

| Πρακτικά | βου | Συνεδρίου | Μάιος | 1992 |
|-------------------------|------|-----------|-------|--------|
| Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ. | Τομ. | XXVIII/2 | σελ. | Αθήνα |
| Bull. Geol. Soc. Greece | Vol. | | 55-67 | 1993 |
| | | | pag. | Athens |

ΜΕΛΕΤΗ ΕΝΔΟΣΤΡΩΜΑΤΩΜΕΝΩΝ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΠΑΛΑΙΟΓΕΝΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΔΕΛΤΑ ΕΒΡΟΥ

Α.Ε. ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗ, Γ. ΤΡΩΝΤΣΙΟΥ*

ABSTRACT

The extensive occurrence of interstratified clay minerals in Paleogene sediments of Evros Delta is examined. In all horizons independently of depth the existing non-clay minerals are quartz, feldspars (mainly plagioclases) and micas, while among the clay minerals the discrete phases of illite and chlorite predominate. At depths <1650m the mixed-layer phase illite/smectite with random interstratification is very abundant. At intermediate depths (1650-2500m) vermiculite, expanded chlorite and interstratifications between them occur in great abundance. At depths >2500m the interstratified minerals are completely absent and the discrete illite and chlorite prevail because of their more stable structure. The mineralogical paragenesis is due to intermediate grade diagenesis. The interstratified phase of illite/smectite came from the alteration of mica type structures or feldspars under terrigenous weathering conditions. The occurrence of vermiculite, and the interstratified phases of chlorite/vermiculite and expanded chlorite/vermiculite is due to the alteration of micas and chlorite. The absence of discrete smectite and kaolinite is due to unfavorable physicochemical conditions for their formation or to climatic conditions or to rapid deposition of the weathering materials.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Με τον όρο ενδοστρωματωμένα ορυκτά (interstratified minerals) περιγράφονται φυσικές εμφανίσεις ορυκτών που περιέχουν στοιβάδες από δύο ή περισσότερους διαφορετικούς τύπους φυλλοπηριτικών ορυκτών.

Οι μικτές δομές με κανονική ενδοστρωμάτωση (regular interstratification) χαρακτηρίζονται από κανονικά εναλλασσόμενες ακολουθίες στοιβάδων, όπου τα επί μέρους συστατικά συμπεριφέρονται ως μία ενιαία δομική μονάδα. Για ορισμένες δομές του τύπου αυτού έχουν προταθεί ειδικές ονομασίες, ενώ άλλες χαρακτηρίστηκαν από το είδος των στοιβάδων που συμμετέχουν.

Ετσι, η μικτή δομή με κανονική ενδοστρωμάτωση μαρμαρυγία/σμεκτίτη χαρακτηρίστηκε ρεκτορίτης (Brindley 1956, Henderson 1970), η μικτή δομή μαρμαρυγία/θερμικουλίτη χαρακτηρίστηκε υδροβιοτίτης

*Τμήμα Γεωλογίας, Αρσινόη, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεοφράστος - Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

(Coleman et al 1963, Sawhney 1967), ενώ οι μικτές δομές χλωρίτη/βερμικουλίτη και χλωρίτη/σμεκτίτη ως κορενσίτης (Bradley and Weaver 1956, Johnson 1964, Proust et al 1986).

Οι μικτές δομές με τυχαία ενδοστρωμάτωση (random interstratification) είναι ευρύτατα διαδομένες και αφθονούν στις αργίλους των εδαφών και ιζημάτων. Τέτοιες δομές μελετήθηκαν από τους Weaver (1956), Perry and Hower (1970), Bethke and Altaner (1986), Ahn et al (1988), Lindgreen et al (1991). Οι μικτές δομές με τυχαία ενδοστρωμάτωση είναι περισσότερο πολύπλοκες από τις κανονικά ενδοστρωματωμένες, επειδή οι στοιβάδες συσσωρεύονται σε διαφορετική αναλογία, κατά τρόπο τυχαίο και χωρίς περιοδικότητα.

Με τον όρο ενδιάμεσου τύπου (intergrades) ορυκτά της αργίλου περιγράφονται οι φυσικές εμφανίσεις ορυκτών που αντιπροσωπεύουν ενδιάμεσου τύπου δομές του χλωρίτη, βερμικουλίτη και σμεκτίτη. Θεωρούνται προϊόντα αποδόμησης ή αναδόμησης των ορυκτών αυτών στα ενδιάμεσα μεταβατικά στάδια των αντιδράσεων μετασχηματισμού κατά την πορεία εξαλλοίωσής τους. Περισσότερο γνωστά είναι ο διογκούμενος χλωρίτης, καθώς και οι ανάλογες με το βερμικουλίτη και σμεκτίτη δομές, που χαρακτηρίζονται από την παρουσία νησίδων από υδροξειδία Al, Fe και Mg στους ενδοστοιβαδικούς χώρους του πλέγματος (Brown 1953, Rich 1968, κ.α.).

Οι Martin Vivaldi and Mac Ewan (1957, 1960), χρησιμοποίησαν το χαρακτηρισμό διογκούμενοι χλωρίτες (swelling chlorites) για να περιγράψουν ορυκτές φάσεις ενδιάμεσου τύπου μεταξύ βερμικουλίτη και χλωρίτη, ενώ οι Bradley και Weaver (1956) θεώρησαν τις ίδιες δομές ως ποικιλίες βερμικουλίτη και τις χαρακτήρισαν με τον όρο βερμικουλίτης/διογκούμενος χλωρίτης. Θεωρούνται ότι προέρχονται από τους χλωρίτες με αποδόμηση των φύλλων βρουσίτη ή γκιψίτη, καθώς και από διογκούμενα ορυκτά, που έχουν προσροφημένα υδροξειδία Al, Fe και Mg στις ενδοστοιβαδικές τους ζώνες.

Κανονικά ή τυχαία ενδοστρωματωμένα ορυκτά, κυρίως του τύπου ιλλίτη/σμεκτίτη, έχουν εντοπιστεί και μελετηθεί τελευταία σε ιζηματογενείς αποθέσεις της ΒΑ Ελλάδας (Τσιραμπίδης 1983, Κονιολοιάτης 1984, Τρώντσιος 1991).

ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΚΤΟΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η περιοχή έρευνας ανήκει στη μεταλπική Τριτογενή λεκάνη της Θράκης, που καταλαμβάνεται από μολασσικά ιζήματα τα οποία και καλύπτουν ασύμφωνα τα προαλπικά και αλπικά πετρώματα της ευρύτερης περιοχής (Μουντράκης 1985). Η δημιουργία της λεκάνης καθώς και η λειτουργία της ως αποδέκτης ιζημάτων θρίσκειται σε άμεση και στενή σχέση με τη δομή και γεωτεκτονική εξέλιξη του υπόβαθρου. Είναι γνωστό ότι μετά την κύρια ορογενετική δράση που διαμόρφωσε τον αλπικό γεωλογικό χώρο Ροδόπης και Περιδροπικής δημιουργήθηκε στον ευρύτερο χώρο Θράκης - Μακεδονίας - Βορείου Αιγαίου ένα σύστημα μολασσικών λεκανών. Σύμφωνα με τον Latechos (1986) οι μολασσικές λεκάνες του χώρου αυτού ανήκαν σε μια ενιαία "θάλασσα της Θράκης", η οποία περιορίζεται βόρεια από τις ακτές της Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης και Νότια από τη νοητή γραμμή που ενώνει το Νότιο τμήμα της χερσονήσου του Αγίου Ορους με τη Σαμοθράκη και προεκτείνεται μέχρι την Τουρκία. Ρήγματα που έδρασαν στα αρχικά στάδια μετά την ορογένεση χώρισαν την περιοχή σε δύο τμήματα. Το Δυτικό, που αναδύθηκε, εκτείνεται από τη χερσόνησο του Αγίου Ορους μέχρι το ρήγμα των Αβδηρών και το Ανατολικό των Αβδηρών, που βυθίστηκε, κατακλύστηκε από τη θάλασσα και λειτούργησε ως λεκάνη απόθεσης μολασσικών ιζημάτων στο Μέσο - Αν. Ηώκαινο.

Το υπόβαθρο της λεκάνης της Θράκης αποτελείται από ελαφρά μεταμορφωμένα πετρώματα όπως φυλλίτες και αργιλικούς σχιστόλιθους ηλικίας Ανώ. Τριτογενούς κρητοκόου, καθώς και από διαβασικές εκχύσεις.

Τα πρώτα ιζήματα που άρχισαν να αποθέτονται πάνω στο υπόβαθρο είναι ηλικίας Μέσου Ηώκαινου και περιλαμβάνουν αρχικά χερσοποτάμια αδρομερή λατυποκροκαλοπαγή και στη συνέχεια θαλάσσια κροκαλοπαγή με παρεμβολές ψαμμιτών, ασβεστιτικών αργίλων και μαργών. Ακολούθησαν οριζόντες νουμμουλιτοφόρων υφαλογενών ασβεστόλιθων, μάργες, ενστρώσεις λεπτόκοκκων ψαμμιτών, ασβεστόλιθων και τοπικά κροκαλοπαγών. Στη διάρκεια του Ολιγόκαινου η απόθεση ασβεστιτικών αργίλων, αργιλικής μάργας και αργίλων συνεχίζεται. Η θαλάσσια σειρά του Μειόκαινου περιλαμβάνει μάργες, αργίλους και ψαμμίτες, ενώ οι τεταρτογενείς αποθέσεις είναι χερσαίες και περιλαμβάνουν κυρίως αργίλους, άμμο, χαλίκια και κροκαλοπαγή (Σχ.1).

Στο τέλος του Αν.Ηώκαινου η ηφαιστειακή δραστηριότητα που εκδηλώνεται προσφέρει τα ανδεσιτικής σύστασης ηφαιστειακά υλικά, που παρεμβάλλονται στα μολασσικά ιζήματα. Η ηφαιστειότητα συνεχίζεται και στη διάρκεια του Ολιγόκαινου με ηφαιστειακά πετρώματα ενδιάμεσης βασικότητας (Fytikas et al 1984).

ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Δέκα πέντε συνολικά δείγματα, πέντε από κάθε ερευνητική γεώτρηση E1, E2, και E3, που πραγματοποίησε η ΔΕΠ στο νοτιότερο τμήμα του Δέλτα του Εβρου, σε απόσταση 10 km περίπου ΒΑ από τις εκβολές του στο Θρακικό Πέλαγος, χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των ιζημάτων και των μεταβολών που παρουσιάζονται με το βάθος. Τα δείγματα που εξετάζονται περιλαμβάνουν συμπαγείς πυρήνες και θρύμματα (cuttings) από οριζόντες βάρους 1100 μέχρι 3200m, λιθολογικά χαρακτηρίζονται ως ιλυόλιθοι και αμμοίλυοιλιθοι και έχουν ηλικία Αν. Ηώκαινου - Ολιγόκαινου.

Στα δείγματα των πυρήνων προηγήθηκε θρυμματισμός με σφυρί και κονιοποίηση σε περιστρεφόμενο μύλο από αχάτη. Το κονιοποιημένο υλικό πλύθηκε με αλκοόλη και ξηράθηκε στους 90°C. Ζυγίστηκε από κάθε δείγμα αντιπροσωπευτικό κλάσμα βάρους 20g και υποβλήθηκε σε χημικές κατεργασίες ώστε να ολοκληρωθεί η αποσυσσώμηση.

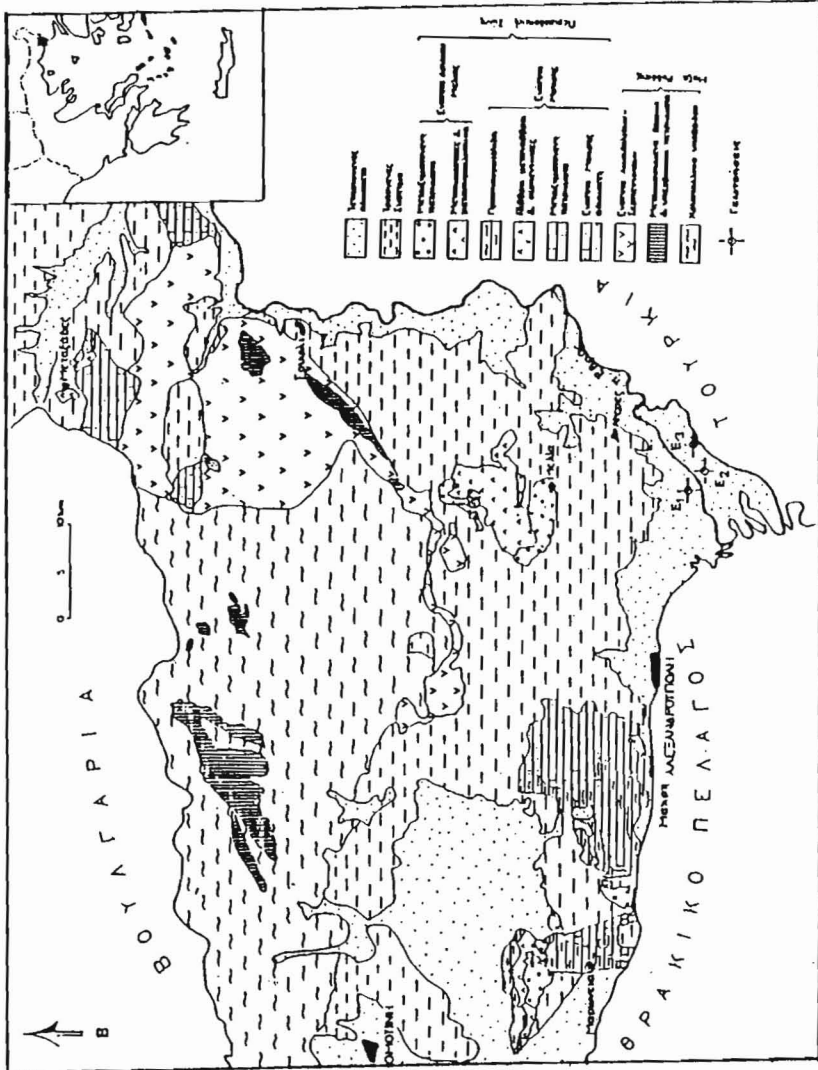
Η παρουσία ανθρακικών αλάτων στα ιζήματα δυσχεραίνει την ακτινογραφική εξέταση των ορυκτών. Ανάλογες δυσκολίες προέρχονται από την παρουσία άμορφων ή κρυσταλλικών οξειδίων και υδροξειδίων του Fe, Al και Mn καθώς και από την παρουσία οργανικής ύλης. Τα υλικά αυτά, που ενεργούν ως παράγοντες συγκόλλησης, συμφύονται με τα ορυκτά ή δημιουργούν γύρω τους χιτώνες που δυσχεραίνουν τον παράλληλο προσανατολισμό των ορυκτών στα παρασκευάσματα και τροποποιούν τις εντάσεις και τη μορφή των χαρακτηριστικών τους ανακλάσεων. Γιαυτό πριν από κάθε αναλυτική τεχνική τα δείγματα υποβλήθηκαν σε καθαρισμό και κλασματοποίηση, ώστε να ακτινογραφούνται κοκκομετρικά ομόλογα και απαλλαγμένα από προσμίξεις κλάσματα.

Κατά σειρά εφαρμόστηκαν οι παρακάτω χημικές κατεργασίες κατά Jackson (1974):

Για την αφαίρεση των ανθρακικών και διαλυτών αλάτων χρησιμοποιήθηκε ρυθμιστικό διάλυμα 1N οξικού νατρίου (NaOAc)-οξικού οξέος (HOAc) με pH=5,0 και έγινε πεπτοποίηση κάθε δείγματος σε υδρόλουτρο θερμοκρασίας 80°C, για 30 λεπτά με συνεχείς αναδεύσεις.

Η αφαίρεση της οργανικής ύλης και του MnO₂ έγινε με επίδραση H₂O₂. Το ελαφρώς όξινο περιβάλλον (από την κατεργασία με 1N NaOAc) διευκολύνει την αντίδραση του H₂O₂ με την περιεχόμενη οργανική ύλη. Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν 30 ml H₂O₂ για 3ωρη κατεργασία σε υδρόλουτρο θερμοκρασίας 80°C με συχνές αναδεύσεις.

Η απομάκρυνση των άμορφων χιτώνων ή κρυστάλλων από οξειδία του Fe και υδροξειδία του Fe και Al, διευκολύνει το διαμερισμό και την απελευθέρωση των πυριτικών ορυκτών. Χρησιμοποιήθηκε ρυθμιστικό διάλυμα 0,3M κιτρικού νατρίου (Na₃C₆H₅O₇·2H₂O) - 1M διττανθρακικού νατρίου (NaHCO₃) με pH =7,3 και περιοδική προσθήκη 1g (μέχρι 3g)



Σχ. 1. Πετρογραφικό σκαρίφημα τμήματος Δυτικής Θράκης (κατά Μαγκανά, 1988).

διθειονικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) κατά την πεπτοποίηση σε υδρόλουτρο θερμοκρασίας $75-80^\circ\text{C}$ για 15 λεπτά.

Για την ακτινογραφική εξέταση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία X χαλκού με μήκος κύματος $\text{CuK}\alpha = 1,54184\text{\AA}$ και φίλτρο $\text{Ni} = 0,0170\text{mm}$ σε περιθλασίμετρο τύπου PHILIPS PW 1011 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας.

Συνθήκες λειτουργίας : 36 KV, 24 mA.

Ποσότητα ακτίνων X = 400 ή 1000 cps

Σταθερά χρόνου T = 2

Ταχύτητα γωνιόμετρου = $1^\circ/\text{min}$

Ταχύτητα καταγραφέα = $1\text{cm}/\text{min}$

Περιοχή σάρωσης = $2-36^\circ$ (2θ)

Η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων προσδιορίστηκε σε αντιπροσωπευτικά κλάσματα της ιλύος και αργίλου και εξετάστηκε παράλληλα η κατανομή των ορυκτών στα δείγματα σε συσχέτιση με το βάθος. Χρησιμοποιήθηκαν τα κλάσματα 15-4, 4-2, 2-0,2 και $<0,2\mu\text{m}$ και πάρθηκαν διαγράμματα περίθλασης σε τυχαία και παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα από δείγματα που κορέστηκαν προηγουμένως με Mg. Για τη διάκριση των ορυκτών με παραπλήσιες σταθερές πλέγματος εφαρμόστηκαν πρόσθετες τεχνικές όπως, κατεργασία με γλυκόλη, κατεργασία με διμεθυλο-σουλφοξειδίο (DMSO) κορεσμένων με Na δειγμάτων, πύρωση στους 550°C , καθώς και θερμική κατεργασία στους $110^\circ/300^\circ/550^\circ\text{C}$ μετά από κορεσμό με K.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η ορυκτολογική σύσταση των κλασμάτων 15-4 και 4-2 μm (Πίνακας 1) προσδιορίστηκε ακτινογραφικά από παρασκευάσματα τυχαία και παράλληλα προσανατολισμένα που κορέστηκαν με Mg. Οι ορυκτές φάσεις που αναγνωρίστηκαν είναι ο χαλαζίας, τα πλαγιόκλαστα, οι μαρμαρυγίες και ο χλωρίτης. Οι K-άστριοι συμμετέχουν σε μικρές ποσότητες σε ορισμένα δείγματα. Ορυκτές φάσεις με διογκούμενο πλέγμα δε συμμετέχουν όπως προέκυψε από τη κατεργασία των δειγμάτων με γλυκόλη. Οι λόγοι των εντάσεων των κορυφών $10\text{\AA}^0/5\text{\AA}^0$ στους μαρμαρυγίες είναι κατά κανόνα μικρότεροι του 4 και η διαπίστωση αυτή επιβεβαιώνει την επικράτηση διοκταεδρικού τύπου μαρμαρυγιών σε όλα τα κλάσματα. Η ορυκτολογική σύσταση των κλασμάτων 2-0,2 και $<0,2\mu\text{m}$ (Πίνακας 1) προσδιορίστηκε από παρασκευάσματα παράλληλα προσανατολισμένα, σε δείγματα κορεσμένα με Mg. Οι ορυκτές φάσεις που αναγνωρίστηκαν είναι οι αμιγείς ιλλίτης, χλωρίτης και θερμικουλίτης, καθώς και οι ενδοστρωματωμένες ιλλίτη/σμεκτίτη, χλωρίτη/θερμικουλίτη και διογκούμενου χλωρίτη/θερμικουλίτη. Ιχνη χαλαζία και πλαγιόκλαστων είναι συνηθισμένα στο κλάσμα 2-0,2 μm .

Τα ακτινογραφικά διαγράμματα που πάρθηκαν από οριζόντες διαφορετικού βάθους παρουσιάζουν σημαντικές ποιοτικές διαφορές στην ορυκτολογική τους σύσταση. Στους οριζόντες ίδιου βάθους οι διαφορές των δύο κλασμάτων είναι κυρίως ποσοτικές παρουσιάζοντας μεγαλύτερη αφθονία των διογκούμενων φάσεων ιδιαίτερα στο κλάσμα $<0,2\mu\text{m}$.

Τα κλάσματα 2-0,2 και $<0,2\mu\text{m}$ μετά από κορεσμό με Mg υποβλήθηκαν σε δωδεκάωρη έκθεση σε ατμούς γλυκόλης και ακτινογραφήθηκαν για την αναγνώριση ορυκτών με διογκούμενο πλέγμα. Στα δείγματα που προέρχονται από βάθη $>2500\text{m}$ η κατεργασία με γλυκόλη δεν προκάλεσε μετατόπιση. Οι κορυφές διατήρησαν την αρχική τους συμμετρία και οι σχετικές τους εντάσεις δεν διαφοροποιήθηκαν. Στα δείγματα που προέρχονται από βάθη $<2500\text{m}$ η κατεργασία με γλυκόλη προκάλεσε ποικιλία μεταβολών που αφορούν ιδιαίτερα τη σειρά των ανακλάσεων που αντι-στοιχούν στα 14,1, 7,1, 4,72 και $3,52\text{\AA}^0$.

Στα δείγματα της E3 η πρώτη ανάκλαση στα $14,2\text{\AA}^0$ εμφανίζεται ενισχυμένη σε σύγκριση με τα δείγματα που προέρχονται από μεγαλύτερα βάθη ($>2500\text{m}$) και στα οποία απουσιάζουν, όπως διαπιστώθηκε, οι διο-

Πίνακας 1. Ορυκτολογική σύσταση κλασμάτων δειγμάτων που αναλύθηκαν.

| Δείγμα Βάθος(m) | Κλάσμα | Q | Pl | Ph | Αργιλικές φάσεις | | | |
|--------------------|---------------|--------|--------|--------|------------------------|--------------------------------------------------------|--------------|--|
| E1/1256 | 15-4 | A | X | E | | | | |
| | 4-2 | A | X | E | | | | |
| | 2-0,2 <0,2 | T - | - - | - - | A: I, I/S E: I, I/S | X: Ch, (V), (Ch*), (Chex) A: Ch, (V), (Ch*), (Chex) | | |
| E1/1652 | 15-4 | A | X | E | | | | |
| | 4-2 | A | X | E | | | | |
| | 2-0,2 <0,2 | T - | T - | T - | A: I, I/S E: I, I/S | X: Ch, (V), (Ch*), Chex A: Ch, (V), (Ch*), Chex | | |
| E1/2162 | 15-4 | A | X | E | | | | |
| | 4-2 | E | X | E | | | | |
| | 2-0,2 <0,2 | T - | T - | T - | A: I - E: I - | E: Ch, V, - A: Ch, V, - | Chex Chex | |
| E1/2841 | 15-4 | A | X | E | | | | |
| | 4-2 | A | X | E | | | | |
| | 2-0,2 <0,2 | T - | T - | T - | A: I - A: I - | A: Ch - - - A: Ch - - - | - - | |
| E1/3200 | 15-4 | A | X | E | | | | |
| | 4-2 | A | X | A | | | | |
| | 2-0,2 <0,2 | T - | T - | T - | A: I - A: I - | A: Ch - - - A: Ch - - - | - - | |
| E2/1102 | 15-4 | E | X | A | | | | |
| | 4-2 | A | X | A | | | | |
| | 2-0,2 <0,2 | T - | T - | T - | A: I, I/S A: I, I/S | E: Ch, (V), Ch* A: Ch, (V), Ch* | - - | |
| E2/1324 | 15-4 | E | X | A | | | | |
| | 4-2 | E | X | A | | | | |
| | 2-0,2 <0,2 | T - | T - | T - | A: I, I/S A: I, I/S | E: Ch, V, (Ch*) A: Ch, V, (Ch*) | - - | |
| E2/1646 | 15-4 | A | X | E | | | | |
| | 4-2 | E | X | A | | | | |
| | 2-0,2 <0,2 | T - | T - | T - | A: I, I/S A: I, I/S | A: Ch, V - - A: Ch, V - - | - - | |
| E2/2054 | 15-4 | A | X | X | | | | |
| | 4-2 | E | X | A | | | | |
| | 2-0,2 <0,2 | T - | X - | X - | A: I - E: I - | E: Ch, (V), Ch* A: Ch, (V), Ch* | - - | |
| E2/2504 | 15-4 | A | X | X | | | | |
| | 4-2 | A | X | E | | | | |
| | 2-0,2 <0,2 | T - | X - | X - | A: I - A: I - | X: Ch - - - A: Ch - - - | - - | |
| E3/1166 | 15-4 | A | E | A | | | | |
| | 4-2 | E | X | A | | | | |
| | 2-0,2 <0,2 | T - | T - | T - | A: I, I/S A: I, I/S | A: Ch, V, (Ch*) A: Ch, V, (Ch*) | - - | |
| E3/1358 | 15-4 | A | X | E | | | | |
| | 4-2 | E | X | A | | | | |
| | 2-0,2 <0,2 | T - | T - | T - | A: I, I/S A: I, I/S | A: Ch, V, (Ch*) A: Ch, V, (Ch*) | - - | |
| E3/1648 | 15-4 | A | X | X | | | | |
| | 4-2 | E | X | A | | | | |
| | 2-0,2 <0,2 | T - | T - | T - | A: I, I/S A: I, I/S | A: Ch, V - - A: Ch, V - - | - - | |
| E3/2030 | 15-4 | A | X | X | | | | |
| | 4-2 | A | X | A | | | | |
| | 2-0,2 <0,2 | T - | T - | T - | A: I - A: I - | A: Ch, V - - A: Ch, V - - | - - | |
| E3/2656 | 15-4 | A | X | A | | | | |
| | 4-2 | E | X | A | | | | |
| | 2-0,2 <0,2 | T - | T - | T - | A: I - A: I - | A: Ch - - - A: Ch - - - | - - | |

Q=χαλαζίας, Pl=πλαγιόκλαστο (περιλαμβάνονται και ίχνη ορθόκλαστου), Ph=φυλλοπιριτικά ορυκτά, I=ιλλίτης, I/S= μικτή φάση ιλλίτη/ομηκίτη, Ch=χλωρίτης, V=θερμικουλίτης, Chex= διογκούμενος χλωρίτης, Ch*=χημικά ή βιολογικά θρόμβωτος ή τιμή Γεωλογίας Α.Π.Θ. τη/θερμικουλίτη, ()=πιθανή παρουσία.
A>40%, E=40-30%, X=30-10%, T<10%

γκούμενες φάσεις. Η κατεργασία με γλυκόλη προκαλεί μικρή αύξηση της σταθεράς πλέγματος d_{001} από τα 14,2 στα 14,5A°. Η μεταβολή αυτή συνοδεύεται επίσης από μικρή μετατόπιση των ανακλάσεων της ομόλογης σειράς και συνδυάζεται με σχετική εξασθένηση και ασυμμετρία των κορυφών. Η συμπεριφορά αυτή των δειγμάτων της E3 πρέπει να αποδοθεί στη συμμετοχή θερμικουλίτη, ενώ η παρουσία της μικτής φάσης χλωρίτη/θερμικουλίτη με τυχαία ενδοστρωμάτωση θα πρέπει να θεωρείται πιθανή αλλά δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί.

Στα δείγματα της E1 η πρώτη ανάκλαση στα 14,2A° εμφανίζεται περισσότερο ενισχυμένη από τα δείγματα της E3. Η κατεργασία με γλυκόλη προκαλεί αύξηση της σταθεράς πλέγματος d_{001} από τα 14,2 στα 15,2A°. Σε εντονότερο βαθμό εκδηλώνονται ταυτόχρονα: η μετατόπιση των ανακλάσεων, η εξασθένηση των εντάσεων και η διεύρυνση των κορυφών της ομόλογης σειράς (Σχ.2). Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι στη σύσταση των δειγμάτων της E1 συμμετέχει εκτός από το θερμικουλίτη και ο διογκούμενος χλωρίτης στον οποίο οφείλεται η μεγαλύτερη μετατόπιση στα 15,2A°. Η παρουσία μικτής φάσης χλωρίτη/θερμικουλίτη, καθώς και διογκούμενου χλωρίτη/θερμικουλίτη θεωρείται πιθανή αλλά δε μπορεί να επιβεβαιωθεί, εξαιτίας επικάλυψης από τις ανακλάσεις του διογκούμενου χλωρίτη.

Στα δείγματα της γεώτρησης E2 που αντιστοιχούν στα ίδια βάθη (<2500m) ο μεγάλος βαθμός ενίσχυσης της πρώτης ανάκλασης στα 14,2A° αποτελεί σαφέστερο κριτήριο διάκρισης από τα δείγματα της E1 και E3. Η κατεργασία με γλυκόλη προκαλεί μεταβολή της σταθεράς πλέγματος d_{001} από 14,2 σε 15,2A° με παράλληλη σχάση των κορυφών και εμφάνιση νέας σειράς ανακλάσεων στα 7,6 και 5,1A°. Η συμπεριφορά των δειγμάτων αυτών της E2 ερμηνεύεται καλύτερα αν δεχθούμε τη συμμετοχή μικτής φάσης διογκούμενου χλωρίτη/θερμικουλίτη με τυχαία ενδοστρωμάτωση. Η παρουσία θερμικουλίτη επιβεβαιώθηκε ακτινογραφικά και στα δείγματα της σειράς αυτής.

Εκτός όμως των παραπάνω ενδοστρωματωμένων αργιλικών φάσεων τα κορεσμένα με Mg δείγματα που προέρχονται από οριζόντες βάθους <1650m χαρακτηρίζονται από την παρουσία διογκούμενης φάσης με ιδιαίτερα γνωρίσματα. Αυτή γίνεται αισθητή από την κορυφή που παρεμβάλεται μεταξύ των κορυφών του ιλλίτη (10A°) και χλωρίτη (14,2A°) και τις συνδέει με αποτέλεσμα οι τρεις ανακλάσεις να εμφανίζονται ενωμένες σε μία. Με την επίδραση γλυκόλης οι ανακλάσεις του ιλλίτη και χλωρίτη αποκαλύπτονται, ενώ η κορυφή που τις επικάλυπτε προηγούμενα μετατοπίζεται στα 16,4A°. Η μεταβολή αυτή αποδίδεται στην παρουσία της μικτής φάσης ιλλίτη/σμεκτίτη με τυχαία ενδοστρωμάτωση, ενώ η αφθονία της δείχνει να μειώνεται βαθμιαία στους οριζόντες μεγαλύτερου βάθους.

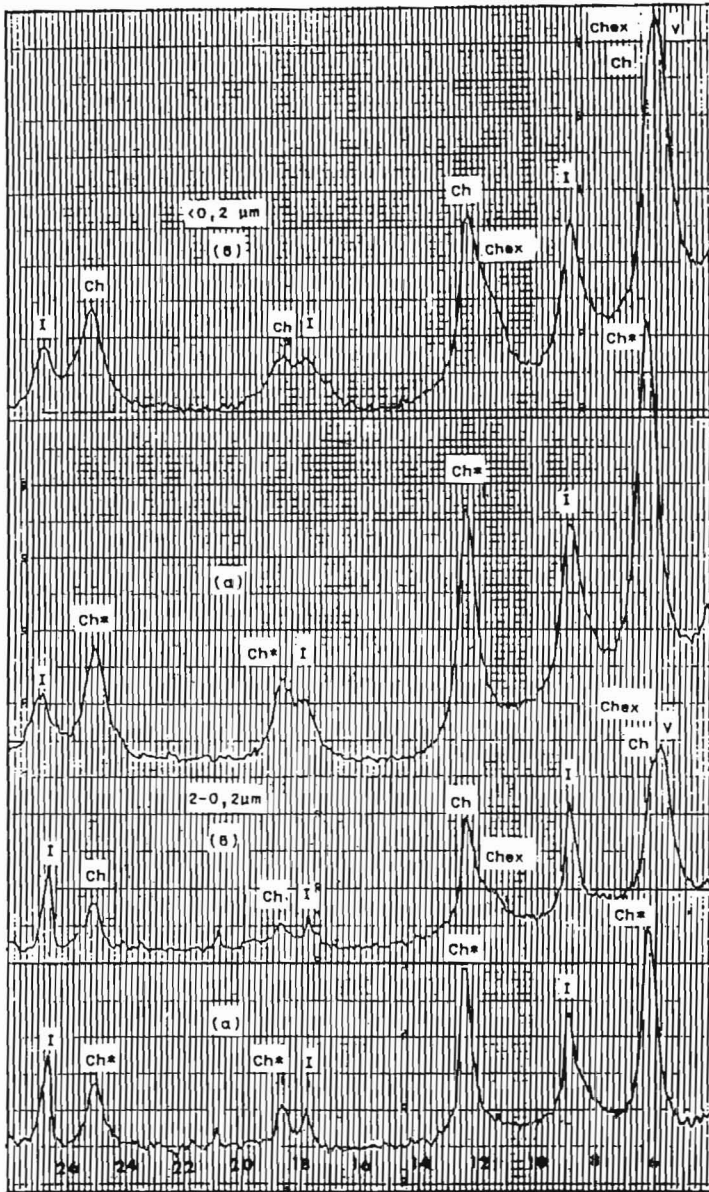
Αντιπροσωπευτικά δείγματα από τα κορεσμένα με Mg κλάσματα 2-0,2 και <0,2μm ακτινογραφήθηκαν μετά από κορεσμό με K και αφού υποβλήθηκαν διαδοχικά σε θερμική κατεργασία στους 110°, 300° και 550°C. Η τεχνική αυτή έχει αντίθετη δράση από την κατεργασία με γλυκόλη και εφαρμόζεται παράλληλα ή και συμπληρωματικά για τη διάκριση των απλών και μικτών φάσεων με διογκούμενο πλέγμα, καθώς και για την αναγνώριση ενδοστρώσεων με υδροξειδία στο πλέγμα τους. Από τα ακτινογραφικά διαγράμματα που πάρθηκαν διαπιστώθηκαν τα παρακάτω :

Σε δείγματα από οριζόντες βάθους >2500m δεν παρατηρείται διαφοροποίηση στις σχετικές εντάσεις των ανακλάσεων. Οι ενδείξεις αυτές έρχονται σε συμφωνία με τη συμπεριφορά των δειγμάτων στην κατεργασία με γλυκόλη και επιβεβαιώνουν την απουσία ορυκτών με διογκούμενο πλέγμα και την αποκλειστική επικράτηση του χλωρίτη και ιλλίτη στην ορυκτολογική τους σύσταση.

Σε δείγματα από οριζόντες βάθους <2500m διαπιστώθηκε ότι :

α) Δείγματα γεώτρησης E-3:

Τα κορεσμένα με K δείγματα σε θερμοκρασία 110°C εμφανίζουν μικρή ενίσχυση της ανάκλασης στα 10A°, που συνεχίζεται όμως στον ίδιο



Σχ. 2. Ακτινογραφικά διαγράμματα κλασμάτων δείγματος E1-2162 από παρασκευάσματα παράλληλα προσανατολισμένα πριν (a) και μετά την κατεργασία με γλυκόλη (β).
Ch=χλωρίτης, Ch*=χλωρίτης και απλές ή μικτές φάσεις διογκούμενου πλέγματος, I=ιλλίτης, V=βερνικουλίτης, Chex=διογκούμενος χλωρίτης.

ρυθμό καθώς η θερμοκρασία αυξάνει στους 300°C. Η ενίσχυση αυτή συνδυάζεται με αντίστοιχη εξασθένηση της ανάκλασης στα 14,1A°. Η μικρή μετατόπιση που διαπιστώθηκε με την επίδραση της γλυκόλης (από 14,1 σε 14,5A°) σε συνδυασμό και με τη μικρή ενίσχυση της ανάκλασης στα 10A° (κορεσμένο με K δείγμα), επιβεβαιώνει την παρουσία σε μικρά ποσοστά του θερμικουλίτη. Ενδείξεις για την παρουσία υδροξειδίων στις ενδοστοιβάδες του θερμικουλίτη προκύπτουν από την ενίσχυση της ανάκλασης στα 10A° που εμφανίζεται στους 300°C. Η μικρή ασυμμετρία των κορυφών στα 14,1 και 7,1A°, που εμφανίζεται σε θερμοκρασία 300°C, προέρχεται από τη μικτή φάση θερμικουλίτη/χλωρίτη και αφορά την απομάκρυνση υδροξειδίων από τις ενδοστρώσεις του θερμικουλίτη. Η παρουσία της μικτής αυτής φάσης στα κορεσμένα με γλυκόλη δείγματα δε γίνεται αντιληπτή επειδή "καλύπτεται" από τη μετατόπιση του θερμικουλίτη.

β) Δείγματα γεώτρησης E-1:

Στα κορεσμένα με K δείγματα εμφανίζεται σημαντική ενίσχυση της ανάκλασης στα 10A°, που συνδυάζεται με εξασθένηση της ανάκλασης στα 14A° (Σχ.3). Η μεταβολή αυτή, που εμφανίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες (25-110°C), οφείλεται στη συστολή (collapse) του πλέγματος του θερμικουλίτη από 14,1 σε 10A°. Η παρουσία ενδοστρώσεων με υδροξείδια στο πλέγμα του θερμικουλίτη αποκαλύπτεται από την ενίσχυση της ανάκλασης στα 10A° σε θερμοκρασία 300°C. Η μικτή φάση θερμικουλίτη/χλωρίτη γίνεται αισθητή στους 300°C από τη μικρή ασυμμετρία των ανακλάσεων που αντιστοιχούν στα 14,1 και 7,1A° και είναι ιδιαίτερα εμφανής στο κλάσμα <0,2μm.

γ) Δείγματα γεώτρησης E-2:

Η υποκατάσταση Mg από K σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες (25-110°C) δε συνοδεύεται από διαφοροποίηση των σχετικών εντάσεων των ανακλάσεων στα 14,2 και 10A°, γιατί η συμμετοχή τυπικού θερμικουλίτη και σμεκτίτη θα πρέπει να αποκλειστεί. Αντίθετα, στους 300°C οι ανακλάσεις στα 14,1 και 7,1A° γίνονται ασύμμετρες και εμφανίζουν σχάση με ευδιάκριτη σειρά νέων ανακλάσεων που αντιπροσωπεύουν ανακλάσεις της μικτής φάσης διογκούμενου χλωρίτη/θερμικουλίτη μετά τη συστολή (collapse) του θερμικουλίτη στα 10A°. Επειδή η συστολή του θερμικουλίτη εμφανίζεται και σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (300°C), γίνεται φανερό ότι στις ενδοστοιβάδες του πλέγματός του συμμετέχουν νησίδες υδροξειδίων Al, Fe και Mg.

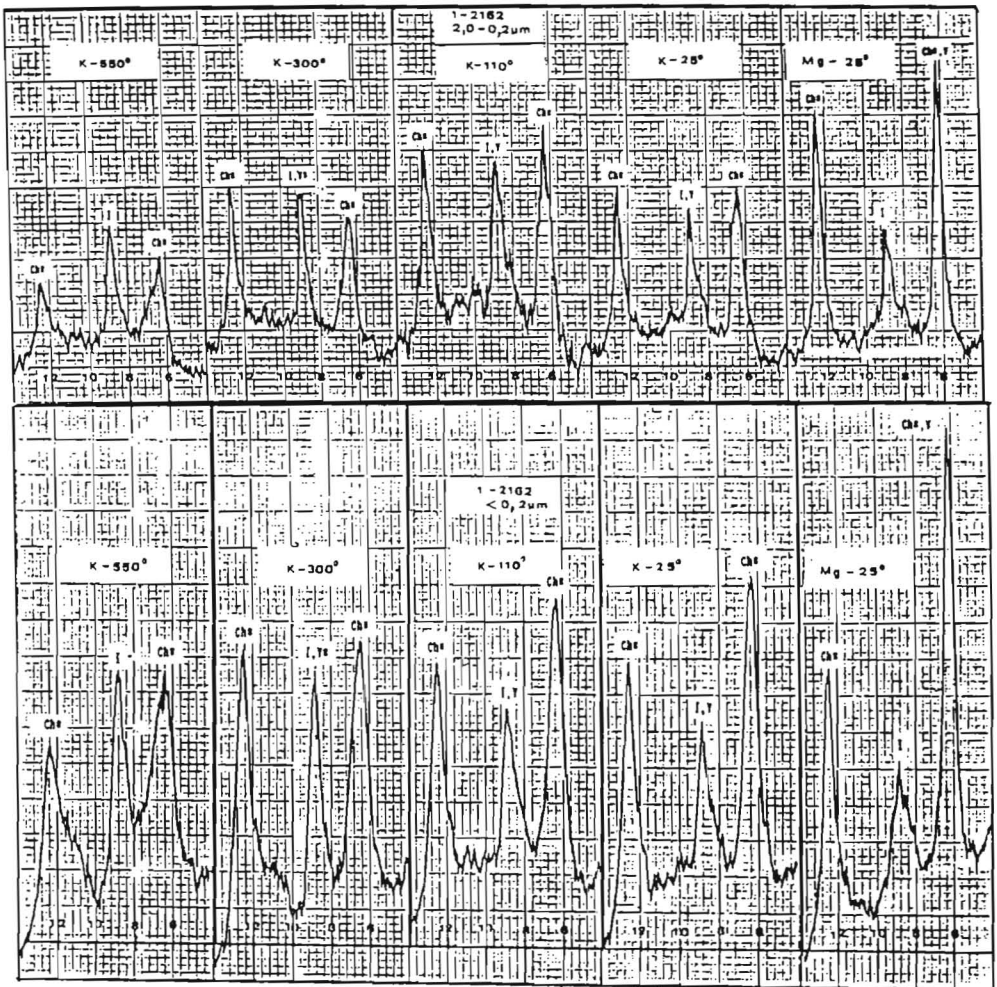
Σε δείγματα από οριζόντες βάρους <1650m κορεσμένα με K η ανάκλαση στα 10A° εμφανίζεται σημαντικά ενισχυμένη και συνδυάζεται με εξασθένηση της ανάκλασης στα 14,1A°. Η παρατήρηση αυτή, σε συνδυασμό με τη σημαντική αύξηση (από 14,2 σε 16,4A°) που διαπιστώθηκε κατά την έκθεση των δειγμάτων σε ατμούς γλυκόλης, επιβεβαιώνουν την παρουσία της μικτής φάσης ιλλίτη/σμεκτίτη.

Από τη σύγκριση των ακτινογραφημάτων δειγμάτων πριν και μετά την κατεργασία με διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO) δε διαπιστώνεται μετατόπιση της ανάκλασης από 7,1 σε 11,2A° κατά συνέπεια ο καολινίτης, είτε συμμετέχει σε ποσότητα μη ανιχνεύσιμη, είτε απουσιάζει εντελώς. Η συμμετοχή χλωρίτη επιβεβαιώνεται από την παρουσία των κορυφών στα 14,2 και 7,1A° που παραμένουν αμετάβλητες, ενώ του ιλλίτη από την κορυφή στα 10A°.

ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Από τη συγκριτική μελέτη των ακτινογραφικών διαγραμμάτων που πάρθηκαν από διαφορετικές μορφές παρασκευασμάτων σε συνδυασμό και με τις απλές και σύνθετες τεχνικές ακτινογραφικής διάκρισης διαπιστώθηκαν τα παρακάτω:

Ο χλωρίτης και ο ιλλίτης αποτελούν τα επικρατέστερα φυλλοπυριτικά ορυκτά στα κλάσματα της αργίλου. Συνυπάρχουν συνήθως με ορυκτά



Σχ. 3. Τμήματα ακτινογραφικών διαγραμμάτων ($2\theta=6^{\circ}-13^{\circ}$) κλασμάτων δείγματος E1-2162 από παρασκευάσματα παράλληλα προσανατολισμένα, μετά από κορεσμό με Mg ή K και θερμική κατεργασία. Ch*=χλωρίτης και διογκούμενος χλωρίτης, I=ιλλίτης, V=βερμικουλίτης, V*=βερμικουλίτης με υδροξειδία στις ενδοστοιβάδες.

διογκούμενου πλέγματος, καθώς και με μικρά ποσοστά χαλαζία και αστρίων.

Η σερικιτίωση κυρίως και σε μικρότερο βαθμό η καολινίωση φαίνεται ότι συντέλεσαν στη μείωση και εξαφάνιση των αστρίων από τα λεπτομερή κλάσματα της αργίλου. Η σχετική αφθονία των αστρίων, πλαγιοκλάστων κυρίως, στα περισσότερα αδρόκοκκα κλάσματα (15-4 και 4-2 μm) δείχνει ότι μητρικό υλικό για το σχηματισμό καολινίτη υπήρχε διαθέσιμο στη διαδικασία της μεταφοράς και απόθεσης. Όμως η εξαλλοίωση των αστρίων σε καολινίτη εκδηλώθηκε σε περιορισμένη κλίμακα και πραγματοποιήθηκε πιθανόν προγενέστερα σε περιβάλλον με διαφορετικές συνθήκες.

Αξιοσημείωτο ενδιαφέρον από πολλές απόψεις παρουσιάζει η συμμετοχή των διογκούμενων ορυκτών φάσεων επειδή η φύση και η κατανομή τους στα δείγματα διαφορετικού βάθους δείχνει ότι δεν είναι τυχαία αλλά βρίσκεται σε άμεση εξάρτηση με τις διαγενετικές διεργασίες ταφής στο μεγάλο βάθος που βρέθηκαν.

Η μικτή φάση I/S, όπως πιστεύουμε, προήλθε από την εξαλλοίωση μαρμαρυγιακού τύπου δομών ή αστρίων σε συνθήκες κυρίως χερσαίας αποσάθρωσης. Η μετατροπή εκδηλώθηκε κατά τρόπο τυχαίο και ακανόνιστο στο εσωτερικό των στοιβάδων γιατί η ενδοστρωμάτωση που προέκυψε ήταν τυχαία. Η διαπίστωση ότι η μικτή φάση I/S περιορίζεται κυρίως στα δείγματα μικρότερου βάθους παρουσιάζει ξεχωριστό ενδιαφέρον. Το ενδεχόμενο να ευνοήθηκε περιστασιακά ο σχηματισμός της μικτής αυτής φάσης σε ορισμένα μόνο δείγματα θεωρείται απίθανο. Περισσότερο πιθανό θεωρείται το ενδεχόμενο να οφείλεται η απουσία της στα δείγματα μεγαλύτερου βάθους, σε μεταποθετικές διεργασίες διαγένεσης. Η αυξημένη πίεση των υπερκείμενων στρωμάτων σε συνδυασμό με την προσρόφηση K από το περιβάλλον πρέπει να συνέβαλαν καθοριστικά στην ολοσχερή μετατροπή του σμεκτίτη σε ιλλίτη σύμφωνα με το σχήμα: I/S \rightarrow I/I₂ (όπου I₂: ιλλίτης από μετατροπή σμεκτίτη). Η δυνατότητα μετατροπής του σμεκτίτη (της μικτής φάσης) σε χλωρίτη σύμφωνα με την ακολουθία εξαλλοίωσης: ιλλίτης/σμεκτίτης \rightarrow ιλλίτης/σμεκτίτης με υδροξειδία στις ενδοστρώσεις \rightarrow ιλλίτης/διαγενετικός χλωρίτης, θεωρείται επίσης πιθανή αλλά η παρουσία τέτοιας δομής δεν επιβεβαιώθηκε στα δείγματά μας.

Η παρουσία του θερμικουλίτη στα ιζήματα που εξετάσαμε θα πρέπει να συνδέεται στενά με τους μαρμαρυγίτες και το χλωρίτη επειδή τα ορυκτά αυτά:

α) Συμμετέχουν με σχετική αφθονία σε όλα τα δείγματα ανεξάρτητα βάθους,

β) Παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες με τη δομή του θερμικουλίτη και

γ) Έχουν μαζί του άμεση γενετική σχέση.

Στην περίπτωση του μαρμαρυγιακής προέλευσης θερμικουλίτη οι αντιδράσεις μετατροπής ακολουθούν συνήθως τη σειρά:

μαρμαρυγίας \rightarrow θερμικουλίτης \rightarrow θερμικουλίτης (ή σμεκτίτης) με υδροξειδία στις ενδοστοιβάδες.

Το πρώτο στάδιο της μετατροπής προχωρεί με σχετική ευκολία και ο θερμικουλίτης που σχηματίζεται αντιπροσωπεύει ένα ενδιάμεσο ασταθές προϊόν της μετατροπής. Σε συνθήκες χερσαίας αποσάθρωσης η απομάκρυνση του K από τις ενδοστοιβάδες των μαρμαρυγιών πραγματοποιείται κάτω από συνθήκες έκπλυσης. Η προσρόφηση ανταλλάξιμων κατιόντων του Al, Mg και Fe στους κενούς χώρους του πλέγματος συντελεί στην προσωρινή μετατροπή του μαρμαρυγία σε θερμικουλίτη. Όταν οι συνθήκες έκπλυσης του K είναι μεγαλύτερης διάρκειας ή και έντασης, τότε η αποδόμηση των μαρμαρυγιών οδηγεί τελικά στο σχηματισμό σμεκτίτη.

Οι αντιδράσεις μετατροπής του χλωρίτη σε θερμικουλίτη μπορεί να οδηγήσουν παράλληλα και στο σχηματισμό ενδιάμεσου τύπου δομών του χλωρίτη, απλών ή μικτών. Ετσι, μικρής έκτασης αποδόμηση στο φύλλο θρουσίτη ή γκιψίτη (με απομάκρυνση υδροξειδίων Mg ή Al) οδηγεί αρ-

χικά στο σχηματισμό διογκούμενου χλωρίτη, που θεωρείται ενδιάμεσου τύπου διογκούμενο ορυκτό του χλωρίτη. Τέτοια δομή αναγνωρίστηκε σε αρκετά δείγματα ιδιαίτερα της E1.

Η μικτή φάση διογκούμενου χλωρίτη/θερμικουλίτη με τυχαία ενδοστρωμάτωση, που συμμετέχει με σχετική αφθονία ιδιαίτερα στα δείγματα της E2, θεωρείται ότι προήλθε από το χλωρίτη. Στην περίπτωση αυτή ορισμένες στοιβάδες χλωρίτη με περιορισμένης έκτασης αποδόμηση στα φύλλα του θρουσίτη ή του γκιψίτη απόκτησαν τις χαρακτηριστικές ιδιότητες του διογκούμενου χλωρίτη. Στις υπόλοιπες στοιβάδες η αποδόμηση εκδηλώθηκε σε μεγαλύτερο βαθμό και οι κενοί χώροι συμπληρώθηκαν από ενυδατωμένα ανταλλάξιμα κατιόντα και σε μικρότερο βαθμό από νησιδες υδροξειδίων του Mg, Fe και Al και έδωσαν στοιβάδες θερμικουλίτη. Έτσι, η μικτή δομή που προέκυψε έχει τυχαία ενδοστρωμάτωση και παρουσιάζει τις χαρακτηριστικές ιδιότητες της μικτής φάσης διογκούμενου χλωρίτη/θερμικουλίτη.

Η απουσία δομών με διογκούμενο πλέγμα σε βάθη >2500m περίπου αποδίδεται σε παράγοντες διαγένεσης βάθους, όπου η πίεση των υπερκείμενων στρωμάτων φαίνεται ότι συνέβαλε στην τελειότερη συγκρότηση της δομής των ορυκτών της αργίλου και την ορυκτολογική επικράτηση του χλωρίτη και ιλλίτη που είναι σταθερότερα.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης η απουσία αμιγών φάσεων σμεκτίτη και καολινίτη από όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν ακτινογραφικά. Αν λάβουμε υπόψη ότι: τα ηφαιστειακά υλικά, που παίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό τους, είναι ευρύτατα διαδομένα στο υπόβαθρο και στον ευρύτερο χώρο της λεκάνης και ότι τα μαρμαρυγιακά ορυκτά και ο χλωρίτης, από τα οποία συχνά μετασχηματίζονται, συμμετέχουν σε όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν με σχετική μάλιστα αφθονία, τότε η απουσία του σμεκτίτη και καολινίτη θεωρείται πιθανό να οφείλεται :

α) Στις δυσμενείς, για το σχηματισμό τους, φυσικοχημικές συνθήκες του περιβάλλοντος (αναγωγικές, pH ουδέτερο έως αλκαλικό),

β) Στους κλιματικούς παράγοντες και τις συνέπειες από την επικράτηση ξηρού και θερμού κλίματος στην περίοδο απόθεσης,

γ) Στον ταχύ ρυθμό απόθεσης των υλικών που περιόρισε τη διάρκεια έκθεσης των υλικών στους παράγοντες αποσάθρωσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- AHN, J.H. PEACOR, D.R. and COOMBS, D.S. (1988). Formation mechanisms of illite, chlorite and mixed-layer illite-chlorite in Triassic volcanogenic sediments from the Southland Syncline, New Zealand. *Contr. Miner. Petrol.*, 99, 82-89.
- BETHKE, C.M. and ALTANER, S.P. (1986). Layer-by-layer mechanism of smectite illitization and application to a new rate law. *Clays and Clay Minerals*, 34, No 2, 136-145.
- BRADLEY, W.F. and WEAVER, C.E. (1956). A regularly interstratified chlorite-vermiculite clay mineral. *Am. Miner.*, 41, 497-504.
- BRINDLEY, G.W. (1956). Allevardite, a swelling double layer mica mineral. *Am. Miner.*, 41, 91-103.
- BROWN, G. (1953). The dioctahedral analogue of vermiculite. *Clay Miner. Bull.*, 2, 64-70.
- COLEMAN, N.T., LE ROUX, F.H. and CADY, J.G. (1963). Biotite-Hydrobiotite-Vermiculite in soils. *Nature*, London, 198, 409-410.
- FYTIKAS, M., INNOCENTI, F., MANETTI, P., MAZZUOLI, R., PECCERILLO, A. and VILLARI, L. (1984). Tertiary to Quaternary evolution of volcanism in the Aegean region. In: *The geological evolution of the Eastern Mediterranean* (Dixon, J. E. and Roberson, A.H.F., eds). *Geol. Soc. London, Spec. Publ.*, 17, 687-699.
- HENDERSON, J.D. (1979). The origin of the dioctahedral rectorite in shales of north central Utah. *Clays and Clay Minerals*, 18, 239-246.

- JACKSON, M.L. (1974). Soil chemical analysis. Advanced course. 2nd ed. Madison, Wisconsin, Published by the author.
- JOHNSON, L.J. (1964). Occurrence of regularly interstratified chlorite-vermiculite as a weathering product of chlorite in a soil. *Am. Miner.*, 49, 556-572.
- ΚΟΝΙΣΠΟΛΙΑΤΗΣ, Ν.Κ. (1984). Μελέτη σύγχρονων ιζημάτων Στρυμονικού κόλπου. Διδακτορική διατριβή, Αθήνα, 109σ.
- LALECHOS, N. (1986). Correlations and Observations in molassic sediments in onshore and offshore areas of Northern Greece. *Ορυκτός Πλούτος*, 42, 7-34.
- LINDGREEN, H., JACOBSEN, H. and JACOBSEN, H.J. (1991). Diagenetic structural transformation in North Sea Jurassic illite/smectite. *Clays and Clay Minerals*, 39, No 1, 54-69.
- ΜΑΓΚΑΝΑΣ, Α. (1988). Μελέτη της Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Γεωχημείας και των φαινομένων μεταμόρφωσης βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων της Περιροδοπικής ζώνης στην περιοχή της Θράκης. Διδακτορική διατριβή, Αθήνα, 332σ.
- MARTIN-VIVALDI, J.L.M. and MACEWAN, D.M.C. (1957). Triassic chlorites from the Jura and the Catalan Coastal Range. *Clay Miner. Bull.*, 3, 177-183.
- MARTIN-VIVALDI, J.L.M. and MACEWAN, D.M.C. (1960). Corrensite and swelling chlorite. *Clay Miner. Bull.*, 4, 173-181.
- ΜΟΥΝΤΡΑΚΗΣ, Δ. (1985). Γεωλογία της Ελλάδας. Univ. Studio Press, 207σ.
- PERRY, E.A. and HOWER, J. (1970). Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments. *Clays and Clay Minerals*, 18, 165-177.
- PROUST, D., EYMERY, J.P. and BEAUFORT, D. (1986). Supergene vermiculitization of a magnesian chlorite: Iron and Magnesium removal processes. *Clays and Clay Minerals*, 34, No 5, 572-580.
- RICH, C.I. (1968). Hydroxy interlayers in expansible layer silicates. *Clays and Clay Minerals*, 16, 15-30.
- SAWHNEY, B.L. (1967). Interstratification in Vermiculite. *Clays and Clay Minerals*, 15, 75-84.
- ΤΡΩΝΤΣΙΟΣ, Α.Γ. (1991). Κοκκομετρική, ορυκτολογική και χημική μελέτη των Παλαιογενών ιζημάτων από γεωτρήσεις στο δέλτα του Έβρου. Διδακτορική διατριβή, Θεσσαλονίκη, 235 σ.
- ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ, Ε. Α. (1983). Κοκκομετρική, ορυκτολογική και οξυγονοϊσοτοπική μελέτη Νεογενών ιζημάτων από πυρήνες γεωτρήσεων στο Δέλτα του Νέστου. Διδακτορική διατριβή, Θεσσαλονίκη, 187 σ.
- WEAVER, C.E. (1956). Mixed-layer clays in sedimentary rocks. *Am. Miner.*, 41, 202-221.