E. & Lalechos, N., 1969. Geological Map of Greece, scale 1:50 000, Trikala Sheet. *Institute of Geology and Mineral Exploration*, Athens.
- Savoyat, E. & Lalechos, N., 1972. Geological Map of Greece, scale 1:50 000, Kalambaka Sheet. *Institute of Geology and Mineral Exploration*, Athens
- Savoyat, E. & Monopolis, D., 1972. Geological Map of Greece, scale 1:50 000, Grevena Sheet. *Institute of Geology & Mineral Exploration*, Athens.
- Savoyat, E., Monopolis, D. & Bizon, G., 1971a. Geological Map of Greece, scale 1:50 000, Nestorion Sheet. *Institute of Geology and Mineral Exploration, Athens*.
- Savoyat, E., Vierdier, A., Monopolis, D. & Bizon, G., 1971b. Geological Map of Greece, scale 1:50 000, Argos Orestikon Sheet. *Institute of Geology and Mineral Exploration*, Athens.
- Scheffer, C., Vanderhaeghe, O., Lanari, P., Tarantola, A., Ponthus, L., Photiades, A., France, L., 2016. Syn- to post-orogenic exhumation of metamorphic nappes: structure and thermobarometry of the western Attic-Cycladic metamorphic complex (Lavrion, Greece). *Journal of Geodynamics*, 99, 174–193.
- Scheffer, C., Tarantola, A., Vanderhaeghe, O., Photiades, A., 2017. CO2 flow during oro- genic gravitational collapse: syntectonic decarbonation and fluid mixing at the duc- tile-brittle transition (Lavrion, Greece). *Chemical Geology*, 450, 248– 263.
- Schlee, J. S., 1973. Atlantic continental shelf and slope of the United States: sediment texture of the northeastern part (No. 529-L). US Geological Survey.

- Schroll, E., 1999b. Germanium: Element and geochemistry. In: C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Editors), Encyclopedia of Geochemistry. *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, Germany, 307-308.
- Shaaban M.N., 2004. Diagenesis of the lower Eocene Thebes Formation, Gebel Rewagen area, Eastern Desert, Egypt, *Sedimentary Geology*, 165, 53-65.
- Shadfan, H. & Dixon, J.B., 1984. Occurrence of Palygorskite in the soils and rocks of the Jordan Valley. in: "Palygorskite-Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses". *Developments in Sedimentology*, A. Singer, E. Galán, eds., Elsevier, New York, 187–198.
- Shiller, A.M. & Frilot, D.M., 1996. The geochemistry of gallium relative to aluminum in Californian streams, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(8), 1323-1328.
- Siddiqui, M.K.H., 1984. Occurrences of Palygorskite in the Decan Trap Formation in India. In: A., Singer and E., Galán (Eds.). Palygorskite – Sepiolite Occurrences, Genesis and Uses. *Iraq Geological Survey*, Elsevier, 37, 243-250.
- Simantov, J., Economou, C., & Bertrand, J., 1987. Metamorphic rocks associated with the central Euboea ophiolite (southern Grece). Some new occurrences. Ophiolites and oceanic crustal analogues, *Proceedings of the International Sympsium 'Troodos*, 285-294.
- Simmons, E.C., 1999b. Strontium: Element and geochemistry. In: C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Editors), Encyclopedia of Geochemistry. *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, Germany, 598-599.
- Singer, A., 1979. Palygorskite in sediments: Detrital, diagenetic or neoformed—A critical review, *Geologische Rundschau*, 68, 996-1008.
- Singer, A., 1984. Pedogenic Palygorskite in the arid environment. In Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses, *Developments in Sedimentology*, Singer, A., Galán, E., Eds., Elsevier, 37, 169-177.
- Singer, A., 2002. Palygorskite and sepiolite. In: Dixon, J.B., Schultze, D.G. (Eds.), Soil Mineralogy with Environmental Applications, *Soil Science Society of America Publication*, 7, 556-580.
- Singer, A., Norrish, K., 1974. Pedogenic Palygorskite occurrences in Australia, American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials, 59, 508-517.
- Sitnin, A.A., 1966. Tantalum and niobium concentration in granitoid micas of the U.S.S.R, *Geochemistry International*, 3, 843.
- Smeith, A.G., Hynes, A.J., Menzies, M., Nisbet, E.G., Price, I., Welland, M.J. & Ferriere, J., 1975. Stratigraphy of the Othris Mountains, eastern central Greece: a deformed mesozoic continental margin sequence, *Eclogae Geol Helv.*, 68, 463-482.

- Smeith, A. G., & Spray, J. G., 1984. A half-ridge transform model for the Hellenic-Dinaric ophiolites, *Geological Society*, London, Special Publications, 17(1), 629-644.
- Smeith, D.K., Johnson, G.G. Jr., Scheible, A., Wires, A.M., Johnson, J.L., Ullmann, G., 1987. Quantitative X-ray powder diffraction method using the full diffraction pattern, *Powder Diffraction*, 2 (2), 73–77.
- Snyder, G.A., 1999. Vanadium. In: C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Editors), Encyclopedia of Geochemistry. *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, Germany, 656.
- Spence, J.C.H., 2013. High-resolution Electron Microscopy, fourth ed. Oxford University Press
- Spray, J.G. & Roddick, J.C., 1980. Petrology and 40Ar/39Ar Geochronology of some Hellenic sub-Ophiolite metamorphic Rocks, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 72, 43–55.
- Springer, G., 1976. Falcondoite, nickel analogue of sepiolite, *The Canadian Mineralogist*, 14, 407–409.
- Ssaftschenkow, T.V., 1862. Palygorskite Verhandlungen der Russisch Kaiserlichen Gesellschaft fur Mineralogie, Sankt Petersburg, 102–104.
- Stathopoulou E.T., Suárez, M., García-Romero, E., Sánchez, del Río M., Kacandes, G.H., Gionis, V. & Chryssikos, G.D., 2011. Trioctahedral entities in Palygorskite: near-infrared evidence for sepiolite-Palygorskite polysomatism, *European Journal of Mineralogy*, 23, 567–576.
- Stoessell, R. K., 1988. 25 °C and 1 atm dissolution experiments of sepiolite and kerolite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(2), 365-374.
- Stokes, D., 2008. Principles and Practice of Variable Pressure: Environmental Scanning Electron Microscopy, Wiley-Blackwell
- Stosch, H.G., 1999. Elements: Lithophile. In: C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Editors), Encyclopedia of geochemistry. *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, Germany, 214.
- Strong G.E., Giles, J.R.A. & Wright, V.P., 1992. A Holocene calcrete from North Yorkshire, England: implications for interpreting Paleoclimates using calcretes, *Sedimentology*, 39, 333-347
- Stumm, W., 1992. Chemistry of the Solid-Water Interface, Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems, John Wiley and Son Inc.: Hoboken, NJ, USA.
- Suárez, M., Robert, M., Elsass, F., Martín Pozas, J.M., 1994. Evidence of precursor in the neoformation of Palygorskite-new data by analytical electron microscopy, *Clay Minerals*, 29, 255-264

- Suárez M, García-Romero, E., 2006. FTIR spectroscopy study of Palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet, *Applied Clay Science*, 31, 154–163.
- Suárez, M., García-Romero, E., Sánchez del Río, M., Martinetto, P., Dooryhée, E., 2007. The effect of trioctahedral cations on the dimensions of the Palygorskite cell, *Clay Minerals*, 42, 287–297.
- Suárez, M., & García-Romero, E., 2013. Sepiolite–Palygorskite: a continuous polysomatic series, *Clays and Clay Minerals*, 61(5), 461-472.
- Suárez, M., García-Rivas, J., Sánchez-Migallón, J. M., & García- Romero, E., 2018. Spanish Palygorskites: geological setting, mineralogical, textural and crystalchemical characterization, *European Journal of Mineralogy*, 30, 733–746.
- Sudo, T., 1979. Studies of clay minerals in sediments, a review. In: M.M., Mortland and V.C., Farmer (Eds.). International Clay Conference, 1978, *Developments in Sedimentology*, Elsevier, 27, 241-250.
- Tanner, L.H., 2010. Continental carbonates as indicators of Paleoclimate. In: Alonso-Zarza, A.M., Tanner, L.H. (Eds.), Carbonates in Continental Settings: Facies, Environment, and Processes, *Developments in Sedimentology*, 62, 179–214.
- Tani, Y., Miyata, N., Ohashi, M., Iwahori, K., Soma, M., & Seyma, H., 2003. Interaction of Co (II), Zn (II) and As (III/V) with manganese oxides formed by Mn-oxidizing fugus, *In Proceedings of the 16th International Symposium on Environmental Biogeochemistry*, Oriase, Northern Japan, 1-6.
- Tarte, P., Pottier, M.J., and Procès, A.M., 1973. Vibrational studies of silicates and germinates.V. IR and Raman spectra of pyrosilicates and pyrogermanates with a linear bridge, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 29A, 1017-1027.
- Taylor, S. R., & McLennan, S. M., 1985. The continental crust: its composition and evolution. United States.
- Tazaki, K., Fyfe, W.S., Heath, G.R., 1986. Palygorskite formed on montmorillonite in North Pacific deep-sea sediments, *Clay Science*, 6, 197–216.
- Tazaki, K., Fyfe, W.S., Tsuji, M., Katayama, K., 1987. TEM observations of the Smectite-to Palygorskite transition in deep Pacific sediments, *Applied Clay Science*, 2, 233-240.
- Torres-Ruiz, J., Lopez-Galindo, A., Gonzalez-Lopez, J.M. and Delgado, A., 1994. Geochemistry of Spanish sepiolite – Palygorskite deposits: Genetic considerations based on trace elements and isotopes. *Chemical Geology*, 112, 221-245.
- Tosca, N., 2015. Geochemical pathways to Mg-silicate formation. In Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications, Pozo, M., Galán, E., Eds., *Digilabs*: Bari, Italy, 283-329.

- Tosca, N.J. and Masterson, A., 2014. Chemical controls on incipient Mg-silicate crystallization at 25 C: Implications for early and late diagenesis. *Clay Minerals*. 49, 165-194.
- Trauth, N. Argiles, 1977. Évaporitiques dans les Sédimentation Carbonatée et Épicontinental Tertiaire. Bassin de Paris, Mormoiron et Salinelles (France), Jbel Ghassoul (Maroc), *Sciences Geologiques Mémoire*, Strasbourg, France, 49, 195.
- Tlili A., Felhi M. & Montacer M., 2010. Origin and depositional environment of Palygorskite and sepiolite from the Ypresian phosphatic series, southwestern Tunisia, *Clays and Clay Minerals*, 58, 573584.
- Tucker, M. E., 2001. Sedimentary Petrology–An Introduction to the Origin of Sedimentary Rocks, *Blackwell, Scientific publication,* London.
- Turekian, K. K., & Wedepohl, K. H., 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust, *Geological society of America bulletin*, 72(2), 175-192.
- Tzamos, E., Filippidis A., Michailidis, K., Koroneos, A., Rassios, A., Grieco, G., Pedrotti, M. and Stamoulis, K., 2016. Mineral chemistry and formation of awaruite and heazlewoodite in the Xerolivado chrome mine, Vourinos, Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, L, 2047-2056.
- Ure, A.M. & Berrow, M.L., 1982. The elemental constituents of soils. In: H.J.M. Bowen (Editor), Environmental chemistry. *Royal Society of Chemistry Special Report Series*, London, 2, 94-204.
- Vamvaka, A., Kilias, A. & Mountrakis, D., 2004. Geometry and structural evolution of the Mesohellenic Trough. A new approach In: Chatzipetros, A. & Pavlides, S. (eds) 5th International Symposium on Eastern Mediterranean Geology, Thessaloniki, Greece, 1, 209-212.
- Vamvaka, A., Kilias, A., Mountrakis, D. & Papaoikonomou, J., 2006. Geometry and structural evolution of the Mesohellenic Trough (Greece): a new approach, *Geological Society*, London, Special Publications, 260(1), 521-538
- Van Olphen, H. and Fripiat, J.J., 1979. Data Handbook for Clay Materials and Other Non-Metallic Minerals, *Pergamon Press*, Oxford, UK.
- Velde, B., 1977. Clays and clay minerals in natural and synthetic systems, Elsevier.
- Velde, B., 1985. Clay Minerals, A Physico-Chemical Explanation of their Occurrences. Developments in Sedimentology, *Elsevier*, Amsterdam, 40, 225-256.
- Vanden Heuvel, R.C., 1966. The occurrence of sepiolite and attapulgite in the calcareous zone of a soil near Las-Cruces, New Mexico. *Clays and Clay Minerals*, 13, 193-207.

- Watts, N.L., 1976. Paleopedogenic Palygorskite from the basal Permo- Triassic of northwest Scotland, *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 61, 299-302.
- Watts, N. L., 1980. Quaternary pedogenic calcretes from the Kalahari (southern Africa): mineralogy, genesis and diagenesis, *Sedimentology*, 27(6), 661-686.
- Weaver, C.E., 1958. The effects and geologic significance of potassium "fixation" by expandable minerals derived from muscovite, biotite, chlorite, and volcanic material. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 43, 839-861.
- Weaver, C.E., 1984. Origin and geologic implications of the Palygorskite of S.E. United States. In: Singer, A., Galán, E. (Eds.), Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis, and Use, *Developments in Sedimentology*, 37. Elsevier, Amsterdam, 39-58.
- Weaver, C.E., Beck, K.C., 1977. Miocene of the S.E. United States: A model for chemical sedimentation in a peri–marine environment, *Sedimentary Geology*, 17, 1-234.
- Webster, D.M. & Jones, B.F., 1994. Paleoenvironmental implications of lacustrine clay minerals from the Double Lakes Formation, Southern High Plains, Texas. in: "Sedimentology and Geochemistry of Modern and Ancient Saline Lakes", Renault, R.W., Last, W.M., eds., SEPM Special Publication, Tulsa, 50, 159-168.
- Wedepohl, K.H., 1972. Handbook of Geochemistry, vol. II-3. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Wedepohl, K.H., 1978. Handbook of geochemistry. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.
- Weir, A.H., 1965. Potassium retention in montmorillonites. Clay Minerals, 6, 63-78.
- Wilkinson, B.H., Owen, P.M., Carroll A.R., 1985. Submarine hydrothermal weathering, global eustasy, and carbonate polymorphism in phanerozoic marine oolites, *Journal of Sedimentary Research*, 55, 171-183.
- Williams, D.B., Carter, C.B., 2009. Transmission Electron Microscopy. Springer
- Wright V.P. & Tucker M.E., 1991. Calcretes, *Blackwell Scientific Publications*, Oxford, England.
- Xie, Q., Chen, T., Zhou, H., Xu, X., Xu, H., Ji, J., 2013. Mechanism of Palygorskite formation in the Red Clay Formation on the Chinese Loess Plateau, northwest China, *Geoderma*, 192, 39-49.
- Xu, G., Feng, Q., Deconinck, J.F., Shen, J., Zhao, T., Young, A.L., 2017. High-resolution clay mineral and major elemental characterization of a Permian–Triassic terrestrial succession in southwestern China: diagenetic and Paleo climatic/Paleoenvironmental significance, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 481, 77-93.

- Yaalon, D.M., Wieder, M., 1976. Pedogenetic Palygorskite in some arid brown (caliothid) soils of Israel, *Clay Minerals*, 11, 73-79.
- Yalçin, H. and Bozkaya, Ö., 1995. Sepiolite-Palygorskite from Hekimhan region (Turkey), *Clays and Clay Minerals*, 43, 705-717.
- Yalçin, H., & Bozkaya, Ö., 2011. Sepiolite-palygorskite occurrences in Turkey. In Developments in clay science, Elsevier, 3, 175-200.
- Yamnova, N.A., Egorov-Tismenko, Y.K., & Khomyakov, A. P., 1996. Crystal structure of a new natural (Na, Mn, Ti)-phyllosilicate, *Crystallography Reports*, 41(2), 239-244.
- Yeniyol M., 2012. Geology and mineralogy of a sepiolite-Palygorskite occurrence from SW Eskisehir (Turkey), *Clay Minerals*, 47, 93-104
- Zaaboub N., Abdeljapouad S. and Lopez Galindo A., 2005. Origin of fibrous clays in Tunusian Paleogene continental deposits, *Journal of African Earth Sciences*, 43, 491-504.
- Zhang, J., Huang, F., Lin, Z., 2010. Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment, *Nanoscale*, 2(1), 18-34.
- Zhao, C., Wang, C., Hong, H., Algeo, J., T., Yin, K., Ji, K., Song, B., Abels, A., H., Christidis, G., E., 2021. Origin of dioctahedral Smectites in Lower Eocene Lulehe Formation Paleosols (Qaidam Basin, China), *Applied Clay Science*, 203.
- Zviagina, B.B., McCarty, D.K., Srodon, J. and Drits, V.A., 2004. Interpretation of infrared spectra of dioctahedral Smectites in the region of OH-stretching vibrations, *Clays and Clay Minerals*, 52, 399-410.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Καψιώτης Α.Ν., 2008. Κοιτασματογένεση πλατινοειδών ορυκτών και χρωμιτών συνδεόμενων με την πετρογενετική εξέλιξη των οφιολιθικών συμπλεγμάτων Βούρινου και Πίνδου. Διδακτορική Διατριβή, Παν. Πατρών.
- Κουτσοβίτης, Π. Δ., 2009. Πετρολογική και ορυκτολογική μελέτη οφειολιθικών πετρωμάτων στην περιοχή της Ανατολικής Όθρυος (Doctoral dissertation, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών (ΕΚΠΑ). Σχολή Θετικών Επιστημών. Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος. Τομέας Ορυκτολογίας και Πετρολογίας).
- Κωνσταντοπούλου, Γ.Π., 1990. Κατανομή των στοιχείων της ομάδας του λευκόχρυσου (PGE) και του χρυσού σε χρωματικά μεταλλεύματα και πετρώματα του οφειολιθικού συμπλέγματος του Βούρινου. Διδακτορική διατριβή. Παν. Αθηνών.
- ΙΓΜΕ, 1974. Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδος, Φύλλο Κνίδη, Κλίμακα 1:50.000, Αθήνα.
- ΙΓΜΕ, 2015. Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδος, Φύλλο Λιβαδερό, Κλίμακα 1:50.000, Αθήνα.
- Μαράτος, Γ., 1972. "Γεωλογία της Ελλάδος." Έκδοση ΓΕ. ΜΕΛ. ΕΡ., Αθήνα.
- Μουντράκης, Δ.Μ., 1991. Γεωλογία της Ελλάδας, University Studio Press, Θεσσαλονίκη.
- Μιγκίρος, Γ. Π., 1990. Η λιθοστρωματογραφική-τεκτονική δομή της Οθρυός (Κεντρική Ελλάδα)= The lithostratigraphic-tectonic structure of Othris (Central Greece), Δελτίον της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, 26, 107-120.
- Παυλίδου, Ε., 2020. Σημειώσεις: Στοιχεία Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών, ΑΠΘ.
- Τζάμος, Ε. Ι., 2016. Ορυκτολογία, πετρολογία και κοιτασματολογία οφιολίθων Ξερολίβαδου, Βούρινου της Δυτικής Μακεδονίας. Προ/Μεταπτυχιακές Διατριβές στη Βιβλιοθήκη Θεόφραστος του Τμήματος Γεωλογίας του ΑΠΘ.
- Τσώλη -Καταγά, Π., 1987. Τα αργιλικά ορυκτά. Ανάλυση και προσδιορισμός με τις ακτίνες Χ. Πανεπιστήμιο Πατρών Μετάφραση από το Γαλλικό πρωτότυπο: «Les mineraux argileus» Τ. Holtzapffel. Societe Geologique du Nord. Publication No12.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΩΝ

https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/images/mon-stru.jpg)

- https://www.monash.edu/engineering/departments/chemical/research/researchfacilities/malvern-mastersizer-2000-particle-size-analyser
- https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/elemental-analyzers/handheld-xrfspectrometers/stands-brackets-and-mounts.html
- https://www.jeol.com/products/scientific/sem/JSME-7610F.php
- https://newlifescientific.com/products/agilent-cary-670-ftir-spectrometer
- https://www.buffalo.edu/shared-facilities-equip/facilities-equipment/temfacility/hrtem-microscope.html

10. ПАРАРТНМА

Στο παράρτημα παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματα από τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών αναλύσεων των ολικών αλλά και των αργιλικών κλασμάτων από όλα τα δείγμα των θέσεων/ορυχείων Πευκάκι, Πυλωροί και Χαραμή καθώς και τα περιθλασιογράμματα των δειγμάτων από το υπόβαθρο. Το ολικό δείγμα αποτυπώνεται με μαύρο χρώμα και μετρήθηκε σε περιοχή σάρωσής 3-63°, το αργιλικό κλάσμα με τυχαίο προσανατολισμό δείγματος απεικονίζεται με μπλε χρώμα και μετρήθηκε σε περιοχή σάρωσης 3-63° και σημειώνεται η τιμή για τη γωνία d(060). Στη συνέχεια το αργιλικό κλάσμα προετοιμασμένο με παράλληλο προσανατολισμό, απεικονίζεται με πράσινο χρώμα, το ποτισμένο σε αιθυλενογλυκόλη με φούξια χρώμα ενώ το πυρωμένο με κόκκινο. Η περιοχή σάρωσης για τα τρία τελευταία δείγματα είναι 3-33°.

ΠΕΥΚΑΚΙ



Εικόνα 76 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος P1 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 77 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Ρ2 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 78 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος P3 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 79 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος P4 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 80 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος P5 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 81 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Ρ6 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 82 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Ρ7 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 83 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Ρ8 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 84 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος P9 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 85 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος P10 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 86 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος P11 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 87 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος P11A από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 88 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος P12 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 89 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος P13 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 90 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος P14 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 92 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος P16A από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 93 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος P16C από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 94 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος P17 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 96 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος P19 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 97 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Ρ20 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 98 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος P21 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 99 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος P22 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 100 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος P23 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 101 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος P24 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 102 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος P25 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 103 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος P26 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 104 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος P27 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 105 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος P29 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 106 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος P29 από τη θέση/ορυχείο Πευκάκι



Εικόνα 107 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Pil9 από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί


Εικόνα 108 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Pil8 από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί



Εικόνα 109 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Pil7A από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί



Εικόνα 110 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Pil7B από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί



Εικόνα 111 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Pil6 από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί



Εικόνα 112 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Pil5 από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί



Εικόνα 113 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Pil4 από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί



Εικόνα 114 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Pil3 από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί



Εικόνα 115 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Pil2 από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί



Εικόνα 116 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Pill από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί



Εικόνα 117 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος PilOA από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί



Εικόνα 118 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Pil0B από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί



Εικόνα 119 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Pil-1 από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί



Εικόνα 120 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Pil-2 από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί



Εικόνα 121 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Pil-3 από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί



Εικόνα 122 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Pil κόκκινο από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί



Εικόνα 123 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Pilπράσινο από τη θέση/ορυχείο Πυλωροί

XAPAMH



Εικόνα 124 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Harl από τη θέση/ορυχείο Χαραμή



Εικόνα 125 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Har2 από τη θέση/ορυχείο Χαραμή



Εικόνα 126 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Har3 από τη θέση/ορυχείο Χαραμή



Εικόνα 127 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Har4 από τη θέση/ορυχείο Χαραμή



Εικόνα 128 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Har5 από τη θέση/ορυχείο Χαραμή



Εικόνα 129 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Ηar6 από τη θέση/ορυχείο Χαραμή



Εικόνα 130 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Har7 από τη θέση/ορυχείο Χαραμή



Εικόνα 131 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Har8 από τη θέση/ορυχείο Χαραμή



Εικόνα 132 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Har9 από τη θέση/ορυχείο Χαραμή



Εικόνα 133 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Har10 από τη θέση/ορυχείο Χαραμή



Εικόνα 134 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Harll από τη θέση/ορυχείο Χαραμή



Εικόνα 135 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Harl2 από τη θέση/ορυχείο Χαραμή



Εικόνα 136 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Harl3 από τη θέση/ορυχείο Χαραμή



Εικόνα 137 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Harl4 από τη θέση/ορυχείο Χαραμή



Εικόνα 138 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Har15 από τη θέση/ορυχείο Χαραμή



Εικόνα 139 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Harl6 από τη θέση/ορυχείο Χαραμή



Εικόνα 140 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Har17 από τη θέση/ορυχείο Χαραμή



Εικόνα 141 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Har17A από τη θέση/ορυχείο Χαραμή



Εικόνα 142 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Harl8 από τη θέση/ορυχείο Χαραμή


Εικόνα 143 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Har19 από τη θέση/ορυχείο Χαραμή



Εικόνα 144 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Har20 από τη θέση/ορυχείο Χαραμή



Εικόνα 145 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Har21 από τη θέση/ορυχείο Χαραμή



Εικόνα 146 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Har22 από τη θέση/ορυχείο Χαραμή



Εικόνα 147 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Har23 από τη θέση/ορυχείο Χαραμή



Εικόνα 148 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Har24 από τη θέση/ορυχείο Χαραμή



Εικόνα 149 Περιθλασιογράμματα ολικού και αργιλικού κλάσματος του δείγματος Har25 από τη θέση/ορυχείο Χαραμή

ΥΠΟΒΑΘΡΟ



Εικόνα 150 Περιθλασιόγραμμα του ολικού δείγματος υποβάθρου, ΥΡ1.



Εικόνα 151 Περιθλασιόγραμμα του ολικού δείγματος υποβάθρου, ΥΡ2.



Εικόνα 152 Περιθλασιόγραμμα του ολικού δείγματος υποβάθρου, ΥΡ3.



Εικόνα 153 Περιθλασιόγραμμα του ολικού δείγματος υποβάθρου, ΥΡ4.



Εικόνα 154 Περιθλασιόγραμμα του ολικού δείγματος υποβάθρου, ΥΡ5.



Εικόνα 155 Περιθλασιόγραμμα του ολικού δείγματος υποβάθρου, ΥΡ6.



Εικόνα 156 Περιθλασιόγραμμα του ολικού δείγματος υποβάθρου, ΥΡ7.



Εικόνα 157 Περιθλασιόγραμμα του ολικού δείγματος υποβάθρου, ΥΡ8.



Εικόνα 158 Περιθλασιόγραμμα του ολικού δείγματος υποβάθρου, ΥΡ9



Εικόνα 159 Περιθλασιόγραμμα του ολικού δείγματος υποβάθρου, ΥΡ10.



Εικόνα 160 Περιθλασιόγραμμα του ολικού δείγματος υποβάθρου, ΥΡ11.



Εικόνα 161 Περιθλασιόγραμμα του ολικού δείγματος υποβάθρου, ΥΡ12.



Εικόνα 162 Περιθλασιόγραμμα του ολικού δείγματος υποβάθρου, ΥΡ13.



Εικόνα 163 Περιθλασιόγραμμα του ολικού δείγματος υποβάθρου, ΥΡ14.