

ΝΕΟΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΟΡΥΚΤΩΝ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΛΕΙΟΚΑΙΝΙΚΩΝ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΑΓ. ΘΩΜΑ ΤΗΣ ΝΗΣΟΥ ΑΙΓΙΝΑΣ

Α. Κ. Μαγκανά και Μ. Γ. Σταματάκη*

Σ Υ Ν Ο Ψ Η

Στο ΒΑ τμήμα της νήσου Αίγινας, στην περιοχή Αγ. Θωμά - Αλώνων, συναντώνται Κατώ-Πλειοκαινικά πυριτικά ιζήματα που περιέχουν διάτομα (οπάλιος-Α) και αυθιγενή οπάλιο (οπάλιος-CT), που προήλθε από διαγένεση του πρώτου. Κατά τη διάρκεια της διαγένεσης, οι περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων και των κύριων στοιχείων εκτός του SiO₂ του αρχικού βιογενούς ιζήματος ελαττώθηκαν κατά τη μετατροπή του σε πορσελανίτη (στρώματα πλούσια σε οπάλιο-CT). Γενικά η κατανομή όλων των αναλυθέντων στοιχείων, τόσο στα διατομικά πετρώματα όσο και στους πορσελανίτες εξαρτάται από την ορυκτολογική σύστασή τους. Ειδικά για το βόριο η τιμή του στους διατομικούς ορίζοντες είναι χαρακτηριστική για ιζήματα θαλάσσιας φάσης, με κανονικές τιμές αλμυρότητας και αλκαλικότητας.

A B S T R A C T

In the area of Agios Thomas - Alones of Aegina Island, Lower Pliocene siliceous sediments occur, containing diatoms (opal-A) and diagenetically formed opal-CT. The diagenetic transformation was taken place in shallow burial depths and controlled by the high heat flow in the region since the Pliocene. This silica transformation is an unusual phenomenon in such a young sedimentary rocks, which were not deeply buried. Also during diagenesis, the content of the major elements except silica, and the content of trace elements were depleted from the diatomaceous rocks to porcelanites (opal-CT-rich strata). The distribution of all the elements analysed depends on the mineralogical composition of the rock. Especially boron values in diatom-rich layers are characteristic for marine depositional environment with normal salinity-alkalinity.

A. C. MAGGANAS & M. G. STAMATAKIS. Neof ormation of minerals and geochemical characteristics of Pliocene layers of Agios Thomas, Aegina Island, Greece.

* Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Πανεπιστημιόπολη, Ανω Ιλίσσια, 157 84, Αθήνα.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Προ-Τριτογενή έως και Τεταρτογενή πετρώματα πλούσια σε βιογενές SiO₂ (οπάλιος-A), όπως διατομίτες, ραδιολαρίτες, σπογγόλιθοι, απαντώνται συνήθως μερικώς ή ολικώς μετασχηματισμένα σε άλλους τύπους πετρωμάτων, όπως πορσελανίτες, πυριτόλιθους, τα οποία είναι πλούσια σε αυθιγενή πολύμορφα του SiO₂ όπως οπάλιος-CT (άτακτα κρυσταλλωμένος τριδυμίτης - χριστοβαλίτης), οπάλιος-C (α-χριστοβαλίτης), οπάλιος-A' (μη βιογενής οπάλιος-A), χαλκηδόνιος και/ή μικροκρυσταλλικός χαλαζίας (Henderson et al. 1971, Iijima and Tada 1981, Hein et al. 1983, Kastner and Siever 1983, Stamatakis and Magganis 1989).

Σε πρόσφατα ιζήματα (π.χ. νεώτερα του Ανω Μειόκαινου), ο μετασχηματισμός ορυκτών του SiO₂ από την άμορφη φάση σε καλά κρυσταλλωμένο χαλαζία επιτυγχάνεται κυρίως αν τα ιζήματα βρεθούν σε πεδία υψηλών θερμοκρασιών (Keene 1975, Hein et al. 1981, Kastner and Siever 1983). Κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού του οπαλίου-A σε οπάλιο-CT δημιουργείται μια ανακατανομή των κυρίων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων στα πετρώματα που προκύπτουν (Mitsui and Tagushi 1977, Hein et al. 1981, Hein et al. 1983).

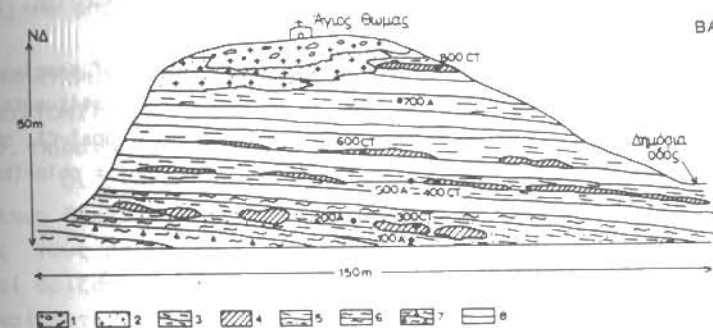
Στην παρούσα ανακοίνωση προσπαθούμε να ερμηνεύσουμε πετρολογικά και γεωχημικά τον μετασχηματισμό διατομιτικών στρωμάτων σε πορσελανίτες, που παρατηρείται εκλεκτικά σε ορισμένες θέσεις, στην ευρύτερη περιοχή του λόφου του Αγίου Θωμά στη νήσο Αίγινα.

ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ

Η νήσος Αίγινα ευρίσκεται στο δυτικό τμήμα του ηφαιστειακού τόξου του Νοτίου Αιγαίου του οποίου η δράση άρχισε κατά το Νεογενές και συνεχίζεται έως σήμερα. Τα Προ-Νεογενή πετρώματα του νησιού αποτελούνται από ασβεστόλιθους, σχιστόλιθους, πυριτιόλιθους και ψαμίτες, ενώ Νεογενή ηφαιστειακά και πυροκλαστικά πετρώματα, μάργες και ψαμιτομαργαϊκός ασβεστόλιθος (πωρόλιθος) καλύπτουν το μεγαλύτερο μέρος του νησιού (Davis 1957, Ρε 1973, Τσολί-Κατάγα 1977) (Εικ. 1). Στις περισσότερες περιοχές όπου εμφανίζονται Νεογενή ιζήματα επικρατούν μάργες και πωρόλιθος (Λειβαδίτης 1974). Διατομιτικά πετρώματα απαντούν στο βόρειο τμήμα του νησιού, στην



Εικ. 1: Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της Ν. Αίγινας με σημειωμένη τη θέση της ακολουθίας του Αγ. Θωμά (τροποποιημ. από Benda et al. 1979).
Fig. 1: Simplified geological map of the Aegina Island (modified from Benda et al. 1979).



Εικ. 2: Σχηματική γεωλογική τομή στη θέση του λόφου του Αγ. Θωμά, καθώς και θέσεις δειγματοληψίας. 1. Ανδσειτικό λατυποπαγές, 2. Τόφφοι και τοφφίτες, 3. Αργιλλώδεις διατομίτες, 4. Πορσελανίτες, 5. Διατομιτική μάργα, 6. Δολομιτική μάργα, 7. Δολομιτική μάργα με ενδιαστρώσεις γύψου, 8. Ασβεστιτική μάργα.
Fig. 2: Geological section in the area of Agios Thomas hill. Sampling sites are also shown. 1. Andesitic breccia, 2. Tuffs and tuffites, 3. Clayey diatomites, 4. Porcelanites, 5. Diatomaceous marl, 7. Dolomitic marl with gypsum intercalations, 8. Calcareous marl.

ευρύτερη περιοχή του λόφου του Αγίου Θωμά, μεταξύ των χωριών Μεσαγρός και Άλωνες (Εικ. 1,2) (Benda et al. 1979, Stamatakis and Magganas 1989). Τα πετρώματα αυτά καλύπτονται από τόφφους - τοφίτες καθώς και από ανδσειτικής συστάσεως ηφαιστειακό λατυποπαγές, συνολικού πάχους ως 10 m. Στους ενδιάμεσους ορίζοντες της ακολουθίας των ιζηματογενών και των πυροκλαστικών πετρωμάτων, αργιλλώδεις ή διατομιτικές μάργες εναλλάσσονται ή φιλοξενούν καστανού χρώματος στρώματα ή κονδύλους πορσελανίτη. Η ακολουθία αυτή των πετρωμάτων, που θεωρείται ότι είναι Κάτω Πλειοκαινικής ηλικίας (4.4 ± 0.2 εκ. έτη), έχει μέγιστο πάχος γύρω στα 50-60 m και αντιπροσωπεύει θαλάσσιες αποθέσεις ανάλογες εκείνων που σχηματίζονται σε περιθωριακές λεκάνες και σχετίζονται με ηφαιστειακό τόξο. (Benda et al 1979, Müller et al. 1979).

Πίν. 1: Πετρολογικοί τύποι και ορυκτολογική σύσταση δειγμάτων από την τομή του Αγίου Θωμά. Τα ορυκτολογικά συστατικά αναφέρονται με σειρά αφθονίας. oA = οπάλιος-A, oCT = οπάλιος-CT, qtz = χαλαζίας, dol = δολομίτης, cc = ασβεστίτης, ill = ιλλίτης, chl = χλωρίτης, sm = σμηκτίτης, ab = αλβίτης.

Table 1: Petrological types and mineralogical composition of samples from the section of Agios Thomas. The mineralogical constituents are referred with increasing abundance. oA = opal-A, oCT = opal-CT, qtz = quartz, dol = dolomite, cc = calcite, ill = illite, chl = chlorite, sm = smectite, ab = albite.

Αριθμός δειγματος	Πετρολογικός τύπος	Ορυκτολογικά συστατικά
100A	Διατομιτική μάργα	dol, qtz, cc, sm, oA, ill, chl
200A	Διατομιτική μάργα	dol, qtz, cc, chl, oA, ab, ill
300CT	Πορσελανίτης	oCT, qtz, dol
400A	Αργιλλώδης διατομίτης	qtz, oA, ab, ill, cc, dol, chl
500CT	Πορσελανίτης	oCT, qtz, dol
600CT	Πορσελανίτης	oCT, qtz, dol
700A	Αργιλλώδης διατομίτης	qtz, oA, ab, ill, dol, cc
800CT	Πορσελανίτης	oCT, qtz, dol, ab, cc

Για τον προσδιορισμό της γεωχημικής σχέσης και του μέτρου της κινητοποιήσεως κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων κατά την διάρκεια του διαγενετικού μετασχηματισμού των ορυκτολογικών φάσεων του SiO₂, αναλύθηκαν διατομιτικά πετρώματα καθώς και πορσελανίτες (Πίνακες 1, 2).

ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΟΡΟΛΟΓΙΑ

Η ορυκτολογικοί και πετρολογικοί προσδιορισμοί πραγματοποιήθηκαν στο Πανεπιστήμιο Αθηνών με την χρήση πολωτικού μικροσκοπίου, ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σαρώσεως (SEM) και περιθλασιμέτρου ακτίνων-Χ (XRD) τύπου Philips. Οι χημικές αναλύσεις των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων των έγιναν με τη μέθοδο της φθορισμετρίας ακτίνων-Χ (XRF) στο Πανεπιστήμιο του Sheffield, Αγγλία. Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων έγινε με τη βοήθεια ηλεκτρονικών υπολογιστών στα παραπάνω Πανεπιστήμια.

Για την περιγραφή των διαφόρων πολυμόρφων του SiO₂ που βρίσκονται στα διάφορα ιζηματογενή πετρώματα χρησιμοποιήσαμε την ορολογία που δόθηκε από τους Jones and Segnit (1971) και Iijima and Tada (1981).

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΥΠΑΙΘΡΟΥ, ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΔΙΑΤΟΜΙΤΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΟΡΣΕΛΑΝΙΤΩΝ

1. Παρατηρήσεις υπαίθρου

Οι περισσότεροι ορίζοντες που περιέχουν διάτομα είναι κάπως δύσκολο να προσδιοριστούν στο υπαίθρο λόγω της αναμίξεως τους με πολλά κλαστικά και ανθρακικά ορυκτά. Αντίθετα μερικοί ορίζοντες πάχους ως 20 cm με υλικό υπόλευκου χρώματος αναγνωρίζονται σχετικά εύκολα. Οι ορίζοντες αυτοί είναι πλουσιότεροι σε κελύφη διατόμων, περιέχουν λιγότερες προσμίξεις κλαστικών ορυκτών και είναι αρκετά ελαφρείς, χαρακτηριστικό των καθαρών διατομιτών. Αυτά τα υπόλευκα - ελαφρά διατομιτικά στρώματα εναλλάσσονται με σκουρότερες διατομιτικές μάργες και φιλοξενούν πορσελανίτες. Οι τελευταίοι σχηματίζουν ευδιάκριτους ορίζοντες, οι οποίοι αναγνωρίζονται από το σκούρο ή ανοικτό καστανοπράσινο - καστανό χρώμα τους και την σκληρότητά τους. Οι πορσελανίτες παρουσιάζουν αξιοσημείωτες αλλαγές στον τρόπο εμφανίσεως τους τόσο οριζόντια όσο και κατακόρυφα εντός

Πίν. 2. Χημικές αναλύσεις κύριων στοιχείων (σε % κ.β.) και ιχνοστοιχείων (σε ppm) διατομιτικών πετρωμάτων και πορσελανιτών της ακολουθίας του Αγίου Θωμά. LOI = απώλεια πυρώσεως, * = Επίδραση με HCl 1N.

Table 2: Chemical analyses of major elements (% wt) and trace elements (ppm) diatomitic rocks and porcelanites of the sequence of Agios Thomas. LOI = loss on ignition, * = Treatment with HCl 1N.

	800CT	100A	600CT	200A	500CT	400A	300CT	700A	700A*	400A*
SiO ₂	69.42	29.89	64.25	29.80	66.41	52.93	62.30	50.42	73.65	75.73
TiO ₂	0.23	0.19	0.15	0.16	0.11	0.41	0.11	0.37	0.53	0.51
Al ₂ O ₃	3.86	3.50	2.89	2.92	2.05	7.28	1.95	6.47	6.05	6.42
Fe ₂ O ₃ ^{ολ}	3.00	2.97	1.90	2.60	1.63	5.14	1.72	4.83	2.00	1.08
MgO	4.68	12.35	5.34	12.84	5.79	4.17	6.75	5.49	1.77	1.32
CaO	5.80	19.69	9.62	19.59	8.76	12.07	10.22	13.41	2.01	1.48
Na ₂ O	1.94	0.39	0.36	0.30	0.17	0.79	0.13	0.63	0.73	0.78
K ₂ O	0.72	0.69	0.55	0.57	0.37	1.38	0.36	1.23	1.21	1.41
P ₂ O ₅	0.08	0.17	0.09	0.16	0.08	0.20	0.08	0.18	0.22	0.02
SO ₃	0.00	0.16	0.91	0.15	0.78	0.07	0.32	0.08	0.22	0.09
LOI	10.20	29.70	14.40	30.60	14.50	15.00	16.30	17.20	12.10	11.30
Σύνολο	99.96	99.76	100.50	99.75	100.68	100.27	100.27	100.16	100.49	100.18
V	63	80	57	62	45	206	46	144	111	77
Cr	236	178	152	151	115	381	111	277	362	324
Mn	297	536	369	532	263	423	292	435	68	57
Ni	150	134	125	105	94	349	82	240	44	50
Cu	22	19	14	18	13	36	13	27	6	6
Zn	37	45	27	40	25	81	24	62	16	25
Rb	27	27	19	22	13	55	12	40	52	59
Sr	142	263	147	255	124	201	140	218	55	52
Y	9	7	6	7	5	18	5	13	11	12
Zr	51	45	40	41	34	88	32	68	122	130
Nb	4	4	3	4	3	7	2	6	9	8
Ba	98	155	78	151	98	159	109	148	134	152
Pb	9	11	8	8	7	16	7	12	0	0
Th	3	3	3	3	2	6	3	4	-	-
U	7	8	5	7	2	12	3	11	-	-
B	28	62	16	60	14	88	10	76	130	140

της στρωματογραφικής στήλης. Μπορούμε να επισημάνουμε ότι:

α) Τα συνεχή στρώματα πορσελανίτη στα ανώτερα μέρη της ακολουθίας, εξελίσσονται προς τα κάτω σε κομβολογιοειδή στρώματα και κατόπιν σε ασυμμέτρου σχήματος κονδύλους με μέγιστο μήκος ως 50 cm.

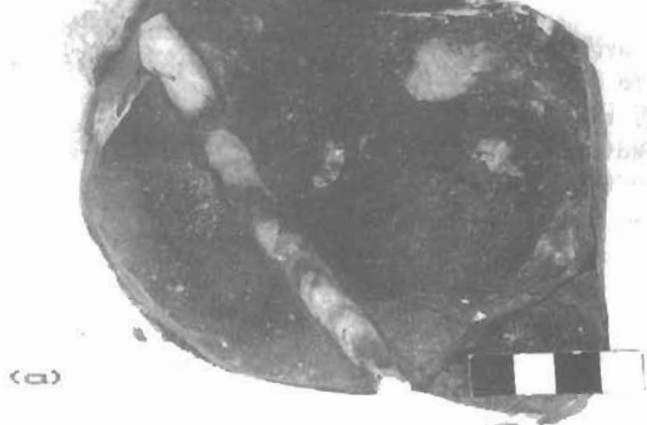
β) Μη αφομοιωμένο ανθρακικό υλικό βρίσκεται εντός κονδύλων πορσελανίτη κοντά στη βάση της ακολουθίας, ενώ αυτό δεν παρατηρείται στα ανώτερα στρωματογραφικά μέρη. Μερικές φορές αυτό το μη αφομοιωμένο ανθρακικό υλικό αποτελεί συστατικό πληρώσεως φωλεών (burrows) (Εικ. 3α).

γ) Οι πορσελανίτες των ανωτέρων οριζόντων που φιλοξενούνται σε πλούσια διατομιτικά στρώματα διατηρούν την λεπτοστρωματοειδή δομή των αρχικών διατομιτικών στρωμάτων (Εικ. 3β), ενώ η δομή αυτή δεν παρατηρείται στις κονδυλωδείς μάζες που υπόκεινται.

2. Ορυκτολογικά και πετρολογικά δεδομένα

Με βάση την κατανομή των διαφόρων πολυμόρφων του SiO₂ στα ιζηματογενή πετρώματα της ακολουθίας του Αγίου Θωμά διακρίναμε τρεις ζώνες (Stamatakis and Magganas 1989). Οι ζώνες αυτές είναι: α) Κατώτερη Ζώνη, που χαρακτηρίζεται από την παρουσία κλαστικού χαλαζία και την απουσία κάθε είδους οπάλιου, β) Ενδιάμεση Ζώνη, που χαρακτηρίζεται από την παρουσία οπαλίου-Α, οπαλίου-CT και κλαστικού χαλαζία και γ) Ανώτερη Ζώνη, που περιέχει κλαστικό χαλαζία, ηφαιστειακή ύελο και χαλαζία, ενώ δεν περιέχει οπάλιο-Α ή οπάλιο-CT.

Ο πετρολογικός τύπος που επικρατεί μεταξύ των μελετηθέντων ιζηματογενών πετρωμάτων των ζωνών της ακολουθίας του Αγίου Θωμά είναι η μάργα, συχνά δολομιτική ή διατομιτική (Εικ. 4α). Κλαστικός χαλαζίας, αλβίτης, αργιλλικά ορυκτά και ασβεστίτης είναι τα συνηθέστερα ορυκτά των μαργών. Η παρουσία άφθονου δολομίτη ή οπαλίου-Α (παρουσία άμορφου βιογενούς SiO₂ - κελύφη διατόμων) ορίζουν τον τύπο της δολομιτικής και διατομιτικής μάργας αντίστοιχα (Πίνακας 1). Η παρουσία της μικροκρυσταλλικής γύψου καθώς και ο ρομβοεδρικός δολομίτης στην Κατώτερη Ζώνη αποτελούν ενδείξεις εβαποριτικών (αλκαλικών) συνθηκών αποθέσεως και διαγενέσεως.



(α)



(β)

Εικ. 3: α) Δείγμα πορσελανίτη στο οποίο έχει διατηρηθεί ανθρακικό υλικό εντός φωλεάς (burrow). Κλίμακα 1 cm. β) Πορσελανίτης ο οποίος διατηρεί τη λεπτοστρωματώδη δομή του αρχικού διατομιτικού υλικού. Κλίμακα 1 cm.

Fig. 3: α) Porcelanite with non assimilated calcareous material within a burrow. Scale 1 cm. β) Porcelanite preserving the thinly laminated structure of the initial diatomaceous layering. Scale 1 cm.

Εικ. 4: α) Εναλλαγές λεπτοστρωματώδους δολομιτικής (σκούρες ζώνες) και διατομιτικής (ανοικτές ζώνες) μάργας. Στρώματα πορσελανιτών (β) ή ασύμμετροι κόμβοι (γ) εντός διατομιτικών πετρωμάτων.

Fig. 4: α) Alternations of thinly laminated dolomitic (darker bands) and diatomaceous (lighter bands) marl. Layers (β) or asymmetric nodules (γ) of porcelanite within diatomitic rocks.



(α)



(β)



(γ)

Ορισμένα στρώματα της Ενδιάμεσης Ζώνης, λόγω του μεγάλου πλήθους κελυφών διατόμων που περιέχουν, μπορούν να χαρακτηριστούν ως δολομιτικοί ή αργιλλώδεις διατομίτες. Γενικά τα διάτομα παρουσιάζονται σπασμένα και με διαλυμένη τη μικροδομή τους. Αυτό συμβαίνει διότι τα περισσότερα είδη των διατόμων είναι πλανκτονικά και έχουν λεπτό κέλυφος. Υπάρχουν όμως και μερικά βενθικά είδη τα οποία έχουν επηρεαστεί λιγότερο από διεργασίες διαλύσεως τους. Τα αργιλλικά ορυκτά που διαπιστώθηκαν στις διατομιτικές μάργες είναι χλωρίτης, ιλλίτης και σμηκτίτης, ενώ προσδιορίστηκε ακόμη λευκός μαρμαρυγίας σε πολύ μικρά ποσοστά. Ο δολομίτης των δολομιτικών διατομιτών απαντά σε ιδιόμορφους ρομβοεδρικούς κρυστάλλους, ένδειξη αυθιγενούς προελεύσεως.

Σε ακανόνιστα διαστήματα εντός της Ενδιάμεσης Ζώνης παρεμβάλλονται σκληρά στρώματα οπαλιούχου πορσελανίτη (Εικ. 4β, 4γ). Το κύριο ορυκτολογικό συστατικό των στρωμάτων αυτών είναι ο οπάλιος-CT, ακολουθούμενος σε αναλογία από δολομίτη και κλαστικό χαλαζία, ενώ σε ακόμη μικρότερα ποσοστά υπάρχει αλβίτης, ασβεστίτης, χλωρίτης, λευκός μαρμαρυγίας και αμφίβολος (Πίνακας 1). Σπάνια, αρκετά διαβρωμένα κελύφη διατόμων (οπάλιος-A) θρέθηκαν εντός της κύριας μάζας από οπάλιο-CT. Τέλος, είναι συνηθισμένο εντός των συμπαγών τμημάτων του οπαλίου-CT να εγκλείονται ιδιόμορφοι ρομβοεδρικού σχήματος κρυστάλλοι δολομίτη, πράγμα που σημαίνει τον σχεδόν ταυτόχρονο αυθιγενή σχηματισμό του τελευταίου (Dapples 1979, Stamatakis and Magganis, 1989).

Ο οπάλιος-CT κάτω από το πολωτικό μικροσκόπιο είναι κατά κανόνα άχρωμος, ενώ πιο σπάνια εμφανίζεται ανοικτοκάστανος, πιθανόν λόγω της παρουσίας οργανικού υλικού. Η εξέταση δειγμάτων πορσελανιτών στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σαρώσεως (SEM) έδειξε ότι ο οπάλιος-CT αποτελεί μια σπογγώδη συμπαγή μάζα στην οποία εγκλείονται ποικιλιτικά ρομβόεδρα δολομίτη. Η ακτινοσκοπική μελέτη απέδειξε ότι η απόσταση των δικτυωτών επιπέδων (101) του οπαλίου-CT είναι $4.115 \pm 0.005 \text{ \AA}$, με ανάκλαση ευρείας θάσεως και κορυφή κάπως αποστρογγυλωμένη. Τέλος, ακτινοδιαγράμματα πετρωμάτων που περιέχουν διαφορετικά ποσοστά πολυμόρφων του SiO_2 αποδεικνύουν επίσης το βαθμιαίο μετασχηματισμό του οπαλίου-A σε οπάλιο-CT.

ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ

Οι χημικές αναλύσεις αντιπροσωπευτικών δειγμάτων αργιλλώδους διατομίτη, διατομιτικής μάργας και πορσελανίτη, όπως επίσης και δειγμάτων αργιλλώδους διατομίτη στα οποία είχε προηγηθεί επίδραση με 1N HCl για την απομάκρυνση ανθρακικών ορυκτών δίνονται στον Πίνακα 2. Παρατηρώντας τις χημικές αναλύσεις των κυρίων στοιχείων διαπιστώνεται αύξηση στο SiO_2 από τις διατομιτικές μάργες προς τους αργιλλώδεις διατομίτες και τέλος στους πορσελανίτες. Αντίστοιχα μειώνονται τα CaO, MnO και η απώλεια πυρώσεως (LOI). Το Sr συμπεριφέρεται όπως ακριβώς το CaO. Επίσης απολύτως μειωμένες τιμές παρουσιάζουν οι πορσελανίτες στο P_2O_5 και στα στοιχεία B, V, Zn, Nb, U. Αξίζει ακόμη να σημειωθεί ότι τα οξειδία TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , P_2O_5 και τα στοιχεία V, Cr, Ni, Cu, Zn, Rb, Y, Zr, Nb, Pb, Th, U και B παρουσιάζουν τις μέγιστες τιμές τους στους αργιλλώδεις διατομίτες. Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι τα κύρια στοιχεία, εκτός του Si, και τα ιχνοστοιχεία ελαττώνονται αυξανόμενης της διαγενέσεως. Αυτό είναι σε συμφωνία με πειραματικές μετρήσεις των Thornton και Seyfried (1985), οι οποίοι έδειξαν ότι μερικά ιόντα απομακρύνονται από ένα πυριτικό διάλυμα κάτω από συνθήκες διαγενέσεως ή χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης.

Είναι γνωστό ότι η ορυκτολογική σύσταση των πετρωμάτων έχει άμεση σχέση με τον χημισμό τους. Έτσι, στους αργιλλώδεις διατομίτες λόγω ακριβώς της παρουσίας αργιλλικών ορυκτών έχουμε την αύξηση του Al_2O_3 , ενώ δεν αποκλείεται και οι τιμές πολλών από τα υπόλοιπα στοιχεία να οφείλονται σ' αυτά. Οι πλούσιες σε ασβεστίτη και δολομίτη διατομιτικές μάργες διακρίνονται από την αναμενόμενη αυξημένη τιμή των CaO, MgO, Sr, Mn και αερίων συστατικών. Το Na_2O παρουσιάζει υψηλή σχετική τιμή σε δείγμα πορσελανίτη στο οποίο υπάρχει αρκετός αλβίτης κλαστικής προελεύσεως. Όπως έχει αναφερθεί η απόθεση των πλούσιων σε SiO_2 ιζηματογενών πετρωμάτων έγινε κατά τη διάρκεια έντονης ηφαιστειακής δραστηριότητας γι' αυτό και υπάρχει στενή στρωματογραφική σχέση μεταξύ αυτών και πυροκλαστικών ή ηφαιστειακών πετρωμάτων. Έτσι ορισμένα ιχνοστοιχεία, όπως π.χ. Zr, Y, Ti, Cr, Th, U οφείλονται κυρίως στην παρουσία κλαστικού υλικού ηφαιστειακής προελεύσεως. Η

ακτινσκοπική καθώς και η μικροσκοπική εξέταση υποστηρίζει την άποψη αυτή. Επιβεβαίωση στα παραπάνω αποτελεί ακόμη η γεωχημική μελέτη Τριτογενών πυριτολίθων από τους Matsumoto and Iijima (1983). Αυτοί παρατηρούν αφ' ενός ότι το 90 % του Mn, το 80 % του Ni, και το 50 % του Cu είναι σε αυθιγενούς προελεύσεως ορυκτά, ενώ σε ποσοστό πάνω από το 90 % τα στοιχεία Ti, Fe, Th, και U βρίσκονται στο πλέγμα κλαστικών ορυκτών που αποτέθηκαν κατά την ιζηματογένεση.

Από την σύγκριση χημικών αναλύσεων διατομιτικών πετρωμάτων και πορσελανιτών από την Σάμο και την Αίγινα (Πίνακας 3) διαπιστώνεται ότι το θόριο παρουσιάζει αυξημένες τιμές στους διατομιτικούς ορίζοντες σε σχέση με τους πορσελανίτες.

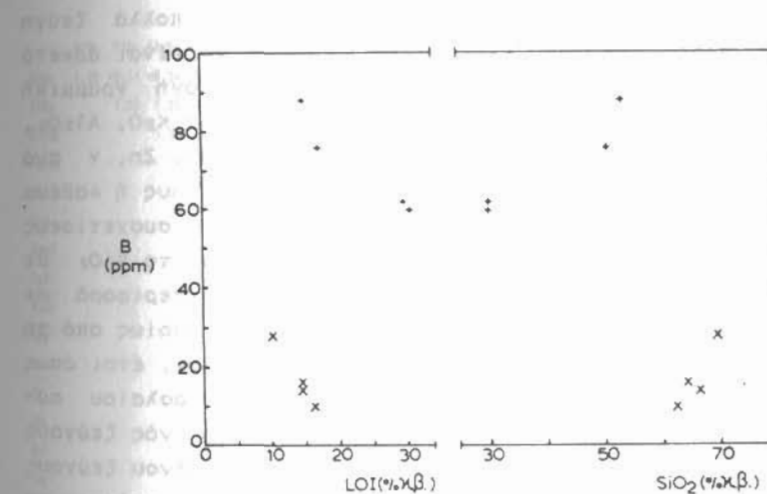
Πίν. 3: Περιεκτικότητες βορίου σε διατομιτικά πετρώματα και πορσελανίτες από την Αίγινα και τη Σάμο. Η λεπτομερής περιγραφή των δειγμάτων της Σάμου δίνεται από τους Stamatakis et al. (1989).

Table 3. Boron concentration in diatomitic rocks and porcelanites from Aegina and Samos Islands. The detailed description of the Samos's samples is given in Stamatakis et al. (1989).

Αριθμός δείγματος	Πετρολογικός τύπος	Θέση δειγματοληψίας	B (ppm)
SM15	Μαργαϊκός διατομίτης	Σάμος	430
SM16	Μαργαϊκός διατομίτης	Σάμος	1000
SM44	Ασβεστιτικός διατομίτης	Σάμος	1250
SM71d	Μαργαϊκός διατομίτης	Σάμος	1110
100A	Διατομιτική μάργα	Αίγινα	62
200A	Διατομιτική μάργα	Αίγινα	60
400A	Αργιλλώδης διατομίτης	Αίγινα	88
700A	Αργιλλώδης διατομίτης	Αίγινα	76
SM5	Πορσελανίτης	Σάμος	39
SM13c	Πορσελανίτης	Σάμος	42
SM14	Πορσελανίτης	Σάμος	77
SM14f	Πορσελανίτης	Σάμος	28
300CT	Πορσελανίτης	Αίγινα	10
500CT	Πορσελανίτης	Αίγινα	14
600CT	Πορσελανίτης	Αίγινα	16
800CT	Πορσελανίτης	Αίγινα	28

Ωστόσο οι απόλυτες τιμές του βορίου είναι κατά πολύ μικρότερες στα διατομιτικά πετρώματα της Αίγινας παρά την σχετική ομοιότητα σε ορυκτολογική σύσταση. Τούτο πρέπει να οφείλεται στο διαφορετικό περιβάλλον απόθεσης, αφού είναι γνωστό ότι το θόριο παρουσιάζει υψηλές περιεκτικότητες σε πετρώματα που σχηματίστηκαν σε περιβάλλον αλκαλικής - αλμυρής λίμνης (Furst 1981, Stamatakis and Sovatzoglou-Skounaki 1988), πράγμα που συμβαίνει στην περίπτωση της Σάμου (Stamatakis et al. 1989). Η περιεκτικότητα του βορίου στα διατομιτικά πετρώματα της Αίγινας είναι ανάλογη των τιμών βορίου που συνήθως παρουσιάζουν αντίστοιχα πετρώματα που αποτέθηκαν σε θαλάσσιο περιβάλλον κανονικής αλμυρότητας και αλκαλικότητας (πρβ. Porrenga 1969).

Από τη μελέτη των χημικών αναλύσεων των επεξεργασμένων με 1N HCl αργιλλωδών διατομιτών προκύπτει ότι αυτοί σε σχέση με τα αρχικά δείγματα έχουν αρκετά αυξημένες τιμές SiO₂ και βορίου (Πίνακας 2). Αντίθετα λόγω της απομακρύνσεως των ανθρακικών ορυκτών είναι αξιόλογη η μείωση σε CaO, Sr, Mn, Mg και κάπως μειωμένη στα Fe₂O₃^{ox}, V, Ni, Cu, Zn, Y, Pb πιθανά οφειλόμενη σε μερική διάλυση αργιλλικών ορυκτών.



Εικ. 5: Διαγράμματα βορίου - LOI (απώλεια πυρώσεως) και βορίου - SiO₂ για διατομιτικά πετρώματα (+) και πορσελανίτες (x).

Fig. 5: Boron vs. LOI (loss on ignition) and vs. SiO₂ for diatomitic rocks (+) and porcelanites (x).

Εξετάζοντας ανεξάρτητα τα διατομιτικά πετρώματα και τους πορσελανίτες παρατηρούμε ότι μεταξύ Β και LOI υπάρχει αρκετά υψηλή αρνητική συσχέτιση (συντ. συσχ. -0.96 και -1.00 αντίστοιχα) (Εικ. 5). Γνωρίζοντας ότι το Β αυξάνεται αυξανόμενου του H₂O* σε διατομιτικά πετρώματα (Furst 1981, Stamatakis et al. 1989) πρέπει να δεχθούμε ότι η τιμή του LOI ως επί το πλείστον οφείλεται στο περιεχόμενο σε CO₂ των μαργαϊκών πετρωμάτων. Η θετική συσχέτιση μεταξύ Β και SiO₂ που παρατηρείται τόσο στα διατομιτικά πετρώματα όσο και στους πορσελανίτες (Εικ. 5), δείχνει ότι το Β αυξάνεται αυξανόμενου του περιεχομένου βιογενούς οπαλίου-Α ή οπαλίου-CT αντίστοιχα. Μια τέτοια σχέση εξηγείται από την παραδοχή ότι το Β βρίσκεται στο κέλυφος των πυριτικών μικροοργανισμών ή αποτελεί συστατικό του κρυσταλλικού πλέγματος του οπαλίου-CT, πιθανά αντικαθιστώντας Si (Furst 1981, Hejn et al. 1983). Η αυξημένη τιμή του Β που παρατηρείται στους αργιλλώδεις διατομίτες μετά από επίδραση HCl 1N υποστηρίζει την παραπάνω άποψη.

Η στατιστική επεξεργασία των δειγμάτων δείχνει την ταυτόσημη συμπεριφορά αρκετών στοιχείων μεταξύ τους. Οι υψηλοί συντελεστές συσχέτισης (>0.90) για πολλά ζεύγη στοιχείων είναι κάτι που για γεωλογικά δεδομένα είναι αρκετά ασυνήθιστο (Πίνακας 4). Πιο συγκεκριμένα ανάλογη γραμμική συμπεριφορά δείχνουν το Β με το P₂O₅, τα οξειδία K₂O, Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃ και τα στοιχεία Cr, Rb, Cu, Zr, Ni, Zn, V ανά δύο λαμβανόμενα, καθώς και τα Sr και Mn μεταξύ τους ή καθένα με το CaO. Αντιστρόφως ανάλογη υψηλού συντελεστή συσχέτισης (περίπου -0.97) γραμμική συμπεριφορά παρουσιάζει το SiO₂ με τα CaO, Sr, Mn. Η θετική ή αρνητική γραμμική συμπεριφορά σε συνδυασμό με το είδος των στοιχείων ερμηνεύεται κυρίως από τη θεώρηση της ορυκτολογικής συστάσεως των πετρωμάτων, έτσι όπως ήδη αναφέρεται στις επιμέρους παραγράφους του κεφαλαίου αυτού. Σε γενικές γραμμές δηλαδή, η γραμμική σχέση ενός ζεύγους στοιχείων οφείλεται στο ότι τα μέλη του συγκεκριμένου ζεύγους βρίσκονται στην ίδια ορυκτολογική φάση. Μπορεί επίσης να ειπωθεί ότι η ιδιαίτερη συμπεριφορά του SiO₂ με τα CaO, Sr, Mn (συντ. συσχ. <-0.95), αλλά και με το MgO (συντ. συσχ. -0.87), υποστηρίζει την ιδέα της δημιουργίας των πορσελανιτών με προοδευτική αντικατάσταση του ανθρακικού μέρους των

διατομιτικών πετρωμάτων από SiO₂ (πρβ. Hejn et al. 1983).

ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΔΙΑΓΕΝΕΣΕΩΣ

Στην ακολουθία του Αγίου Θωμά στη νήσο Αίγινα οι διαγενετικές διεργασίες επέφεραν το μετασχηματισμό του οπαλίου-Α σε οπάλιο-CT. Ο μετασχηματισμός πολυμόρφων του SiO₂ ελέγχεται από πολλούς παράγοντες. Κυριώτεροι από αυτούς είναι το βάθος ενταφιασμού του υλικού, ο χρόνος, η σύσταση του φιλοξενούντος πετρώματος, η θερμοκρασία, ο χημισμός των πορικών

Πίν. 4: Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης μεταξύ περιεκτικότητων στοιχείων ή οξειδίων διατομιτικών πετρωμάτων και πορσελανιτών της ακολουθίας του Αγίου Θωμά. Τα δείγματα που συμμετείχαν στη στατιστική επεξεργασία είναι αυτά που δίνονται στον Πίνακα 2, εκτός των δειγμάτων που έγινε επίδραση με HCl 1N.

Table 4: Correlation coefficients between concentrations of elements or oxides of diatomitic rocks and porcelanites of the sequence of Agios Thomas. The samples participated in the statistical elaboration are given in Table 2, except the samples treated with HCl 1N.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₂	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Zr	B
SiO ₂	1.00	-0.11	-0.14	-0.25	-0.87	-0.99	0.32	-0.17	-0.72	0.42	-0.17	-0.05	-0.95	-0.05	-0.15	-0.33	-0.21	-0.97	-0.10	-0.64
TiO ₂		1.00	0.99	-0.37	0.05	0.41	1.00	0.74	-0.59	0.95	0.97	0.30	0.96	0.97	0.95	0.97	0.98	0.35	0.98	0.83
Al ₂ O ₃			1.00	0.99	-0.35	0.08	0.37	1.00	0.77	-0.56	0.96	0.97	0.33	0.97	0.97	0.98	0.98	0.37	0.98	0.84
Fe ₂ O ₃				1.00	-0.29	0.19	0.37	0.99	0.82	-0.67	0.95	0.96	0.42	0.94	0.97	0.98	0.98	0.47	0.97	0.90
MgO					1.00	0.88	-0.39	-0.32	0.30	-0.19	-0.32	-0.41	0.73	-0.43	-0.30	-0.16	-0.27	0.74	-0.38	0.20
CaO						1.00	-0.45	0.12	0.69	-0.31	0.14	-0.03	0.93	0.00	0.09	0.27	0.15	0.94	0.03	0.58
MnO							1.00	0.38	-0.07	-0.52	0.19	0.51	-0.19	0.32	0.44	0.25	0.37	-0.15	0.39	0.12
K ₂ O								1.00	0.79	-0.57	0.95	0.96	0.36	0.97	0.97	0.97	0.98	0.40	0.98	0.86
P ₂ O ₅									1.00	-0.57	0.80	0.68	0.81	0.71	0.76	0.88	0.80	0.84	0.74	0.98
SO ₂										1.00	-0.49	-0.58	-0.42	-0.46	-0.65	-0.61	-0.58	-0.55	-0.54	-0.86
V											1.00	0.94	0.33	0.99	0.96	0.98	0.97	0.36	0.98	0.84
Cr												1.00	0.24	0.98	0.99	0.94	0.98	0.27	0.99	0.78
Mn													1.00	0.24	0.32	0.47	0.39	0.98	0.28	0.74
Ni														1.00	0.97	0.95	0.98	0.28	0.99	0.78
Cu															1.00	0.97	0.99	0.37	0.99	0.85
Zn																1.00	0.98	0.52	0.97	0.93
Rb																	1.00	0.42	0.99	0.87
Sr																		1.00	0.31	0.79
Zr																			1.00	0.82
B																				1.00

ρευστών, καθώς και το μέγεθος ή η μορφολογία των αρχικών ορυκτών ή οργανισμών. Οι Stamatakis and Magganas (1989) έδειξαν ότι οι τρεις πρώτοι παράγοντες δεν συμμετείχαν ουσιαστικά στη διαγενετική διεργασία. Στην περίπτωση της Αίγινας ο διαγενετικός μετασχηματισμός πρέπει να έλαβε χώρα κυρίως λόγω της υψηλής θερμικής ροής που υπάρχει στην περιοχή από το Πλειόκαινο ως σήμερα. Στο μετασχηματισμό πρέπει επίσης να συνέβαλε και η ιδιαίτερα αυξημένη ενεργότητα του Mg^{2+} στη ρευστή φάση, ενώ κάποιο μικρό ρόλο ίσως έπαιξε και η δομή των συστατικών του αρχικού ιζημάτος. Η θερμοκρασία μετασχηματισμού υπολογίστηκε από σχετική εξίσωση, που δίνει τη θερμοκρασία σε συνάρτηση με τον χρόνο, γύρω στους 51 °C (Stamatakis and Magganas 1989). Η θερμοκρασία αυτή είναι από τις υψηλότερες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

Ο μετασχηματισμός του οπαλίου-Α σε οπάλιο-CT γίνεται στα αρχικά στάδια της διαγενέσεως και συνήθως λαμβάνει χώρα μέσω του μηχανισμού διαλύσεως - επανακαθιζήσεως (Murata and Larson 1975) και σπανιότερα μέσω της διεργασίας μετατροπής σε στερεά κατάσταση (solid-solid inversion process - Mann and Muller 1985). Οι σημαντικές μεταβολές στις περιεκτικότητες των στοιχείων κατά τη διαγένεση των διατομιτικών πετρωμάτων της Αίγινας δείχνουν ότι ο μηχανισμός του μετασχηματισμού ήταν μάλλον αυτός της διαλύσεως - επανακαθιζήσεως παρά αυτός της μετατροπής σε στερεά κατάσταση.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη Πλειοκαινικών πλούσιων σε SiO_2 θαλασσιών ιζημάτων της νήσου Αίγινας έδειξε ότι κατά τη διάρκεια διαγενετικών συνθηκών ο οπάλιος-Α μετασχηματίστηκε μερικώς σε οπάλιο-CT. Έτσι τα αρχικά διατομιτικά πετρώματα σχημάτισαν πορσελανίτες.

Με εξαίρεση την περιεκτικότητα σε Si, οι περιεκτικότητες των υπολοίπων κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων των διατομιτικών πετρωμάτων ελαττώθηκαν κατά τη διάρκεια της διαγενέσεως. Η κατανομή των διαφόρων στοιχείων στα διατομιτικά πετρώματα και στους πορσελανίτες εξαρτάται από την ορυκτολογική ποιοτική και ποσοτική σύστασή τους. Η περιεκτικότητα των πετρωμάτων αυτών σε θόριο είναι εντός του πλαισίου των

περιεκτικότητων που παρουσιάζουν αντίστοιχα πετρώματα που σχηματίστηκαν σε θαλάσσιο περιβάλλον με κανονικές τιμές αλμυρότητας και αλκαλικότητας. Η γραμμική σχέση που παρατηρείται μεταξύ πολλών χημικών στοιχείων οφείλεται στο ότι αυτά αποτελούν συστατικά της ίδιας ορυκτολογικής φάσης. Ιδιαίτερα το θόριο βρίσκεται δεσμευμένο στα διατομιτικά πετρώματα στο κέλυφος των πυριτικών μικροοργανισμών (οπάλιος-Α), ενώ στους πορσελανίτες στο πλέγμα του οπαλίου-CT. Κατά τη διαγένεση ο οπάλιος-CT αντικαθιστά οπάλιο-Α, αλλά και ανθρακικά ορυκτά των διατομιτικών πετρωμάτων.

Τέλος, ο μετασχηματισμός του οπαλίου-Α σε οπάλιο-CT είναι ασυνήθης σε πετρώματα τόσο μικρής γεωλογικής ηλικίας και τα οποία δεν έχουν επιχωθεί σε μεγάλο βάθος. Κατά κύριο λόγο ο μετασχηματισμός αποδίδεται στην υψηλή θερμική ροή που υπάρχει στην περιοχή από το Πλειόκαινο. Έτσι, μπορεί να ειπωθεί ότι η διαγενετική αυτή μετατροπή του οπαλίου-Α σε οπάλιο-CT στους 51 °C αποτελεί μια "απολιθωμένη" ένδειξη της υψηλής θερμικής ροής στην περιοχή από το Πλειόκαινο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- BENDA, L., JONKERS, H.A., MEULENKAMP, J.E. & STEFFENS, P. (1979). Biostratigraphic correlations in the Eastern Mediterranean Neogene. *Newsletter on Stratigraphy*, 8(1), 61-69.
- DAPPLES, E.C. (1979). Silica as an agent in diagenesis. In: Larsen G, Chillingar GV (eds) *Diagenesis in sediments and sedimentary rocks*, Elsevier, Amsterdam, pp 99-142.
- DAVIS, E. (1957). Die jungvulkanischen Gesteine von Aegina, Methana und Poros und deren Stellung in Rahmen der Kykladenprovinz. *Publicationen Stiftung Vulcanistitut Immanuel Friedlaender* 6, pp 74, Zurich.
- FYTIKAS, M. & KOLIOS, N. (1979). Preliminary heat flow map of Greece. I.G.M.E., Athens.
- FURST, M. (1981). Boron in siliceous material as a palaeosalinity indicator. *Geoch. Cosm. Acta*, 45, 1-13.
- HEIN, J.R., SANCETTA, C. & MORGENSEN, L.A. (1983). Petrology and Geochemistry of silicified upper Miocene chalk Costa Rica Rift, DSDP Leg 69. In *Cann JR, Langseth MG, and others. Initial Reports of the DSDP 69. U. S. Gov. Printing Office*, Washington, D.C., pp 395-422.
- HEIN, J.R., VALLIER, T.L. & ALLAN, M.A. (1981). Chert petrology and geochemistry Mid-Pacific Mountains and Hess Rice, Leg 62, DSDP. In: *Thiede J, Vallier TL, and others. Initial Reports of the DSDP 62. U. S. Gov. Printing Office*, Washington, D.C., pp 711-748.
- HENDERSON, J.H., JACKSON, M.L., SYERS, J.K., CLAYTON, R.N. & REX, R.W. (1971). Cristobalite authigenic origin in bentonites. *Clays and Clay minerals*, 19, 229-238.

- IIJIMA, A. & TADA, R. (1981). Silica diagenesis of Neogene diatomaceous and volcanoclastic sediments in northern Japan. *Sedimentology*, 28, 185-200.
- JONES, J.B. & SEGNI, E.R. (1971). The nature of opal nomenclature and constituents phases. *Journal Geological Society of Australia*, 18, 57-68.
- JONGSMA, D. (1974). Heat flow in the Aegean Sea. *Geophysics Journal Royal Astronomical Society*, 37, 337-346.
- KASTNER, M. & SIEVER, R. (1983). Siliceous sediments of the Guayamas basin: the effect of high thermal gradients on diagenesis. *Journal of Geology*, 91, 629-641.
- KEENE, J.B. (1975). Cherts and porcelanites from the North Pacific, DSDP Leg 32. In: *Larson RL, Moberly R, and others. Initial Reports of the DSDP 32. U. S. Gov. Printing Office, Washington, D.C., pp 429-507.*
- ΛΕΙΒΑΔΙΤΗΣ, Γ. (1974). Γεωλογικές και γεωμορφολογικές παρατηρήσεις στη νήσο Αίγινα. *Διδ. διατριβή, Πανεπιστήμιο Αθηνών*, σσ. 64.
- MANN, U. & MULLER, G. (1985). Early diagenesis of biogenic siliceous constituents in silty clays and claystones, Japan Trench. *N. J. Min. Abh.*, 153, 33-57.
- MITSUI, K. & TAGUCHI, K. (1977). Silica mineral diagenesis in Neogene Tertiary shales in the Tempoku district. Hokkaido, Japan. *J. Sed. Petr.*, 47, 158-167.
- MULLER, P., KREUZER, H., LENZ, H. & HARRE, W. (1979). Radiometric dating of two extrusives from a lower Pliocene marine section on Aegina Island, Greece. *Newsletter on Stratigraphy*, 8, 70-78.
- MURATA, K.J. & LARSON, R.R. (1975). Diagenesis of Miocene siliceous shale, Templer Range, California. *Journal Research U. S. Geological Survey*, 3, 553-556.
- PE, G. (1973). Petrology and geochemistry of Aegina, Greece. *Bulletin Volcanologique*, 37, 491-514.
- PORRENGA, H.D. (1969). Boron content of core samples from Alliance-28, Surinam, as indicator of paleosalinity. *Geol. Mijnbouw*, 48, 117 [From: Walker TC (editor) *Geochemistry of Boron, Pennsylvania, 1975*].
- STAMATAKIS, M. & MAGGANAS, A. (1989). Thermally induced silica transformation of Pliocene diatomaceous layers from Aegina Island, Greece. In: *J.R. Hein and J. Obradovic (Eds) Siliceous deposits of the Tethys and Pacific Regions, Springer-Verlag, New York*, p. 141-150.
- STAMATAKIS, M. & SOVATZOGLOU-SKOUNAKI, E. (1988). Boron in diatomaceous materials as a paleoenvironmental indicator. *Chem. Erde*, 48, 305-310.
- STAMATAKIS, M., HEIN, J.R. & MAGGANAS, A. (1989). Geochemistry and diagenesis of Miocene lacustrine siliceous sedimentary and pyroclastic rocks, Mytilinii basin, Samos Island, Greece. *Sedimentary Geology*, 64, 65-78.
- THORNTON & SEYFRIED, (1985). Fluid chemistry in seawater 200-300 °C interaction with a sediment. *Bulletin Geological Society of America*, 10.
- TSOLI - KATAGA, E. (1977). Geochemistry of clay formations from the island of Aegina. *Bulletin of Geological Society of Greece*, 13, 71-96.