

| Πρακτικά | του | Συνεδρίου | Μόιος | 1992 |
|-------------------------|------|-----------|---------|--------|
| Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ. | Τομ. | XXVIII/2 | σελ. | Αθήνα |
| Bull. Geol. Soc. Greece | Vol. | | 341-355 | 1993 |
| | | | pag. | Athens |

ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΟΛΙΝΙΤΩΝ ΣΤΟΥΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΕΣ ΤΗΣ ΜΗΛΟΥ, ΚΑΙ Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥΣ ΣΤΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ

Γ.ΧΡΙΣΤΙΔΗ, Θ.ΜΑΡΚΟΠΟΥΛΟΥ

ΣΥΝΟΨΗ

Η παρουσία καολινίτη και/ή αλλουσίτη έχει πιστοποιηθεί σε πολλά κοιτασματα μπεντονιτών της Ανατολικής Μήλου. Τα εν λόγω ορυκτά εμφανίζονται με τη μορφή καλά σχηματισμένων κρυστάλλων, εξαγωνικών στην περίπτωση του καολινίτη και βελονοειδών στην περίπτωση του αλλουσίτη, οι οποίοι έχουν σχηματιστεί σε βάρος των προϋπαρχόντων σμεκτιτών. Θεωρείται ότι οι διαδικασίες σχηματισμού τους είναι διαφορετικές από αυτές των σμεκτιτών και σχετίζονται με την υδροθερμική δραστηριότητα που παρατηρείται στο νησί. Ο σχηματισμός τους μπορεί να οφείλεται τόσο στην απ'ευθείας διάλυση του σμεκτιτη όσο και στη μετατροπή σμεκτιτη με ψηλό φορτίο κρυσταλλικής δομής σε σμεκτιτη με χαμηλό φορτίο κρυσταλλικής δομής. Η επίδραση των υδροθερμικών διαλυμάτων έχει τροποποιήσει τις φυσικές ιδιότητες των μπεντονιτών. Η γενική τάση που παρατηρείται χαρακτηρίζεται από χειροτέρευση της ποιότητας, μείωση του περιεχομένου σε σμεκτιτη και χειροτέρευση των ρεολογικών ιδιοτήτων με αύξηση της επίδρασης της υδροθερμικής εξαλλοίωσης.

ABSTRACT

Kaolinite and/or halloysite are present in many bentonite deposits of eastern Milos. They occur in the form of well-formed crystals, hexagonal in the case of kaolinite and acicular in the case of halloysite, which have been formed mainly at the expense of smectite precursors. It is believed that the mechanism which led to their genesis is different than that of smectites, and is closely associated with the hydrothermal activity observed on the island. They might have been formed both by dissolution of smectite and by transformation of smectite with high layer charge to smectite with lower layer charge. Hydrothermal activity modified physical properties of bentonites. Increasing influence of hydrothermal activity is associated with deterioration of the quality, grade, and the rheological properties of bentonite deposits.

G.Christides, Th.Markopoulos: Kaolinite generating processes in the Milos Bentonites and their influence on the physical properties of Bentonites.

Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Τομέας Ανίχνευσης και Εντοπισμού Ορυκτών, Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας. 73 1334 Ηφαιική Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

Εισαγωγή

Η παρουσία κοιτασμάτων καολίνη στη Μήλο είναι γνωστή από παλιά. Οι Λιάτσικας (1955), Βορεάδης (1956) και Μαρίνος (1955) περιέγραψαν τα κοιτάσματα καολίνη με έμφαση σε αυτά της Δυτικής Μήλου και τόνισαν την υδροθερμική τους προέλευση. Η ύπαρξη του καολινίτη στους μπεντονίτες της Μήλου έγινε γνωστή από το Wetzenstein (1969, 1972) που θεωρεί, ότι η γένεσή του είναι υδροθερμική και μεταγενέστερη χρονικά από το σχηματισμό των μπεντονιτών, οι οποίοι σχηματίστηκαν σε θαλάσσιο περιβάλλον από εξαλλοίωση ηφαιστειακής υέλου, με την προσθήκη μαγνησίου από θερμές υποθαλάσσιες πηγές. Την άποψη του Wetzenstein υιοθέτησαν οι Patterson και Murrey (1983). Αντίθετα ο Φυτικός (1977) πρότεινε κοινή υδροθερμική γένεση τόσο για τους καολίνες όσο και για τους μπεντονίτες του νησιού. Την άποψη αυτή δέχτηκαν οι Harben και Bates (1984, 1990), ενώ παρόμοια υπόθεση έκαναν και οι Tsolis-Katagas and Manonichi (1989) στην Κίμωλο, στην περιοχή της Ψάθης. Οι τελευταίες αν και δεν παρατήρησαν συστηματική ζωνώδη ανάπτυξη χαρακτηριστικών παραγενέσεων στο χώρο, προτείνουν διαφορετικούς τύπους εξαλλοίωσης στην περιοχή. Προηγουμένως οι Μαρκόπουλος και Χριστίδης (1989) είχαν θεωρήσει ότι οι μπεντονίτες της Κίμωλου σχηματίστηκαν από αφυέλωση σε υποθαλάσσιες συνθήκες, ενώ οι καολίνες του νησιού από υδροθερμική εξαλλοίωση. Τελος ο Λιακορούλος (1987) θεώρησε ότι τόσο οι μπεντονίτες όσο και οι καολίνες είναι τμήματα της αργιλικής ζώνης εξαλλοίωσης που παρατηρείται στο γεωθερμικό πεδίο της Μήλου.

Από τα παραπάνω είναι προφανές ότι υπάρχουν δύο αντικρουόμενες απόψεις σχετικά με τη γένεση και τις σχέσεις στο χώρο μεταξύ καολινιτών και αμεικτιών. Σκοπός αυτής της εργασίας είναι να δώσει μερικά νέα στοιχεία σχετικά με την παρουσία του καολινίτη στα κοιτάσματα των μπεντονιτών της Μήλου και να εξετάσει την επίδραση της υδροθερμικής εξαλλοίωσης σε ορισμένες φυσικοχημικές ιδιότητες των μπεντονιτών.

Γεωτεκτονικό περιβάλλον - Περιοχές διεγματοληψίας

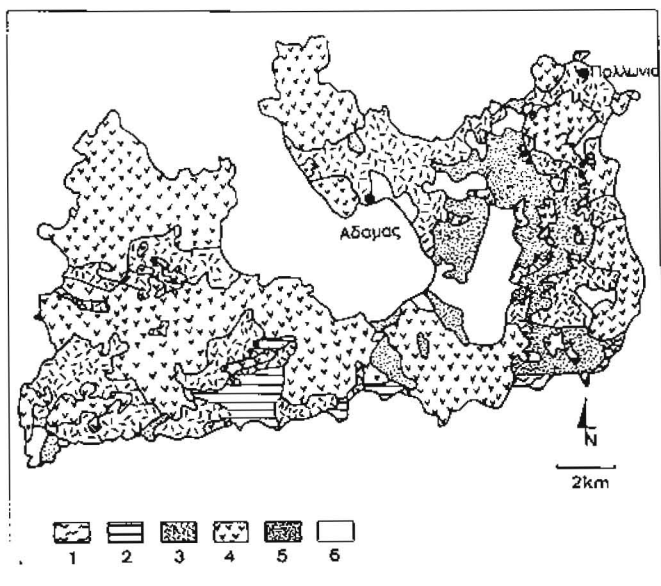
Η Μήλος ανήκει στο ηφαιστειακό τόξο του Νοτίου Αιγαίου το οποίο εκτείνεται από την περιοχή της Κρομμυνιάς μέχρι τα παράλια της Μικράς Ασίας στην περιοχή της Αλικαρνασσού, συμπεριλαμβάνοντας μεταξύ άλλων τα ηφαιστεια του Σουσακίου, της Αίγινας, των Μεθάνων, του συμπλέγματος της Μήλου, της Σαντορίνης, της Κω και της Νισυρου.

Η ηφαιστειότητα άρχισε κατά το Ανώτερο Πλειόκαινο (Φυτικός και άλλοι 1976, 1986, Angelier και άλλοι 1977, Ferrara και άλλοι 1980) και συνεχίζεται μέχρι σήμερα με τη μορφή ατμιδών σε όλα σχεδόν τα ηφαιστειακά κέντρα. Τα ηφαιστειακά πετρώματα έχουν δεχθεί την επίδραση εξαλλοιώσεων οι οποίες δημιούργησαν μεγάλο αριθμό κοιτασμάτων βιομηχανικών ορυκτών και πετρωμάτων, στη Μήλο, Κίμωλο, Πολύαιγο, Σαντορίνη, Κω και Νίσυρο, τα σπουδαιότερα από τα οποία είναι οι μπεντονίτες, οι καολίνες και οι βαρύτες.

Τα δείγματα που εξετάστηκαν συλλέχθηκαν από τα κοιτάσματα μπεντονίτη στις περιοχές Ασπρο χωριό, Τσαντίλη, Κουφή και Ανω Κόμμα. Όλα τα κοιτάσματα με εξαίρεση αυτό της Ανω Κόμμιας υφίστανται εκμετάλλευση (σχήμα 1).

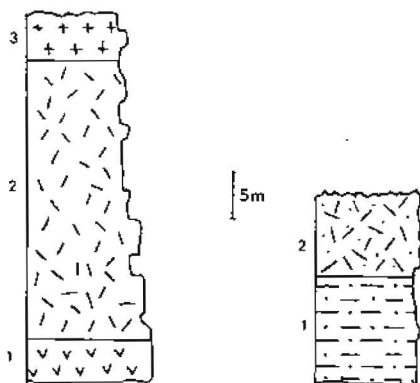
Εργαστηριακές μέθοδοι

Ένα σύνολο 120 δειγμάτων εξετάστηκε με ποικιλία μεθόδων. Οι ορυκτολογικοί προσδιορισμοί έγιναν με περιθλασιμετρία ακτινών Χ (XRD) με περιθλασίμετρα Philips (PW 1719) του Πανεπιστημίου Leicester και Siemens (D500) του Πολυτεχνείου Κρήτης, σε συνθήκες 40KV και 30 mA. Οι προσδιορισμοί έγιναν τόσο σε απροσανατόλιστα δείγματα (ολικό δείγμα) όσο και σε αργιλικά κλάσματα < 2μm. Τα αργιλικά κλάσματα



Σχήμα 1: Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της νήσου Μήλου με τις θέσεις δειγματοληψίας. 1= Μεταμορφωμένο υπόβαθρο, 2= Νεογενή ιζήματα, 3= πυροκλαστικά πετρώματα (αδιαίρετα), 4= λάβες (αδιαίρετες), 5= χαοτικός σχηματισμός, 6= αλλουβιακές αποθέσεις, 7= κοιτάσμα Ασπρο Χωριό, 8= κοιτάσμα Τσαντίλη, 9= κοιτάσμα Κουφή, 0= κοιτάσμα Ανω Κώμια.

Figure 1: Simplified geological map of Milos Island and sampling sites. Key to the numbers: 1= Metamorphic basement, 2= Neogene sediments, 3= pyroclastic rocks (undifferentiated), lavas (undifferentiated), 5= chaotic formation, 6= alluvial deposits, 7= Aspro Horio deposit, 8= Tsantili deposit, 9= Koufi deposit, 0= Ano Komia deposit.



α) Κοιτάσμα Κουφής

β) Κοιτάσμα Ανω Κώμιας

Σχήμα 2: Ορυκτολογικές τομές των κοιτασμάτων μπεντονίτη α) Κουφή Μήλου. 1= Σμεκτίτης + Κ-άστριος + καολινίτης + σιδηροपुरίτης, 2= Σμεκτίτης + πλαγιόκλαστο + σιδηροपुरίτης + χαλαζίας + ασβεστίτης + γύψος, 3= Σμεκτίτης + πλαγιόκλαστο ± σιδηροपुरίτης β) Ανω Κώμια, Μήλος. 1= Σμεκτίτης + χαλαζίας + ασβεστίτης + Κ-άστριος + καολινίτης + πλαγιόκλαστο + γύψος + σιδηροपुरίτης + χλωρίτης, 2= Σμεκτίτης + οπάλιος-CT + Κ-άστριος + χαλαζίας + μαρμαρυγίας

Figure 2: Mineralogical sections of the bentonite deposits Koufi and Ano Komia, Milos Island.

ακτινογραφηθήκαν τόσο σε φυσική κατάσταση όσο και μετά από επίδραση με ατμούς αιθυλαινογλυκόλης.

Επιλεγμένα δείγματα εξετάστηκαν με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (S.E.M.) σε πρόσφατα θραυσμένες επιφάνειες με ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο τύπου Hitachi S520 εξοπλισμένο με μία μονάδα Energy Dispersive, EDX της Link για ποιοτικές αναλύσεις.

Ορυκτοχημικές αναλύσεις σμεκτιτών έγιναν με μικροαναλυτή JXA 8600 Superprobe της JEOL με ρεύμα 15KV, χρησιμοποιώντας εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων με μέγεθος αναλυτικού σημείου 5μm. Το ρεύμα του δείγματος διατηρήθηκε στα 3nA και ο χρόνος ανάλυσης ήταν 100 sec. Οι συνθήκες αυτές προτιμήθηκαν για να αποφευχθεί όσο το δυνατόν περισσότερο η απώλεια αλκαλίων (Velde 1984). Η ακρίβεια και η επαναληπτικότητα της μεθόδου έχουν περιγραφεί από τους Dunham και Wilkinson (1978).

Οι γεωλογικές ιδιότητες των μπεντονιτών που εξετάστηκαν μετρήθηκαν με ένα ιξωδόμετρο τύπου Fann 35S στη Βρετανική Γεωλογική Υπηρεσία (B.G.S.), σύμφωνα με τις προδιαγραφές της O.C.M.A. Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα μετρήθηκε μετά κορεσμό με NH_4^{4+} με απόσταση σε συσκευή Kjeidahl, χρησιμοποιώντας ατμό σε μέσο θέρμανσης των διαλυμάτων.

Αποτελέσματα - Συζήτηση

α) Σχέση μεταξυ σμεκτιτών και καολινίτη

Η ορυκτολογική σύσταση των κοιτασμάτων παρουσιάζεται στον πίνακα 1, ενώ τομές με μεταβολή της ορυκτολογικής σύστασης παρουσιάζονται στο σχήμα 2. Είναι φανερό ότι ο καολινίτης (αλλουσίτης στην περίπτωση του κοιτάσματος Ασπρο Χωριό) είναι παρόν σε όλα τα κοιτάσματα. Το κύριο συμπέρασμα που εξάγεται από την εξέταση των δειγμάτων είναι ότι σε κανένα κοιτάσμα δεν παρατηρείται αύξηση του καολινίτη και μείωση του σμεκτίτη στους ανώτερους στρωματογραφικά οριζόντες. Ιδιαίτερα στο κοιτάσμα της Κουφής ο καολινίτης είναι παρόν στον κατώτερο στρωματογραφικό οριζόντα του μπεντονίτη. Γενικά η κατανομή του καολινίτη και/ή αλλουσίτη στους μπεντονίτες δεν ακολουθεί κάποιο πρότυπο, γεγονός που δεν εξηγείται με το μοντέλο που πρότεινε ο Φυτίκας (1977) και το οποίο πιθανώς στηρίχτηκε στις παρατηρήσεις του Wetzenstein (1969, 1972) στο κοιτάσμα του Τρογαλά. Ο Wetzenstein (1969, 1972) παρατήρησε ακανόνιστη κατανομή του αλουινίτη στο κοιτάσμα του Ζούλια συμφωνώντας με παρατηρήσεις που παρουσιάζονται στην εργασία αυτή.

Ο Wetzenstein (1969) θεώρησε ότι ο καολινίτης έχει δημιουργηθεί από εξαλλοίωση των αστρίων, επομένως δεν σχετίζεται άμεσα με τους σμεκτίτες. Αντίθετα, οι παρατηρήσεις μας βασισμένες σε δεδομένα από χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης έδειξαν ότι υπάρχει άμεση σχέση μεταξύ των δύο αργιλικών ορυκτών (φωτ. 1-4). Στη φωτογραφία 1 οι βελονοειδείς κρύσταλλοι που ανήκουν σε αλλουσίτη είναι φανερό ότι δημιουργούνται από αντικατάσταση του προϋπάρχοντος σμεκτίτη, στην προκειμένη περίπτωση, μοντμοριλλονίτη. Οι σφαιρικοί κρύσταλλοι ανήκουν σε οπάλιο-CT ο οποίος δημιουργείται από την απελευθέρωση SiO_2 κατά την αντικατάσταση του μοντμοριλλονίτη, αφού η αναλογία $Al_2O_3:SiO_2$ είναι 1:1 στον αλλουσίτη, ενώ κυμαίνεται από 1:1.5 - 1:3 στους σμεκτίτες (σε ξηρή βάση). Επίσης στις φωτογραφίες 2-3 είναι φανερό ότι ο καολινίτης δημιουργείται σε βάρος του σμεκτίτη. Σε ορισμένες θέσεις, ο καολινίτης σχηματίζει χαρακτηρισικά συσσωματώματα υπό μορφή σελίδων βιβλίου (booklets) (φωτ. 3). Συνύπαρξη των δύο ορυκτών και παρόμοιες ιστολογικές σχέσεις έχουν διαπιστωθεί στο παρελθόν στους Βρετανικούς μπεντονίτες ενώ η δημιουργία του καολινίτη αποδόθηκε σε αντικατάσταση των προϋπάρχοντων σμεκτιτών (Morgan και άλλοι 1978). Παρόλα αυτά δεν είναι βέβαιο αν η μετατροπή του σμεκτίτη σε καολινίτη λαμβάνει χώρα με μετασχηματισμό σε στερεά κατάσταση (solid state transformation), ή με διάλυση του σμεκτίτη και απόθεση του

Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας. Α.Π.Θ.

Πίνακας 1.
(Table 1)

Ορυκτολογική σύσταση ορισμένων κοιτασμάτων μπεντονιτών της Μήλου
Mineralogical composition of some bentonite deposits of Milos Island

| Κοιτασμά Deposit | Ορυκτες Φάσεις (Mineralogical phases) | | | | | | | | | | |
|---------------------|---------------------------------------|-------------------------|--|-----------------------------|-------------------------|--------------------|------------------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | Μοντ/νίτης Montmoril- lonite | Καολινίτης Kaolinite | Μικτοί Αργίλοι ¹ (Mixed layer clays) | Πλαγιόκλαστο Plagioclase | Κ-άστριος K-Feldspar | Χαλαζίας Quartz | Γιαροσίτης Jarosite | Γύψος Gypsum | Ανθρακικά Carbonates | Σιδηροπυριτης Pyrite | Μαρκασίτης Marcasite |
| Άσπρο Χωριό | A | Γ** | - | B | Γ | A | Γ | Γ | Γ | Γ | Γ |
| Τσαντίλη | A | B | A* | - | A | A*** | Γ | Γ | B | Γ | - |
| Κουφή | A | Γ | - | A | Γ ² | Γ | - | Γ | Γ | Γ | Γ |
| Ανώ Κορμα | A | B | - | B | B | A | - | Γ | B | Γ | - |

A = Κύριο ορυκτολογικό συστατικό (Main component)

B = Δευτερεύον ορυκτολογικό συστατικό (Secondary component)

Γ = Εποσιώδες ορυκτολογικό συστατικό (Trace)

* Στη νότια πλευρά του ορυχείου

** Αλλοιούσιτης

*** Απών από τον μπεντονίτη αλλά παρών στον πυριτωμένο οριζοντα στα ανώτερα τμήματα του ορυχείου.

¹ Ιλλίτες-σμεκτίτες

² Στον κατώτερο οριζοντα αποτελεί κύριο ορυκτολογικό συστατικό

ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΕΣ

Φωτογραφία 1: Μετατροπή του σμεκτίτη (νιφάδες) σε αλλοούσιτη (βελονοειδείς κρύσταλλοι). Η = αλλοούσιτης, S = σμεκτίτης, O = οπάλιος. Κοίτασμα Ασπρο Χωριό, Μήλος.

PICTURE 1: Conversion of smectite (flakes) to halloysite (needles or rods). H = halloysite, S = smectite, O = opal. Deposit of Aspro Chorio, Milos.

Φωτογραφία 2: Γένεση καολινίτη από σμεκτίτη. K = καολινίτης, S = σμεκτίτης. Κοίτασμα Ανω Κώμιας, Μήλος.

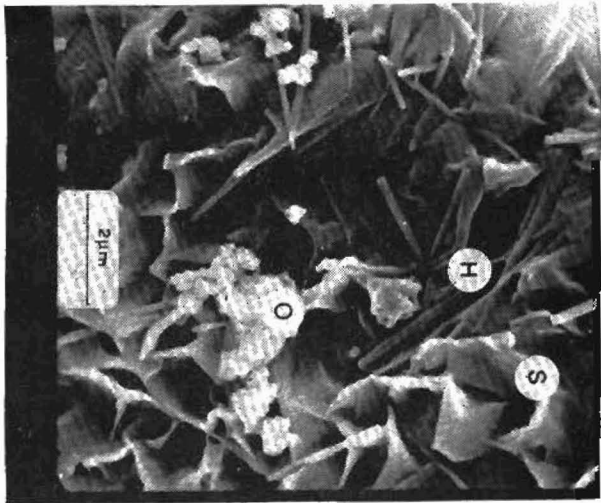
PICTURE 2: Formation of kaolinite from smectite. K = kaolinite, S = smectite. Deposit of Ano Komias, Milos.

Φωτογραφία 3: Εξαλλοίωση σμεκτίτη σε καολινίτη. K = καολινίτης, S = σμεκτίτης. Κοίτασμα Ανω Κώμιας, Μήλος.

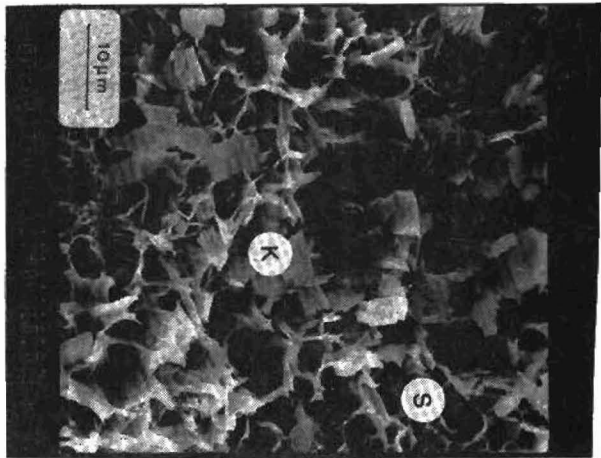
PICTURE 3: Conversion of smectite to kaolinite. K = kaolinite, S = smectite. Deposit of Ano Komias, Milos.

Φωτογραφία 4: Γένεση σμεκτίτη από αφυέλωση ηφαιστειακής υέλου δια μέσου μίας φτωχά κρυσταλλωμένης φάσης σμεκτίτη. Gl = ηφαιστειακή υέλος, PS = φτωχά κρυσταλλωμένος σμεκτίτης, S = σμεκτίτης. Ορυχείο Ζουλιάς, Μήλος.

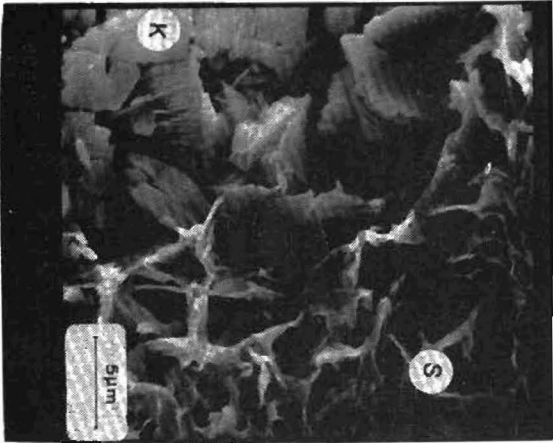
PICTURE 4: Formation of smectite from weathering of volcanic glass through a path poorly crystallized smectite phase. Gl = glass, PS = poorly crystallized smectite, S = Smectite. Mine of Zoulias, Milos.



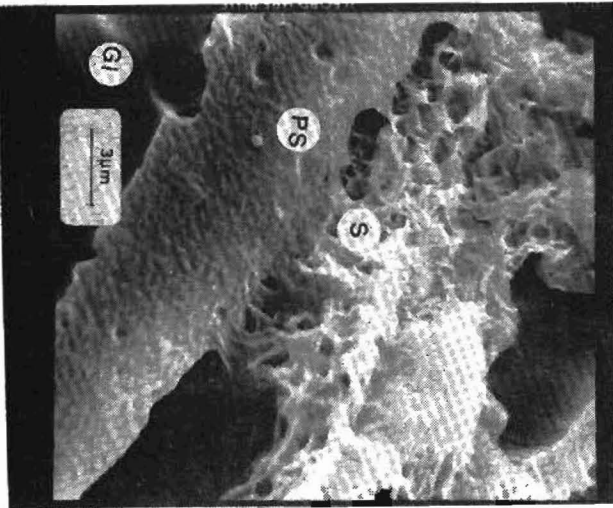
1



2



3



4

καολινίτη (neoformation). Είναι πολύ πιθανό ότι λαμβάνουν χώρα και οι δύο διαδικασίες. Στην περίπτωση του κοιτάσματος στο Τσαντίλ έχουμε διαδικασία διάλυσης σμεκτίτη και απόθεσης καολινίτη, τουλάχιστον στο νότιο πρηνές του ορυχείου (Christidis, 1992).

Οι παραπάνω παρατηρήσεις οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η δημιουργία του σμεκτίτη και του καολινίτη αντιστοιχούν σε δύο διαφορετικές διαδικασίες που δεν μπορούν να σχετίζονται μεταξύ τους. Οι σμεκτίτες έχουν δημιουργηθεί διαγενετικά από τη διάλυση της ηφαιστειακής υέλου (φωτ. 4). Φαίνεται ότι η διαδικασία της αφυέλωσης λαμβάνει χώρα διαμέσου μίας "πρωτοκρυσταλλικής" δομής αργίλων η οποία στη συνέχεια μετατρέπεται σε σμεκτίτη. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει σε πρώτη φάση την ανταλλαγή ιόντων μεταξύ της υγρής φάσης και του ηφαιστειακού γυαλιού (Shiraki και Iiyama 1990, White και Claassen 1980) η οποία ακολουθείται από διάχυση ιόντων μέσα από την επιφάνεια που έχει εκκληθεί από αλκάλια και αλκαλικές γαίες. Η σύσταση του υγρού των πόρων είναι πολύ σημαντική, αφού διακυμάνσεις της οδηγούν σε μεγάλης κλίμακας αλλαγές στη σύσταση των σμεκτιτών (Christidis και Dunham, 1992). Αντίθετα ο καολινίτης και/ή ο αλλοούσιτης θα πρέπει να έχουν σχηματιστεί κάτω από πιο όξινες συνθήκες, οι οποίες υπαγορεύονται από την κυκλοφορία υδροθερμικών ρευστών και χαρακτηρίζονται από απομάκρυνση αλκαλίων, Mg και Fe. Αν οι συνθήκες εξαλλοίωσης του σμεκτίτη δεν χαρακτηρίζονται από απομάκρυνση των πιο πάνω στοιχείων, ή αν παρατηρείται προσαγωγή αλκαλίων τότε σχηματίζεται ιλλίτης (Murrey 1988) ή πιο συχνά άργιλοι με μικτή δομή ιλλίτη-σμεκτίτη (Nadeau και Reynolds 1981). Η διαγενετική προέλευση του σμεκτίτη υποστηρίζεται από την ύπαρξη αυθιγενών φάσεων (Κ-αστρίων και/ή ζεολίθων) στα κοιτάσματα της Κουφής, του Τσαντίλη και της Ανω Κόμιας (Christidis, 1992).

β) Πιθανός μηχανισμός δημιουργίας του καολινίτη

Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές μικροαναλύσεις μοντμοριλλονίτη από το κοιτάσμα Τσαντίλη. Δύο κύριοι τύποι μοντμοριλλονιτών μπορούν να διακριθούν: ένας Al-πλούσιος με σημαντική υποκατάσταση Si από Al στις τετραεδρικές θέσεις και ένας Si-πλούσιος φτωχότερος σε Al. Η διακύμανση αυτή μπορεί να εξηγηθεί με δύο τρόπους:

- i) Ταυτόχρονη δημιουργία και των δύο τύπων από την ίδια διαγενετική διαδικασία λόγω διακύμανσης στη σύσταση του υγρού των πόρων.
- ii) Προέλευση του δεύτερου τύπου (Si-πλούσιος) από εξαλλοίωση του πρώτου μέσα από διαδικασίες υδροθερμικής εξαλλοίωσης.

Η πρώτη υπόθεση είναι βέβαιο ότι έχει λάβει χώρα στα κοιτάσματα της Μήλου (Christidis και Dunham, 1992), και εξηγεί τη διακύμανση της συγκέντρωσης του οκταεδρικού Fe. Παρόλα αυτά δε μπορεί να εξηγήσει την επικράτηση μοντμοριλλονίτη πλούσιου σε Si στο κοιτάσμα Τσαντίλη, αφού σε μπεντονίτες που προέρχονται από παρόμοιας σύστασης μητρικά πετρώματα, η συμμετοχή τετραεδρικού Al είναι πολύ μεγαλύτερη.

Το κοιτάσμα Τσαντίλη παρουσιάζει την ιδιαιτερότητα στο ότι εκτός από το μοντμοριλλονίτη είναι παρόντες και άργιλοι με μικτή δομή ιλλίτη/σμεκτίτη, υδροθερμικής προέλευσης. Η μετάβαση από σμεκτίτη σε ιλλίτη είναι συνεχής και το τέλος της αντίδρασης καθορίζεται από την ύπαρξη μεικτής αργίλου με 13% σμεκτίτη (Christidis, 1992). Η "ιλλιτοποίηση" των σμεκτιτών έχει μελετηθεί στο παρελθόν συστηματικά σε δείγματα που ελήφθησαν από γεωτρήσεις που στόχευαν στον εντοπισμό κοιτασμάτων πετρελαίου (Foscolos και Kodama 1974, Hower και άλλοι 1976, Boles και Franks 1979, Ramseyer και Boles 1986) σε υδροθερμικά πεδία

Πίνακας 2.

Table 2.

Μικροαναλύσεις μοντμοριλλονιτών από τα κοιτάσματα Τσαντίλη και Κουφή
 Microprobe Analyses and structural formulas of montmorillonites from the deposits of
 Tsantili and Koufi.

| | 1* | 2* | 3** |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ | 56.01 | 53.30 | 54.81 |
| Al ₂ O ₃ | 22.48 | 16.81 | 19.52 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.93 | 4.56 | 3.65 |
| MgO | 3.38 | 3.27 | 3.50 |
| CaO | 1.27 | 1.43 | 0.65 |
| Na ₂ O | 0.41 | 0.43 | 0.83 |
| K ₂ O | 0.71 | 0.26 | 1.55 |
| Σύνολο | 86.19 | 80.06 | 84.51 |

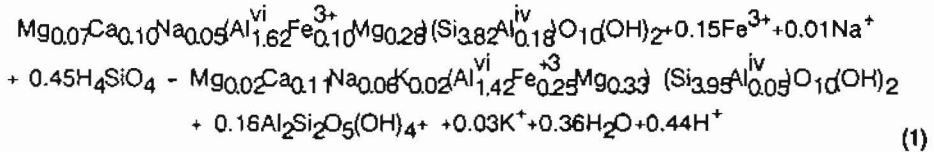
Κατανομή κατιόντων σε 11 (0)

| Τετραεδρικές Θέσεις | | | |
|---------------------|------|------|------|
| Si | 3.82 | 3.95 | 3.87 |
| Al ^{iv} | 0.18 | 0.05 | 0.13 |
| Οκταεδρικές Θέσεις | | | |
| Al ^{vi} | 1.62 | 1.42 | 1.49 |
| Fe ⁺³ | 0.10 | 0.25 | 0.19 |
| Mg | 0.28 | 0.33 | 0.32 |
| Ανταλλάξιμες Θέσεις | | | |
| Ca | 0.10 | 0.11 | 0.05 |
| Na | 0.05 | 0.06 | 0.11 |
| K | 0.05 | 0.02 | 0.14 |
| Mg | 0.07 | 0.02 | 0.07 |

Τσαντίλη
 Κουφή

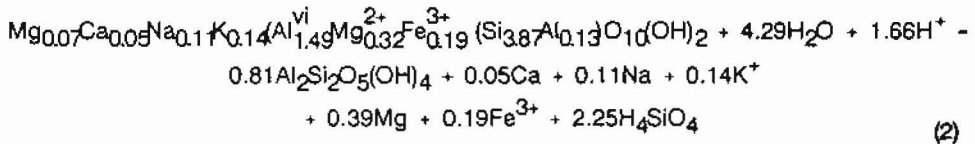
(Muffler και White 1969, Inoue και Utada 1983, Bouchet και άλλοι 1988), σε συνθήκες μεταμόρφωσης επαφής (Nadeau και Reynolds 1981) και πειραματικά (Eberl 1978, Eberl και άλλοι 1978, Lahann και Robertson 1980, Robertson και Lahann 1981, Howard και Roy 1985, Whitney και Northrop 1988, Whitney 1990). Η αντίδραση της μετατροπής του σμεκτιτή σε ιλλίτη συνοδεύεται από απελευθέρωση Si, Ca, Na, Fe και Mg και χαρακτηρίζεται από αύξηση του φορτίου της κρυσταλλικής δομής κυρίως από αύξηση της υποκατάστασης του τετραεδρικού Si από Al αλλά και από αντικατάσταση του οκταεδρικού Al από Mg καθώς και από αναγωγή του τρισθενούς Fe (Perry και Hower 1970, Hower και άλλοι 1976, Boles και Franks 1979, Eslinger και άλλοι 1979).

Το Si που απελευθερώνεται από τη μετατροπή του σμεκτιτή σε ιλλίτη/σμεκτιτή περνά στο υγρό των πόρων και διαχέεται. Στο κοιτάσμα Τσαντίλη ο υπάρχων σμεκτιτής αντιδρά με το Si και σχηματίζει σμεκτιτή με μικρότερη υποκατάσταση Si από Al. Το Al που απελευθερώνεται σχηματίζει καολίνη μαζί με το Si που έχει απελευθερωθεί. Προτείνεται δηλαδή η παρακάτω αντίδραση:



Σε περίπτωση που το περιβάλλον είναι έντονα όξινο και υπάρχει περίσσεια $-\text{SO}_4^-$ σχηματίζεται αλουμίτης και/ή γιαροσίτης όπως στο κοιτάσμα Τσαντίλη.

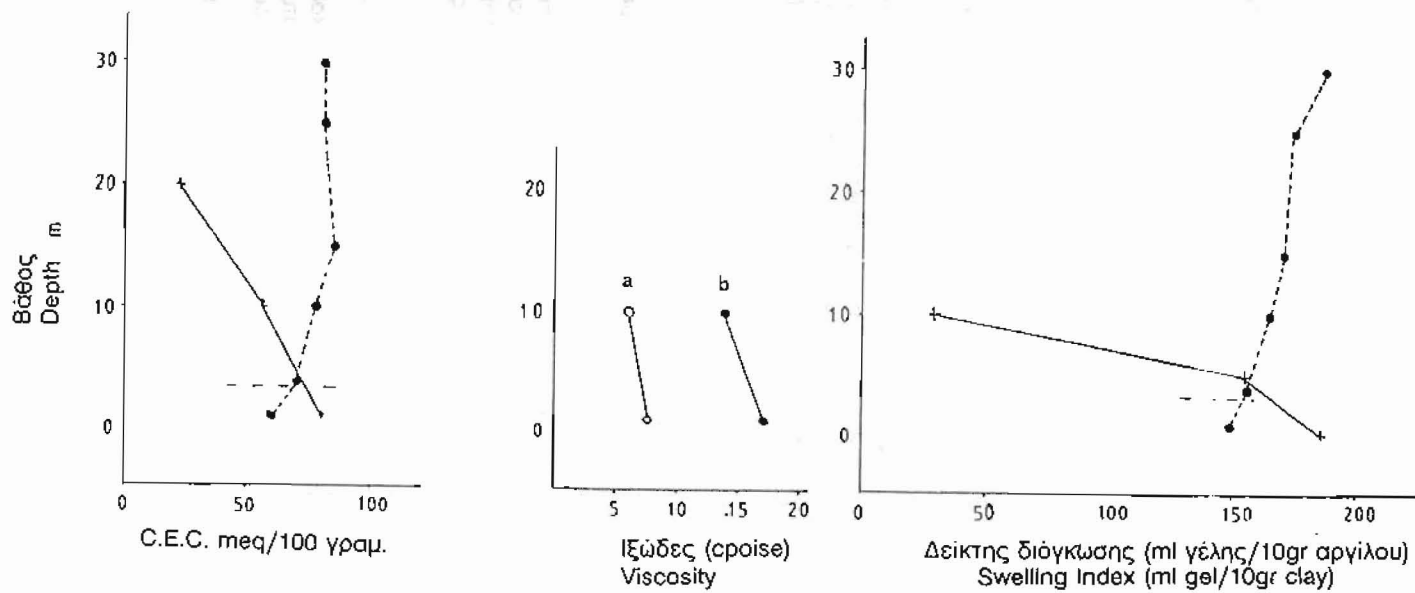
Στα κοιτάσματα όπου δεν υπάρχει ένδειξη προσαγωγής Si μέσω διαλυμάτων όπως για παράδειγμα στο Ασπρο χωριό ή στην Κουφή η δημιουργία καολίνης ή αλλουσίτη λαμβάνει χώρα από απ'ευθείας μετατροπή του μοντμοριλλονίτη σύμφωνα με την αντίδραση (κοιτάσμα Κουφής):



Και στις δύο αντιδράσεις προτείνεται μεταβολή του pH. Στην πρώτη αντίδραση η δημιουργία μοντμοριλλονίτη με μικρότερο φορτίο κρυσταλλικής δομής δημιουργεί πιο όξινες συνθήκες για παραπέρα καολινίωση πιθανώς μέσα από μία αντίδραση του τύπου (2), ενώ στη δεύτερη περίπτωση απαιτούνται όξινες συνθήκες για τη δημιουργία του καολίνιτη.

γ) Επιπτώσεις της υδροθερμικής εξαλλοίωσης στις φυσικές ιδιότητες των μπεντονιτών

Η αντικατάσταση των σμεκτιτών από καολίνη και/ή αλλουσίτη σημαίνει ταυτόχρονα και τη μείωση του περιεχομένου των μπεντονιτών σε σμεκτίτες. Η μείωση ενισχύεται και από την καθίζηση άλλων ορυκτών όπως ανθρακικά ορυκτά από το υγρό των πόρων που είναι πλούσιο σε ιόντα όπως Ca^{2+} , Mg^{2+} και Fe^{2+} στην περίπτωση της αντίδρασης (2). Καθίζηση ανθρακικών ορυκτών έχει λάβει χώρα σε όλα τα κοιτάσματα που εξετάστηκαν. Αυτό όμως δε σημαίνει ότι η καολινίωση των σμεκτιτών είναι η μόνη αιτία για την καθίζηση ανθρακικών ορυκτών απ'ευθείας ή έμμεσα. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την καθίζηση είναι η



Σχήμα 3: Μεταβολή των φυσικών ιδιοτήτων των κοιτασμάτων μπεντονιτών με το βάθος. += κοιτάσμα Κουφή, += κοιτάσμα Τσαντίλη, α= πλαστικό ιξώδες (ο), β= φαινόμενο ιξώδες (•)

Figure 3: Change of physical properties of bentonites with depth. += Koufi deposit, += Tsantili deposit, α= plastic viscosity (ο), β= φαινόμενο ιξώδες (•).

Οι διακεκομμένες γραμμές δηλώνουν τα όρια των δύο οριζώντων στο κοιτάσμα της Κουφής.

ασβεστούχων πλαγιοκλάστων. Σ' αυτή την περίπτωση το ασβέστιο των πλαγιοκλάστων μπορεί να χρησιμεύσει σαν απαραίτητο συστατικό για την καθίζηση ασβεστίτη, αν το υγρό των πόρων είναι κορεσμένο σε ανθρακικές ρίζες (Christidis, 1992). Επιπλέον το K^+ που απελευθερώνεται από τις αντιδράσεις που αναφέρθηκαν μπορεί να εξαλλοιώσει παραπέρα τους σμεκτίτες κάτω από κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και σύστασης του υγρού των πόρων ("καννιβαλισμός του σμεκτίτη" κατά Boies και Franks 1979).

Αυτές οι επιπτώσεις είναι έκδηλες στις φυσικές ιδιότητες των μπεντονιτών. Στο σχήμα 3 φαίνεται η μεταβολή διαφόρων φυσικών ιδιοτήτων των μπεντονιτών από τα κοιτάσματα Τσαντίλη και Κουφή. Στο κοιτάσμα της Κουφής ο κατώτερος οριζοντας μπεντονίτη παρουσιάζει τη μικρότερη ιοντοεναλλακτική ικανότητα και το μικρότερο δείκτη διόγκωσης. Ο οριζοντας αυτός είναι ο μόνος που περιέχει καολινίτη. Στο κοιτάσμα Τσαντίλη τόσο οι προαναφερόμενες ιδιότητες, όσο και οι ρεολογικές ιδιότητες μειώνονται από το βάθος προς την επιφάνεια. Αυτό δε σημαίνει ότι αυξάνεται και η περιεκτικότητα σε καολινίτη, αφού όπως έχει προαναφερθεί η κατανομή του είναι ακανόνιστη στο κοιτάσμα, αλλά ότι η ένταση της υδροθερμικής εξαλλοίωσης είναι μεγαλύτερη στους ανώτερους οριζοντας του κοιτάσματος (Christidis, 1992). Η υδροθερμική εξαλλοίωση στο κοιτάσμα εκδηλώνεται επίσης με τη δημιουργία σμεκτίτη με μικρότερο φορτίο κρυσταλλικής δομής χωρίς τη δημιουργία καολινίτη αλλά άλλων ορυκτών όπως αλουινίτη. Μείωση του φορτίου της κρυσταλλικής δομής όμως, συνεπάγεται και μείωση των ιοντοεναλλακτικών ικανοτήτων των σμεκτιτών. Η ικανότητα διόγκωσης των μπεντονιτών είναι έκφραση της ποιότητας των κοιτασμάτων ενώ η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων εκφράζει το περιεχόμενο σε μοντμοριλλονίτη (grade) των κοιτασμάτων (Highley, 1990). Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η υδροθερμική εξαλλοίωση σε γενικές γραμμές επιδρά αρνητικά στη διαμόρφωση των φυσικών ιδιοτήτων. Κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις όμως μικρά ποσά καολινίτη δεν επηρεάζουν αρνητικά ιδιότητες, όπως το ιξώδες. Αυτό μπορεί να παρατηρηθεί στους χαμηλότερους οριζοντας του κοιτάσματος Τσαντίλη. Το φαινόμενο αυτό έχει εξηγηθεί σαν το αποτέλεσμα ισχυρότερων δεσμών μεταξύ των διαφορετικών οργιλικών σωματιδίων σε κολλοειδή συστήματα (Kasperski και άλλοι 1986).

δ. Συμπεράσματα

Δύο είναι τα κύρια συμπεράσματα που εξάγονται από την παραπάνω μελέτη:

- α) Οι σμεκτίτες και οι καολινίτες έχουν σχηματιστεί κάτω από διαφορετικές ορυκτογενετικές διαδικασίες.
- β) Η υδροθερμική εξαλλοίωση έχει σαν αποτέλεσμα την αντικατάσταση των σμεκτιτών από καολινίτη, αλλοούσιτη και ιλλίτη/σμεκτίτη, καθώς επίσης και τη δημιουργία σμεκτιτών με μικρότερο φορτίο κρυσταλλικής δομής. Αυτό έχει σαν συνέπεια τη χειρότερη των φυσικών ιδιοτήτων των μπεντονιτών ιδιαίτερα στις περιπτώσεις όπου η εξαλλοίωση είναι έντονη όπως στους ανώτερους οριζοντας Τσαντίλη.

Ευχαριστίες: Ευχαριστούμε τον καθηγητή του Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Α.Ε. Φώσκολο για τις επικοδομητικές του παρατηρήσεις και σχόλια κατά την τελική διατύπωση του κειμένου. Η έρευνα χρηματοδοτήθηκε από το Ι.Κ.Υ το οποίο και ευχαριστούμε.

Βιβλιογραφία

- ANGEUER, J., CENTAGREL, J.M., AND VILMINOT, J.C., (1977) Neotectonique cassante et volcanisme plioquaternaire dans l'arc égéen interne: L'île de Milos (Greece). Bull. Soc. Geol. Fr., 19:119-121
- BOLES J.R. AND FRANKS S.G.(1979). Clay diagenesis in Wilcox sandstones of southwest Texas: implication of smectite diageneses on sandstone cementation. J.Sed. Petr. 49, 55-70.
- BOUCHET, A., PROUST, D., MEUNIER, A AND BEAUFORT, D.(1988): High charge to low-charge smectite reaction in hydrothermal alteration processes. Clay Miner. 23, 133-146.
- ΒΟΡΕΑΔΗΣ, Γ. (1956): "Αι εμφανίσεις κοιτασμάτων καολίνου εις την περιοχή Κοντάρου-Τρκών Πηγαδίων της Μήλου. Δελτίον Ελλην. Γεωλ. Εταιρείας, Τ. 111. 6.157-180.
- DUNHAM A.C., AND WILKINSON, F.C.F. (1978) Accuracy, Precision and Detection Limits of Energy Dispersive Electron-microscope Analyses of Silicates, X-Ray Spectrometry, 7, 50-56.
- EBERL, D. D (1978) The reaction of montmorillonite to mixed-layer clay: the effect of interlayer alkali and alkaline earth cations. Geochim. Cosmochim. Acta 42, 1-7.
- EBERL, D.D., WHITNEY G., AND KHOURY H. (1978). Hydrothermal ractivity of smectite Am. Miner. 63, 401-409.
- ESLINGER E., HIGHSMITH P., ALBERS, D. AND DEMAYO B. (1979) Role of iron reduction in the conversion of smectite to illite in bentonites in the Disturbed Belt, Montana. Clays Clay Miner. 27, 327-338.
- HOWARD J.J., AND RAY D.M.(1985) Development of layer Charge and kinetics of experimental smectite alteration. Clays Clay Miner. 33, 81-88.
- HARBEN P.W. AND BATES R.L. (1990) Industrial Minerals. Geology and World Deposits. Metal Bulletin Inc. London 312 pp.
- HOWER J., ESLINGER E.V., HOWER M.E. AND PERRY E.A. (1976). Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments. I. Mineralogical and chemical evidence. Geol. Soc. Amer. 87, 725-757.
- HIGHLEY D.E. (1990) Uses and specifications for Bentonite. EC/Asean course on assessment procedures for clays and ceramic raw materials 10p.
- INOUE A. AND UTADA M. (1983) Further investigations of a conversion of dioctahedral mica-smectites in the Shinzan hydrothermal alteration area, Northeast Japan. Clay Miner. 31, 401-412.
- KASPERSKI, K.L., HEPLER, C.T. AND HEPLER L.G. (1986) Viscosities of dilute aqueous suspensions of montmorillonite and kaolinite Clays, Can J. Chem. 64, 1919-1924.

- LAHANN R.W. AND ROBERTSON H.E. (1980) Dissolution of silica from montmorillonite: effect of solution Chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1937-1943.
- ΛΙΑΚΟΠΟΥΛΟΣ Α. (1987) Hydrothermalisme et mineralisations metallifères de l'île de Milos (Cyclades, Grèce). *Mém. Sc.Terre. Univ. Curie, Paris*, No 87-36.
- ΛΙΑΤΣΙΚΑΣ Ν. (1955) : Γεωλογία και κοιτάσματα χρήσιμων ορυκτών της Νήσου Μήλου. ΙΓΕΥ Εκθεσις Αρ. 20 Αθήνα, 30 σελ.
- ΜΑΡΙΝΟΣ, Γ. (1955): Γεωλογική αναγνώριση κοιτασμάτων καολίνου της ΒΔ/κης Μήλου. Ι.Γ.Ε.Υ. Εκθεση υπ. αρθρ. 404Α. Αθήνα.
- ΜΑΡΚΟΠΟΥΛΟΣ, Θ. ΚΑΙ ΧΡΙΣΤΙΔΗΣ, Γ. (1989) : Δημιουργία των βιομηχανικών ορυκτών και πετρωμάτων της Κιμώλου. *Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρείας* XXIII/2, 487-498.
- MORGAN, D.J., HIGHLEY, D.E. AND BLAND D.J. (1979) A montmorillonite-kaolinite association in the lower Cretaceous of South-East England. *Proc. Inter. Clay Conf. 1978. Oxford* (Mortlad M. Mond Faruer V.C. eds) 301-310.
- MUFFLER, P.L.J. AND WHITE D.E. (1969) Active Metamorphism of Upper Cenozoic Sediments in the Salton Sea Geothermal Field and the Salton Trough, Southeastern California *Bull. Geol. Soc. Am*, 80, 157-182.
- MURREY, H.H. (1988) Kaolin Minerals. Their Genesis and Occurrences. In: *Hydrous Phyllosilicates* (S.W. Bailey ed), MSA pp67-89, *Reviews in Mineralogy*, Vol. 19.
- NADEAU, P.H. AND REYNOLDS R.C. (1981) Burial and contact metamorphism in the Mancos shale. *Clays Clay Miner.* 29, 249-259.
- PERRY, E.A. AND HOWER J. (1970) Burial diagenesis in Gulf pelitic sediments. *Clays Clay Miner.* 18, 165-177.
- PATERSON, S.H. AND MURREY H.H. (1983). *Clays in Industrial Minerals and Rocks* (S.J. Leford ed). vol 1, pp 484-651.
- RAMSEYER K. AND BOLES J.R. (1986) Mixed-layer illite/smectite minerals in Tertiary sandstones and shales, San Joachin Basin, California. *Clays Clay Miner.* 34, 115-124.
- ROBERTSON, H.E. AND LAHANN R.W. (1981) Smectite to illite conversion rates: effects of solution chemistry. *Clays Clay Miner.* 29, 129-135.
- SHIRAKI, R. AND IYAMA, T. (1990) Na-K ion exchange between rhyolitic glass and (Na, K) Cl aqueous solution under hydrothermal conditions: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54 2993-2931.
- TSOLIS-KATAGAS, P. AND MAVRONICHI. M. (1989). Kaolinitization of the Kimolos Island volcanics, Cyclades, Greece. *Clay Miner.*, 24, 75-89.
- VELDE, B. (1984) Electron Probe Analysis of Clay Minerals. (*Clay Mier.* 19, 243-247).

- FERRARA, G. FYTICAS, M., GINLIANI, O., AND MARINELLI G. (1980): Age of the formation of the Aegean active volcanic arc. In:Thera and the Ancient World, vol. 2., (Doumas, C ed) 37-42.
- FOSCOLOS A.E. AND KODAMA. H. (1974) Diagenesis of Clay Minerals from lower Cretaceous shales of northeastern British Columbia-Clays Clay Miner. 22, 319-335.
- ΦΥΤΙΚΑΣ Μ. (1977) Γεωλογική και Γεωθερμική Μελέτη της Νήσου Μήλου. ΙΓΜΕ τομ. XVIII, No 1, Αθήνα 228 σελ.
- CHRISTIDIS, G. (1992): Origin, Physical and Chemical Properties of the bentonite deposits from the Aegean Islands of Milos, Kimolos and Chios, Greece. Unpub. Ph.D. Thesis, Univer. Leicester U.K., 458p.
- CHRISTIDIS, G., AND DUNHAM, A.C. (1992): Compositional Variations in smectites derived from intermediate volcanic rocks. A case study from Milos Island, Greece. Clay Miner. (in press).
- WETZENSTEIN, W. (1969) Die bentonitlagerstätten im Osteil der Insel Milos. Griechenland und ihre mineralogische Zusammensetzung. *Unpublished Ph.D Thesis Univ. Stuttgart 63p.
- WETZENSTEIN, W. (1972) Die Bentonitlagerstätten in Osteil der Insel Milos. ihre mineralogische Zusammensetzung. Δελτίον Ελλην. Γεωλ. Εταιρείας, 9, 144-171.
- WHITE, A.F. AND CLAASEN, H.C (1980) Kinetic model for the short term dissolution fo a rhyolitic glass. Chemical Geol. 28, 91-109.
- WHITNEY G. AND NORTHROP H.R.(1988) Experimental investigation of the smectite to illite reaction. Dual reaction mechanisms and oxygen-isotope systematics. Am. Miner. 73, 77-90.
- WHITNEY, G. (1990) Role of water in smectite - to illite reaction. Clays Clay Miner. 38, 343-350.

