

Πρακτικά	του	Συνεδρίου	Μάιος	1992
Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ.	Τομ.	XXVIII/2	σελ.	Αθήνα
Bull. Geol. Soc. Greece	Vol.		317-328	1993
			pag.	Athens

## ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΕΞΑΛΛΟΙΩΜΕΝΩΝ ΗΦΑΙΣΤΙΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΣΑΠΠΩΝ Ν.ΡΟΔΟΠΗΣ ΓΙΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ

Ι.ΜΑΡΑΝΤΟΥ\*, Κ.ΜΙΧΑΗΛ\*\*, Β.ΠΕΡΔΙΚΑΤΣΗ\*

### ABSTRACT

The Sappes area is located at the border of Essimi - Kirki and Sappes - Komotini Tertiary basins. The studied area is covered by volcanic rocks (tuffs and lavas) of intermediate composition. Sub-volcanic intrusive rocks (andesites) and plutonic rocks (quartz - Monzodiorite) are also occur in the area. The above formations are strongly altered as a result of tectonic - hydrothermal activity. On the basis of mineral assemblages the following alteration zones were identified : 1) Siliceous zones (quartz + Fe - Mn- oxides, alunite, Au), 2) Alunite zone (alunite + quartz +/- or opal C-T +kaolinite+ Fe-Mn oxides + pyrite, 3) Sericite/ argillic zone (sericite + kaolinite + quartz + pyrite + I-S mixed layer+ dias-pore+ rutile+ smectite+ albite+ jarosite) , 4) Kaolinite zone (kaolinite + quartz +/- or opal C-T +alunite+ pyrite. On the basis of mineralogical and chemical data, a first approach of these zones from the point of view of Industrial minerals is attempted.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η περιοχή της μελέτης βρίσκεται ανατολικά των Σαππών του Ν. Ροδόπης, (Σχ. 1), και καλύπτεται σχεδόν αποκλειστικά από μαγματικά πετρώματα τα οποία είναι εντονα εξαλλοιωμένα. Οι σχηματισμοί αυτοί λόγω του βαθμού και του χαρακτήρα της εξαλλοίωσης τους αποτελέσαν αντικείμενο έρευνας του Ι.Γ.Μ.Ε. κυρία για πρωτογενή χρυσό. Στην εργασία αυτή μελετώνται ορυκτολογικά τα εξαλλοιωμένα αυτά πετρώματα και επιχειρείται μια πρώτη προσέγγιση ως προς την δυνατότητα αξιοποίησης τους σαν βιομηχανικά ορυκτά.

\* Institute of Geology and Mineral Exploration, Messoghion /0  
str, 115 27

\*\* Institute of Geology and Mineral Exploration, Xanthi's

### ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Απο την μελετούμενη περιοχή συλλέγησαν 100 περίπου δείγματα τα οποία μελετήθηκαν εργαστηριακά.

Η ορυκτολογική σύσταση των εξαλλοιωμένων πετρωμάτων μελετήθηκε με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ. Χρησιμοποιήθηκε αυτοματο περιθλασίμετρο τύπου Siemens D500, λυχνία χαλκού και μονοχρωματορας γραφίτη. Για τον προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικός υπολογιστής με το λογισμικό της εταιρείας Siemens και τα αρχεία της JCPDS, (Joint Committee Powder Diffraction Standards). -

Η ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση και η συσχέτιση των κρυσταλλικών φάσεων έγιν με δυο τρόπους : α) με τους λόγους των εντάσεων και β) με αν φορά λόγου εντάσεων σε συγκεκριμένη κρυσταλλική φάση [ανακλάση (113), κορουνδίου].

Ο τρόπος ανάπτυξης των ορυκτών εξαλλοίωσης μελετήθηκε με την βοήθεια πετρογραφικού μικροσκοπίου.

Οι χημικές αναλύσεις για κύρια στοιχεία έγιναν με την μέθοδο της ατομικής απορροφησης και ο προσδιορισμός του TiO<sub>2</sub>, με την μέθοδο του φθορισμού των ακτίνων Χ.

Η περιεκτικότητα των αλουμιτών σε X υπολογισθηκε από την θέση της ανάκλασης (102) στα γωνιογραμματα ακτίνων Χ, η οποία σύμφωνα με τους Cunningham and Hall, (1976), είναι ανάλογη της περιεκτικότητας σε κάλιο.

Η συμπεριφορά των δειγμάτων κατά την θέρμανση μελετήθηκε με την βοήθεια θερμικού ζυγού τύπου Mettler.

Οι μετρήσεις της λευκότητας έγιναν σε ανακλασίμετρο τύπου Photovolt.

### ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

Η περιοχή των Σαππών βρίσκεται στα όρια και στο νότιο περιθώριο των δευτερογενών λεκανών Αιουμης - Κίρκης, Σαππών - Κομοτηνης, (Σχ. 1). Οι λεκανες αυτές σχηματίσθηκαν κατά το τριτογενες επί των μεταμορφωμένων πετρωμάτων της μαζας της Ροδόπης και της περιροδοπικής ενότητας. Ο σχηματισμός των λεκανων ήταν αποτέλεσμα της ορογενετικής φάσης του Ηώκαινου, (Jacobshagen, 1977).

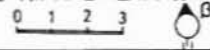
Ο σχηματισμός των λεκανων της Ανατολικής Ροδόπης χαρακτηρίζεται από εντονη συνιζηματογενή μαγματική δραστηριότητα η οποία εκφράζεται με ηφαιστειτες, υποηφαιστειακά και πλουτωνία σωματα.

Πυροκλαστικά και λαβες στο χώρο της Ροδόπης παρουσιάζουν τοπικά παραγενεσις υδροθερμικής εξαλλοίωσης οι οποίες συνδέονται συνηθως γενετικά με αποθεσεις βασικών μεταλλων, Michael et al, (1989a), Michael et al, (1989b), Arikas et al, (1991). περιοχή Σαππών-Συκορράχης δομείται από τριτογενή πετρωματα τα οποία κάθονται ασυμφωνά στο μεταμορφωμένο υποβάθρο (Σειρά Μακρης).

Κύριο χαρακτηριστικό της λεκανης στο χώρο αυτο είναι η εντονη ανάπτυξη μαγματικών πετρωμάτων, τα οποία αποτελουνται από πυροκλαστικά - λαβες, υποηφαιστειακά και πλουτωνία σωματα. Οι ηφαιστειτες χαρακτηρίζονται σαν πυροξενικοί ανδειςιτες και αμφιβολιτικοί-βιοτιτικοί ανδειςιτες. Τα προϊόντα αυτα οφειλονται στην παλαιότερη φάση (Μεσο - Ανώτερο Ηώκαινο) της μαγματικής δραστηριότητας στην περιοχή η οποία συμπίπτει με την φάση επελευκισμού και την δημιουργία των λεκανων. Τα υποηφαιστειακά είναι ρυοδακιτικής συστασης και το πλουτωνιο, χαλαζιακος μονζοδιοριτης. Το πλουτωνιο σωμα οφειλεται σε μια δευτερη μαγματική δραστηριότητα ηλικίας Κατω-μεσο Ολιγοκαινικής, (Del Moro, et al, 1988). Τόσο τα υποηφαιστειακά όσο και τα πλουτωνία σωματα έχουν γραμμική ανάπτυξη και ακολουθούν τις τριτογενείς ρηξιγενείς ζώνες, (επανδραστηριοποιημένα βάθεια ρηγματα η ζωνες του υποβάθρου).

Ταυτα είναι τα συστήματα ρηξιγενων γραμμων που απαντουν στην

ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΟΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΚΟΣ ΧΑΡΤΗΣ ΑΙΣΣΙΜΗΣ-ΚΙΡΚΗΣ-ΣΑΠΠΩΝ  
 Π.ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ, Κ.ΜΙΧΑΗΛ



Υ Π Ο Μ Ν Η Μ Α

- |                               |   |
|-------------------------------|---|
| Κρυσταλλικό υπόβαθρο.         | Υποφαισιτίτες (κύρια ανδρσειτική σύσταση) |
| Ενότητα Μάκρης.               | Ρυοδακίτες-Ρυόλιθοι.                      |
| Βασικά χροκαλοπαγή Λουτρηίου. | Μονζοδιορίτης, Γρανοδιορίτης              |
| Ασβεστόλιθοι Λουτρηίου.       | Νεογενείς αποθέσεις.                      |
| Ιζηματα.                      | Περιοχή Σαϊπιτών (Κασσιτερά-Σικωράχη)     |
| Τόφφοι έντονα εξαλλοιωμένοι.  |   |
| Πυριτωμένοι τόφφοι.           |   |

Σχ. 1 : Γεωλογικός χάρτης της περιοχής Αισσιμής-Κίρκης-Σαππών από Παπαδόπουλο Π. και Μιχαήλ Κ. σε Μιχαήλ κ.α. (1988).

Fig.1 : Synthetic geologic map of Essimi - Kirki - Sappes area. Papadopoulos and Michael, (1988), in Michael et al., (1988).

περιοχή α) Β μέχρι ΒΒΔ, β) ΒΔ και γ) ΒΑ. Απο αυτά επικρατούν τα πρώτα.

#### ΕΞΑΛΛΟΙΩΣΕΙΣ

Τα πετρώματα στην περιοχή έχουν υποστεί έντονη εξαλλοίωση η οποία οφείλεται στην εκτεταμένη υδροθερμική δραστηριότητα η οποία ελέγχεται από την τεκτονική (Σχ 2).

Με βάση το γεωλογικό περιβάλλον, τους τύπους των εξαλλοιώσεων και τον τρόπο ανάπτυξης τους, τον χαρακτήρα των μεταλλοφοριών, το υδροθερμικό σύστημα στην περιοχή έχει ταξινομηθεί σαν επιθερμικό που αναπτύσσεται σε ηφαιστειακά πετρώματα, (Μιχαήλ, κ.α., 1988).

Εξαλλοιώσεις πορφυρικού τύπου απαντούν επίσης στα πλουτώνια πετρώματα και τους υποηφαιστίτες της περιοχής, οι οποίες ορισμένες φορές επικαλύπτονται από τις επιθερμικές, Vouhouris et al, (1991).

Λαμβάνοντας υπόψιν ότι τόσο τα υποηφαιστειακά όσο και τα πλουτώνια σώματα έχουν υποστεί την ίδια εξαλλοίωση, το υδροθερμικό σύστημα πιθανό να λειτούργησε κατά η μετά το Ολιγόκαινο. Πιθανά επίσης τα πλουτώνια σώματα να αποτέλεσαν και την θερμική πηγή του επιθερμικού συστήματος.

#### ΖΩΝΕΣ ΕΞΑΛΛΟΙΩΣΗΣ

Με βάση τα ορυκτολογικά αθροίσματα που δημιουργήθηκαν από την εξαλλοίωση των πυροκλαστικών πετρωματων και των λαβών διακρίνουμε τις παρακάτω ζώνες εξαλλοίωσης :

α: πυριτική ζώνη, β: ζώνη αλουνίτη, γ: αργιλλιτική / σερικιτική ζώνη και δ: ζώνη καολινίτη

Από το διάγραμμα συσχέτισης των ορυκτολογικών φάσεων (Σχ. 3), φαίνεται ότι ο καολινίτης και ο αλουνίτης συνδέονται είτε με χαλαζία είτε με χριστοβαλίτη.

α: Πυριτική Ζώνη : Η πυριτική ζώνη καταλαμβάνει τα υψηλότερα τμήματα του αναγλύφου στην περιοχή. Τα πετρώματα της ζώνης αυτής είναι συμπαγή και σκληρά και αποτελούνται σχεδόν αποκλειστικά από χαλαζία. Σαν επουσιώδεις ορυκτολογικές φάσεις μπορούν να αναπάρχουν οξείδια Fe και Mn. Από την ζώνη αυτή δύο ενδεικτικές αναλύσεις δίνονται στον πίνακα I από τις οποίες φαίνεται ότι το SiO<sub>2</sub> είναι της τάξης του 95 % και ο σίδηρος της τάξης του 1 %.

β: Ζώνη αλουνίτη : Χαρακτηριστικό ορυκτό της ζώνης αυτής είναι ο αλουνίτης ο οποίος συνοδεύεται είτε από χαλαζία είτε από χριστοβαλίτη. Σαν επουσιώδη ορυκτά μπορεί να απαντούν καολινίτης, οξείδια Fe και Mn και διάσπορος.

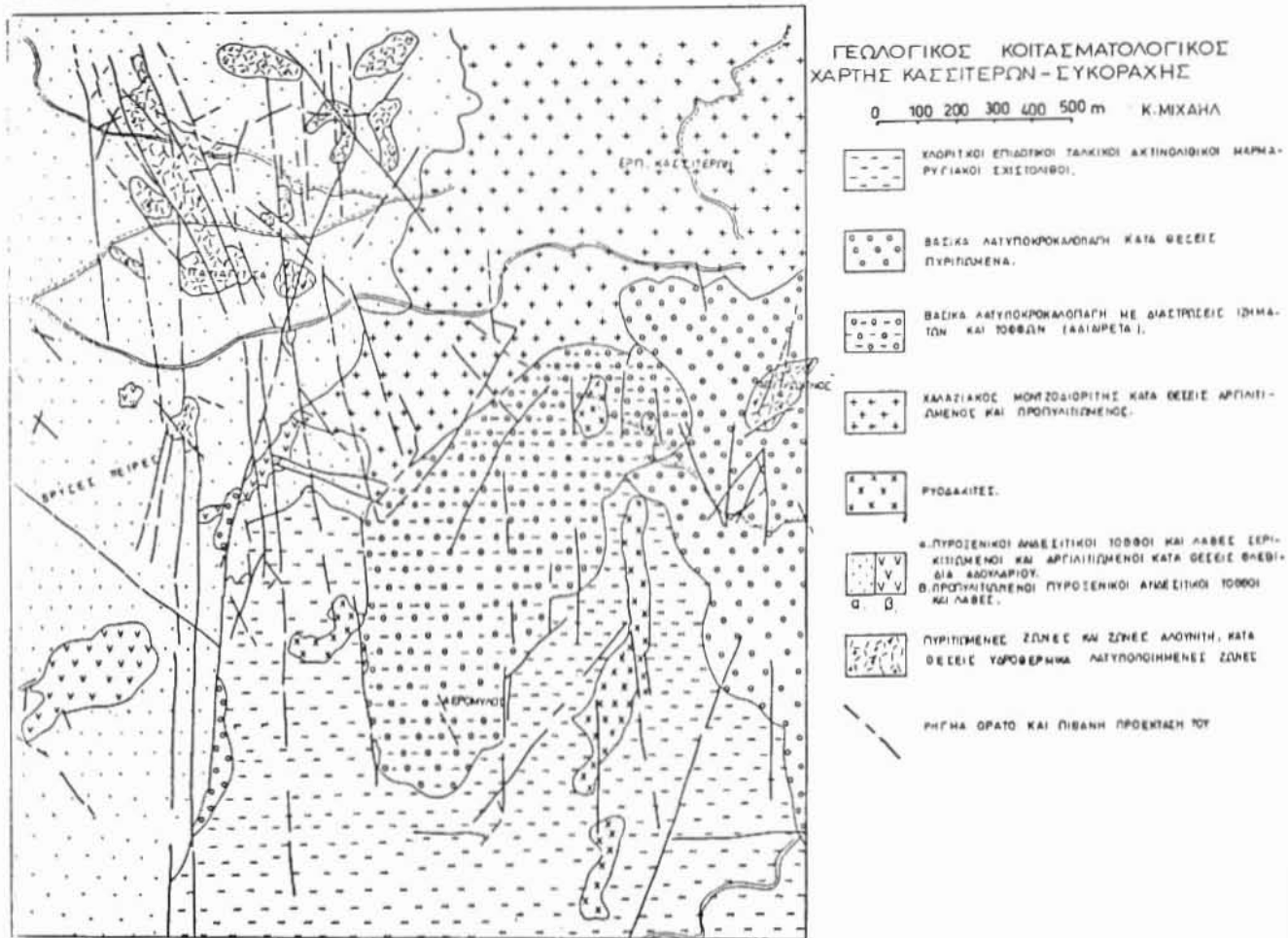
Ο αλουνίτης αναπτύσσεται με μορφή λεπιοειδών κρυστάλλων οι οποίοι αντικαθιστούν κύρια πορφύρες αστριών. Διάσπαρτοι κρυστάλλοι αλουνίτη απαντούν και στην κύρια μάζα του πετρώματος.

Τα ορυκτά της οικογένειας του αλουνίτη ανάλογα με την περιεκτικότητα σε Na χωρίζονται σε αλουνίτες, νατριοχούς αλουνίτες και νατροαλουνίτες - όταν ο λόγος Na/K είναι μικρότερος από 1/3, μεταξύ του 1/3 και 1, και μεγαλύτερος από 1 αντίστοιχα.

Από την προβολή της διαφοράς των τιμών της ανάκλασης (102) του αλουνίτη, από την (101) του χαλαζία στο στο τροποποιημένο διάγραμμα των Cunnigham and Hall, (1976), (Σχ. 4) οι αλουνίτες χαρακτηρίζονται σαν καλιούχοι.

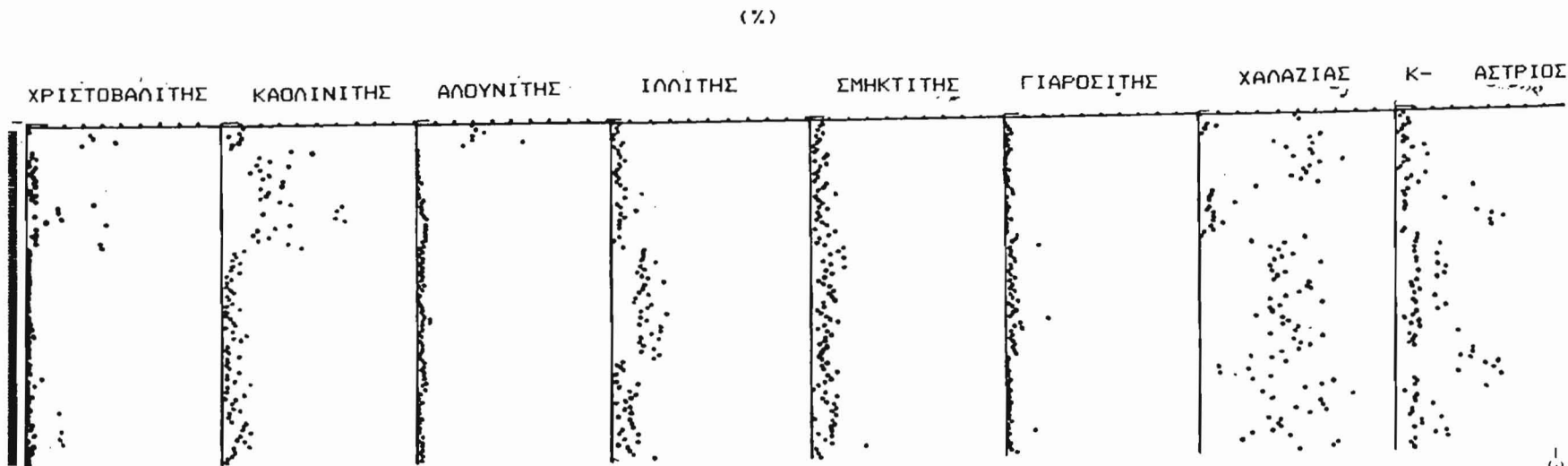
Η περιεκτικότητα σε αλουνίτη στη ζώνη αυτή κυμαίνεται από 23.5 μέχρι 48 %. Ο υπολογισμός έγινε με βάση της περιεκτικότητα του δείγματος σε SO<sub>3</sub>, (Πίνακας I).

γ: Σερικιτική / Αργιλλιτική ζώνη : Το ορυκτολογικό αθροισμα στην ζώνη αυτή είναι σερικίτης, καολινίτης, χαλαζίας, σιδηροπυριτίτης, αβίτης, αβουάριος, γιανροσίτης, αλουνίτης, ρουτίλιο και οξείδια - υδροξείδια Fe.



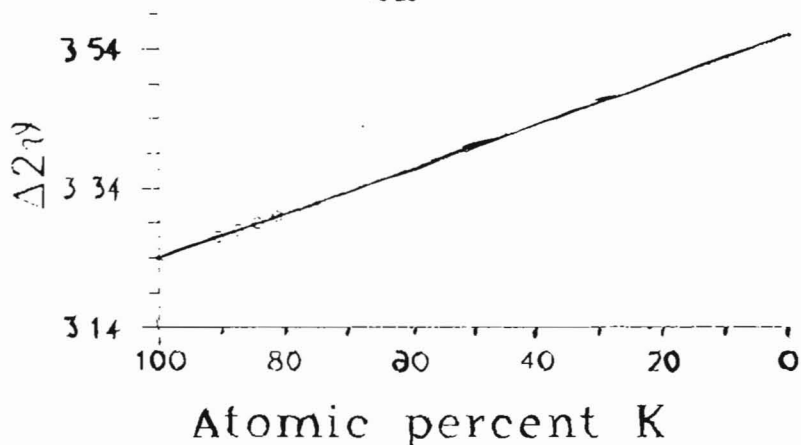
Σχ 2 : Γεωλογικός- κοιτασματολογικός χάρτης Κασσιτερών-Συκορράχης από Κ. Μιχαήλ.

Fig 2 Geological map of Cassiteros-Sykorachis area by C. Michael.



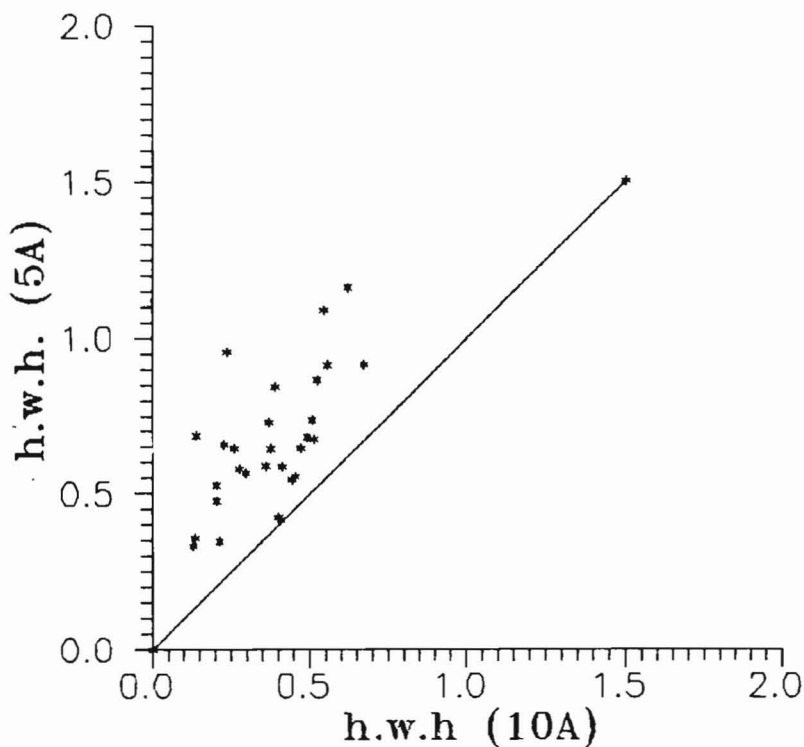
Σχ. 3 : Ημιποσοτική ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων.

Fig. 3 : Semi-quantitative mineralogical composition of altered volcanics



Σχ. 4 : Μετατόπιση της ανάκλασης (102) του αλουνίτη σύμφωνα με την σύστασή του.  $\Delta 2\theta$  είναι η διαφορά της θέσης της ανάκλασης 102 του αλουνίτη και της 101 του χαλαζία.

Fig 4 : Shift of alunite 102 peak as a function of composition.  $\Delta 2\theta$  is the difference between the position of 102 peak of alunite and 101 of quartz.



Σχ. 5 : W1, W2 - πλάτος των ανακλάσεων των 10 και 5 Å αντίστοιχα.

Fig 5 : W1, W2 - width of 10 and 5Å peaks at half height.

TABLE I : Analyses from silicic (1,2) and alunite zone (3, 4, 5, 6).

	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	95.20	96.10	55.85	51.80	70.55	75.90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.14	0.38	15.85	17.35	11.85	7.80
TiO <sub>2</sub>	0.73	0.36	nd	nd	nd	nd
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.85*	1.00*	1.40	0.50	0.34	0.20
FeO	nd	nd	0.43	0.07	0.07	0.07
MgO	0.15	0.15	0.05	0.02	0.05	0.05
CaO	0.39	0.36	0.35	0.36	0.30	0.25
MnO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.23	0.43
K <sub>2</sub> O	0.10	0.01	3.50	3.60	2.20	1.80
Na <sub>2</sub> O	0.03	0.03	0.26	0.58	0.01	0.01
LOI	0.61	0.58	21.40	24.80	13.45	12.65
Tot	99.21	99.97	99.10	99.09	99.05	99.16
SO <sub>3</sub>	nd	nd	15.80	18.75	9.00	9.50

1, 2 : αναλύσεις από την πυριτική ζώνη

3, 4, 5, 6 : ζώνη αλουμίτη

\* ολικός σίδηρος υπολογισμένος σαν Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

nd : δεν μετρήθηκε

Table II : Chemistry of sericitic, (5,6,7) and kaolinitic zone (8,9,10).

	5	6	7	8	9	10
SiO <sub>2</sub>	80.20	75.60	78.00	70.50	60.50	72.80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.20	14.20	12.40	19.40	26.00	15.50
TiO <sub>2</sub>	nd	0.70	0.45	0.69	0.70	0.58
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.34	0.85	0.52	0.42	1.15	1.88
FeO	0.07	0.14	0.36	0.14	0.14	0.29
MgO	0.70	0.60	0.24	0.18	0.04	0.04
CaO	0.20	0.50	0.60	0.30	0.20	0.20
MnO	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
K <sub>2</sub> O	3.30	2.35	2.64	1.22	0.32	0.26
Na <sub>2</sub> O	0.08	0.05	0.39	0.09	0.09	0.08
LOI	2.85	4.50	3.50	6.50	10.00	7.50
Tot	99.95	99.51	99.12	99.37	99.15	99.14
SO <sub>3</sub>	0.20	0.20	0.70	0.11	0.54	0.62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> †				0.57	1.30	2.20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>				1.26	2.00	2.78
Brightness				76	64	52

5, 6, 7 : ζώνη σερίκίτη

8, 9, 10 : ζώνη καολινίτη

nd : δεν μετρήθηκε

\* : ολικός Fe σαν Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Ο σερικήτης αναπτύσσεται με μορφή λεπτοκρυσταλλικών συσσωματωμάτων και αντικαθιστά προυπάρχοντες κρυστάλλους ή κύρια μάζα. Στον όρο σερικήτη περιλαμβάνουμε και αργίλους μικτών δομικών μονάδων.

Για να ερμηνεύσουμε την παρουσία ή μη διαστρωμάτωσης στον ιλλίτη υπολογίσαμε το λόγο του πλάτους των ανακλάσεων των 10 και 5 A, στο μισό ύψος τους. Ο λόγος αυτός στους καλά κρυσταλλομένους ιλλίτες είναι μονάδα. Από την προβολή των τιμών σε διάγραμμα (Σχ. 5), διαπιστώνουμε παρουσία αργιλικών ορυκτών μικτής διαστρωμάτωσης (Mixed layer). Η απόσταση από την γραμμή 1:1 είναι συνάρτηση του βαθμού διαστρωμάτωσης (Shirozu, 1974).

Από την μορφή και την θέση των ανακλάσεων διαπιστώθηκε η παρουσία, α) σερικήτη (ιλλίτη), β) σμηκτίτης, γ) αργιλικά με κακή διαστρωμάτωση ιλλίτη-σμηκτίτη (disorder mixed layer) και δ) Αργιλικά με καλή μικτή διαστρωμάτωση ιλλίτη-σμηκτίτη (order mixed layer).

Αναλύσεις από την ζώνη αυτή δίνονται στον πίνακα II. Οι Fabri and Fiori (1985), ανέλυσαν αργίλους που χρησιμοποιεί η Ιταλική βιομηχανία πλακιδίων και πρόβαλαν τις αναλύσεις σε τριγωνικά διαγράμματα. Στα διαγράμματα αυτά προβλήθηκαν για σύγκριση αναλύσεις από την ζώνη του σερικήτη (Σχ. 6). Από την προβολή των δειγμάτων στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι τα δείγματα που αναλύθηκαν έχουν σχετικά ψηλότερες τιμές SiO<sub>2</sub> και αλκαλίων ενώ οι τιμές του αργιλίου είναι σχετικά χαμηλότερες από αυτές των αργίλων που χρησιμοποιούνται στην Ιταλική βιομηχανία πλακιδίων.

**δ: Ζώνη καολινίτη** : Το κύριο ορυκτό της ζώνης αυτής, είναι ο καολινίτης που συνυπάρχει με χαλαζία ή οπάλιο C-T. Σαν επουσιώδη ορυκτά μπορεί να απαντούν αλουνίτης, σμηκτίτης, ιλλίτης, αργίλοι με μικτές δομικές μονάδες ιλλίτη-σμηκτίτη και υδροξειδία Fe.

Από την οξύτητα των ανακλάσεων του καολινίτη στα γωνιογράμματα που ελήφθησαν με την μέθοδο XRD, συμπεραίνουμε ότι ο καολινίτης είναι καλά κρυσταλλωμένος

Στον πίνακα II δίνονται αναλύσεις από την ζώνη του καολινίτη από όπου προκύπτει ότι το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κυμαίνεται από 15.5 μέχρι 26% ο Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> από 0.29 - 2.20, το TiO<sub>2</sub> είναι της τάξης του 0.7 %, το άθροισμα Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> από 1.06 μέχρι 2.78 και τέλος το SO<sub>3</sub> κυμαίνεται μεταξύ του 0.11 και 0.62 %.

Από αναλύσεις λευκότητας που έγιναν σε ορισμένα από τα δείγματα που συνελλέγησαν φαίνεται ότι η λευκότητα τους είναι χαμηλή, (Πίνακας II).

Αναλύσεις από την ζώνη του καολινίτη προβλήθηκαν στα διαγράμματα Fabri and Fiori, (1985).

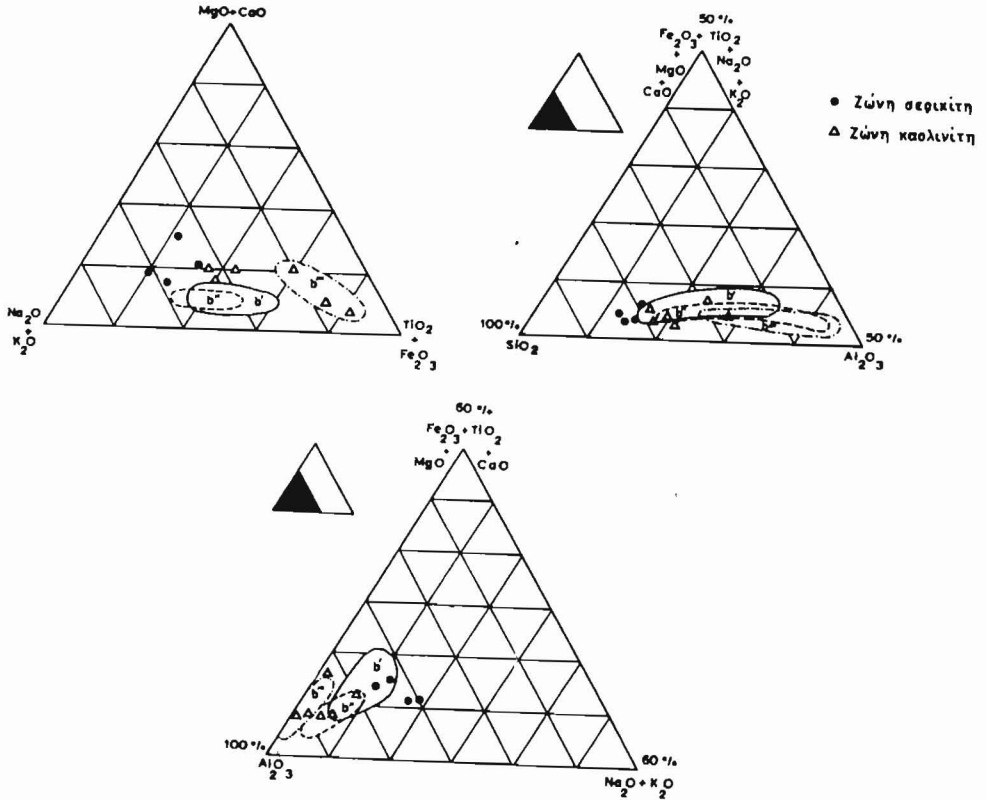
#### ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Με μια πρώτη ματιά όλες οι παραπάνω ζώνες παρουσιάζουν ενδιαφέρον για βιομηχανικά ορυκτά, όπως αναλύεται παρακάτω :

- πυριτική ζώνη : Η περιεκτικότητα σε SiO<sub>2</sub> είναι σχετικά καλή ενώ ο σίδηρος στα δύο δείγματα τουλάχιστον που αναλύθηκαν δεν είναι πολύ υψηλός και πιθανά θα μπορούσε να μειωθεί με μεθόδους εμπλουτισμού. Το κύριο όμως πρόβλημα στην εκμετάλλευση τέτοιων ζωνών αποτελεί το κόστος εξόρυξης και λειοτρίβησης.

- Ζώνη αλουνίτη : Από τις αρχές του 15ου αιώνα ο αλουνίτης χρησιμοποιείται για παραγωγή στύψης και θειικού αργιλίου, αργότερα σαν πηγή θειικών λιπασμάτων και πιο πρόσφατα σαν πρώτη ύλη παραγωγής αλουμίνας με παραπροϊόντα θειικό κάλιο και θειικό οξύ (Hall, 1978).

Ο Σβορώνος, (1977), (σε Karatzavelo, 1986), ανέπτυξε μέθοδο για την επεξεργασία του αλουνίτη της Μήλου η οποία περιλαμβάνει ψήσιμο με KCl με τελικά προϊόντα K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub>. Συμφωνα με την πορεία αυτή και μετά από επίσκεψη στην Θεσσαλονίκη Τμήμα Γεωλογίας ΑΠΘ. πλούσιο



Σχ. 6 : Πεδίο σύστασης ιλλιτικών-καολινιτικών αργίλων για "λευκά" και κόκκινα πλακάκια . b':γερμανικά, b'' αγγλικά και b''' γαλλικά. (Fabbri & Fiori, 1985).

Fig 6 : Compositional field of illitic-kaolinitic clays used by Italic ceramic industry for "white" and "red" tiles manufacture. b', german raw materials, b'', english and b''' French, (Fabbri & Fiori, 1985).

σε θειικό κάλιο και στερεό υπόλειμμα πλούσιο σε  $Al_2O_3$ . Παράπέρα επεξεργασία του στερεού υπολύματος σύμφωνα με την μέθοδο που προτείνεται από τον Karatzavelo, (1986), δίνει προϊόν με περιεκτικότητα σε  $Al_2O_3$  της τάξης του 55%.

Λαμβάνοντας υποψη τα παραπάνω η ζώνη του αλουμίτη θα μπορούσε να διερευνηθεί σαν πηγή πρώτης ύλης για θειικά λιπάσματα με παραπροϊόν πυρίμαχες αργίλους.

-Σερικιτική / Αργιλιτική ζώνη : Ιλλιτικές - καολινιτικές αργίλοι χρησιμοποιούνται ευρέως στην κεραμουργία. Αν και τα βιβλιογραφικά στοιχεία για αντίστοιχες αργίλους είναι λίγα ο Harben, (1987), αναφέρει εκμετάλλευση τέτοιων αργίλων στην Ιαπωνία (Toseki) οι οποίες χρησιμοποιούνται κύρια σαν πρώτη ύλη για πορσελάνες. Προκειμένου να βγουν συμπεράσματα σχετικά με την δυνατότητα φηφική βελούθη Θεόφρατος Τηρήμα Γεωλογίας Απλ.Θ. να γίνει μελέτη εμπλουτισμού για παραγωγή εμπορεύσιμων αργιλικών προϊόντων παραπροϊον χαλαζία.

-Ζώνη καολινίτη : Ο καολινίτης είναι ένα από τα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα ορυκτά στην βιομηχανία λόγω της σπουδαιότητας των φυσικών και χημικών του ιδιοτήτων.

Σύμφωνα με τον Robbins (1984), το 55% της ετήσιας παραγωγής καολίνη χρησιμοποιείται στην βιομηχανία χαρτί, το 25% στην κεραμική και στα πυρίμαχα και το υπολοίπο 20% σε άλλες χρήσεις. Μια αρχική προσέγγιση της δυνατότητας χρήσης του υλικού στην βιομηχανία χαρτί και στην κεραμική γίνεται παρακάτω :

Στην χαρτοποιία ο καολίνης χρησιμοποιείται τόσο σαν πλήρωτικό όσο και σαν υλικό επικάλυψης. Η χρήση του στην χαρτοβιομηχανία στηρίζεται κύρια στις φυσικές του ιδιοτητες. Η χρησιμοποίηση του σαν πλήρωτικό σε χαρτομαζες είναι άμεσα συνδεδεμένο με την κοκομετρία, την λευκότητα του υλικού και την αποξেসτικότητα ενώ για χρησιμοποίηση σαν υλικό επικάλυψης σημαντικό ρολό παίζουν και οι ρεολογικές ιδιοτητες του υλικού.

Η λευκότητα των δειγμάτων που μετρήθηκαν είναι πολύ χαμηλότερη από την απαιτούμενη για την χαρτοβιομηχανία (Prasad et al, 1991).

Η λευκότητα του υλικού είναι άμεσα συνδεδεμένη με την καθαρότητα του και κυρία με την περιεκτικότητα σε  $Fe_2O_3$  και  $TiO_2$ . Στα δειγμάτα που αναλύθηκαν οι τιμες του  $TiO_2$  κυμαίνονται σε αποδεκτά όρια ενώ του  $Fe_2O_3$  ποικιλουν, (συγκριτικά στοιχεία από Prasad, et al, 1991).

Στις κεραμικές χρήσεις του καολίνης σημαντικός είναι ο ρόλος του χημισμού του, ο οποίος ελέγχεται από την περιεκτικότητα σε  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  και τα αλκάλια και επιδρα τόσο στη λευκότητα όσο και στη συμπεριφορά κατά το ψήσιμο. Επιβλαβής είναι επίσης η παρουσία στοιχείων όπως ο χαλκός, το χρώμιο και το μαγγάνιο (Anonymos, 1987).

Η περιεκτικότητα σε  $Al_2O_3$  είναι χαμηλή, μέρος των αναλύσεων του  $Fe_2O_3$  είναι μέσα στα αποδεκτά όρια η περιεκτικότητα όμως σε  $TiO_2$  και στο άθροισμα ( $Fe_2O_3+TiO_2$ ) αν και δεν είναι μεγάλη είναι έξω από τις προδιαγραφές. Σύμφωνα με τον Κοητα (1979), θα πρέπει το  $Al_2O_3$  να είναι μεγαλύτερο από 36 ή 34% για καολίνες πρώτης και δεύτερης ποιότητας αντίστοιχα, το  $TiO_2 < 0.5\%$ , το  $Fe_2O_3 < 1.1\%$  και  $Fe_2O_3+TiO_2 < 1.2\%$ . Η περιεκτικότητα σε κάλιο είναι στα επιθυμητά όρια ( $1.5\%$  (Anonymos, 1987)).

Η λευκότητα των καολινών της περιοχής είναι μικρότερη από αυτήν των υλικών που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή ευγενών κεραμικών (75-90) (Prasad et al, 1991).

Από την προβολή των χημικών αναλύσεων στο διαγραμμα Fabbrri et al 1985, φαίνεται ότι το υλικό είναι κατάλληλο για κάποιες φθινες χρήσεις όπως τα πλακάκια.

Πιθανά κάποιο πρόβλημα να δημιουργηθεί εξαιτίας της παρουσίας ιχνών αλουμίτη ο οποίος στους 800 °C περίπου διασπάται και σχηματίζει  $SO_3$ , (Kaskai and Babaev, 1969). Η απελευθέρωση  $SO_3$  κατά το ψήσιμο δημιουργεί ανεπιθύμητες φυσαλίδες στην σχηματιζόμενη κεραμική μάζα.

#### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ζώνη του αλουμίτη φαίνεται ότι καταρχήν παρουσιάζει ενδιαφέρον περαιτέρω διερεύνησης για παραγωγή πρώτης υλης για θεϊκά λιπάσματα με παραπροϊόν πυρίμαχες αργίλους. Η οικονομικότητα μιας τέτοιας αξιοποίησης θα πρέπει να ερευνηθεί.

Η αργιλιτική -σερικιτική ζώνη πρέπει να ερευνηθεί για παραγωγή αργίλων κεραμικής με παραγωγή χαλαζία σαν παραπροϊόντος.

Ο καολίνης είναι χαμηλής έως μέσης περιεκτικότητας σε αργίλιο και φαίνεται καταρχήν ότι μπορεί να αξιοποιηθεί για φθινά σχετικά κεραμικά προϊόντα.

Για εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την δυνατότητα παραγωγής ποιοτήτων καολίνης για ευγενείς χρήσεις απαιτείται μελέτη εμπλουτισμού του υλικού.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Anonymous, 1987 : Kaolin. Paper underpins current demand. *Indu. Miner.*, July, 62-87.
- Arikas K., Michael K., Voudouris P., 1990 : Hydrothermale Mineralparagenesen in den tertiären magmatiten am südlichen Rhodopen massiv (Thrazien, Nordgriechenland). *Ber dt. Min. Ges* 1.
- Del Moro A., Innocenti F., Kyriakopoulos C., Manetti P., Papadopoulos P., 1988 : Tertiary granitoids from Thrace (Northern Greece) . Sr isotopic and petrochemical data. *N. Jb. Miner. Abh* 159, 2, 113-135.
- Cunningham, G. C., and Hall, B. R., 1976, : Field and laboratory tests for the detection of alunite and determination of atomic percent potassium. *Econ. Geol.*, 71, 1596-1598.
- Fabbri B, and Fiori C., 1985 : Clays and complementary raw materials for stoneware tiles. *Miner. Petrog. Acta.*, 29-A., 535-545
- Hall B. R., 1978 : World nonbauxite aluminum researches- Alunite. *U.S. Geol. Survey Prof. paper* 1076-A. 35p.
- Harben, P., 1977, *The Industrial minerals of Japan.* *Indu. Miner.* July 1977.
- Jacobshagen V., 1978 : Structure and geotectonic evolution of the Hellenides. *Proceedings of VI Colloquium on the geology of the Aegean region Athens 1977*, G. Kallergis Ed, III, 1355-1367.
- Karatzavelos E. G., 1986 : Benefication of alusil, an alunite leaching residue, by hot flotation. *Miner. Metal. Process.*, Feb 1986, 63-64.
- Kaskai M. A. and Babaev I.A., 1969 : Thermal investigations of alunite and its mixtures with quartz and dickite. *Min. Mag.*, 37, 128-134.
- Konta J., 1979 : Properties of ceramic raw materias. *Monograph 1.1.4. Ceramic Monograph, handbook of Ceramics.* Schmid GmbH.
- Μιχαηλ Κ., Παπαδοπούλος Π., Μαραντος Ι., Ευαγγέλου Ε., 1988, *Επιθερμικές μεταλλοφορίες Au, στην περιοχή Κωνού, Αν. Ροδόπης.* Έκθεση ΙΓΜΕ, σ. 23.
- Michael C., Constantinides D., Ashworth K., Perdikatsis V., Demetriades A., 1989 : The Kirki vein polymetallic mineralization, NE Greece. *Geol. Rhodopica*, 1, 366-373.
- Michael C., Katirtzoglou C., Perdikatsis V., Constantinides D., 1989 : The polymetallic mineralization of the Pefka area, Evros county, Greece. *Geol Rhodopica*, 1, 322-329.
- Frassad S.M., K.J. Reid and H. H. Murray, 1991 : Kaolin : processing, properties and applications. *Appl. Clay Sci.*, 6, 87-119.
- Robbins J., 1984 : Ceramic whiteware- an overview of raw materials *Indu. Miner.*, 204, 31-63.
- Shirozu H., 1974 : Clay minerals in altered wall rocks of the Kuroko type deposits. *Soc. Mining Geologists Japan. Special Issue* 6, 303-311.
- Voudouris P., Michael K., Arikas K., 1990 : Ein porphyry Cu Vorkomen und peripher epithermale alterationen in Kassiteres/Sappes (Threzen, Nordgriechenland). *Ber. dt. Min. Ges.* 1.