

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ–ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ–ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΙΩΑΚΕΙΜ ΙΩΑΚΕΙΜΙΔΗΣ Γεωλόγος, Α.Π.Θ.

Μελέτη διαγενετικών διεργασιών εντός των ταμιευτήρων της πετρελαιοφόρου λεκάνης Πρίνου – Καβάλας



ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών Κλάδος Ειδίκευσης: Ορυκτοί Πόροι και Περιβάλλον

Θεσσαλονίκη 2015

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

Κλάδος Ειδίκευσης: Ορυκτοί Πόροι και Περιβάλλον



ΙΩΑΚΕΙΜ ΙΩΑΚΕΙΜΙΔΗΣ Γεωλόγος Α.Π.Θ.

Μελέτη διαγενετικών διεργασιών εντός των ταμιευτήρων της πετρελαιοφόρου λεκάνης Πρίνου – Καβάλας

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας Τομέας Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας Ημερομηνία προφορικής εξέτασης 22 Ιουλίου 2015

<u>Συμβουλευτική Επιτροπή:</u>

Καντηράνης Νικόλαος, Επίκ. Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Επιβλέπων Γεωργακόπουλος Ανδρέας, Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ. Παπαδοπούλου Λαμπρινή. Επίκ. Καθηγήτρια, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.

© ΙΩΑΚΕΙΜ ΙΩΑΚΕΙΜΙΔΗΣ, 2015

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

iioakimidis@hotmail.com

Citation:

Ιωακειμίδης Ι. 2015. Μελέτη διαγενετικών διεργασιών εντός των ταμιευτήρων της πετρελαιοφόρου λεκάνης Πρίνου – Καβάλας. Διατριβή Ειδίκευσης, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., 1-145 σελ.

Ioakeimidis I. 2015. Study of the diagenetic processes in to the reservoirs of the oil field of Prinos – Kavala basin (Greece). Master Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 1-145 p.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ' ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται στην παρούσα Διατριβή Ειδίκευσης εκφράζουν τη συγγραφέα και η έγκριση της εργασίας αυτής από το Τμήμα Γεωλογίας του Α.Π.Θ. δεν υποδηλώνει ότι εκφράζει τις επίσημες θέσεις του Τμήματος και του Α.Π.Θ.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
1.1 Διαγένεση	6
1.1.1 Διαγένεση ψαμμιτών	10
1.1.2 Διαγένεση πηλόλιθων και αργιλικών ορυκτών	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ	25
3.1 Δειγματοληψία	25
3.2 Χημικές κατεργασίες και κλασματοποίηση	25
3.2.1 Απομάκρυνση ανθρακικών αλάτων	26
3.2.2 Απομάκρυνση οργανικής ύλης και MnO₂	26
3.2.3 Απομάκρυνση οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου	27
3.2.4 Κλασματοποίηση	28
3.3 Ορυκτολογική μελέτη	32
3.4 Χημικές αναλύσεις	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	35
4.1 Χημικές κατεργασίες	35
4.1.1 Συγκολλητικά υλικά	35
4.1.2 Κλασματοποίηση και λιθολογική ταξινόμηση	41
4.2 Ορυκτολογική μελέτη	46
4.2.1 Ολικό δείγμα – Ορυκτολογία αργιλικών ορυκτών	46
4.2.2 Ταξινόμηση ψαμμιτών	59
4.2.3 Ταξινόμηση πηλόλιθων	67
4.3 Χημικές αναλύσεις	72
4.3.1 Κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία	72
4.3.2 Χημική ταξινόμηση	84
4.3.3 Προέλευση – Γεωτεκτονικό περιβάλλον	89
4.3 Διαγένεση και αργιλικά ορυκτά	94
4.4.1 Κρυσταλλικότητα του ιλλίτη	97
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	103
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	111
SUMMARY	113
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	115
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΓΛΩΣΣΑ	120
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	121

Πρόλογος

Η λεκάνη της Καβάλας αποτελεί τη μοναδική περιοχή της Ελλάδας όπου γίνεται εκμετάλλευση και παραγωγή υδρογονανθράκων. Στόχος της παρούσας διατριβής ειδίκευσης είναι η διερεύνηση των διαγενετικών διεργασιών που έχουν λάβει χώρα εντός των ταμιευτήρων της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας, η επίδραση που έχουν στα ορυκτά των εξεταζόμενων δειγμάτων, ο ρόλος των γεωλογικών διεργασιών στη σύσταση των πετρωμάτων της λεκάνης και τέλος, η συσχέτιση που αυτές οι αλλαγές δείχνουν με τη δημιουργία των υδρογονανθράκων. Όλα αυτά ενισχύονται με την μελέτη και ανάλυση των αργιλικών ορυκτών, καθώς και των διαφοροποιήσεών τους, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στα δείγματα που πάρθηκαν από μία παραγωγική γεώτρηση (PA-35) των ταμιευτήρων πετρελαίου σε βάθη από 2.635 έως 2.960 m.

Το εργαστηριακό σκέλος της παρούσας διατριβής ειδίκευσης πραγματοποιήθηκε:

- στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος
 Γεωλογίας, Α.Π.Θ.,
- στο Διατμηματικό Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Α.Π.Θ.,
- στο Εργαστήριο Ελέγχου Ρύπανσης Περιβάλλοντος του Τμήματος Χημείας, Α.Π.Θ.

Ευχαριστώ θερμά τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Ν. Καντηράνη για την ανάθεση και επίβλεψη αυτής της διατριβής ειδίκευσης, αλλά και για την άψογη συνεργασία μας, τη συνεχή παροχή πολύτιμων συμβουλών και κατευθύνσεων, τη συμπαράσταση και τη διακριτική του καθοδήγηση. Επίσης, ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Καθηγητή κ. Α. Γεωργακόπουλο του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. για την εξασφάλιση των γεωλογικών δειγμάτων από την περιοχή μελέτης και την ιδιαίτερη συμβολή και καθοδήγησή του στα θέματα υδρογονανθράκων. Θερμές ευχαριστίες οφείλονται και σε όλα τα μέλη Δ.Ε.Π. του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας για τις γνώσεις που μου προσέφεραν. Ιδιαίτερα στην Επίκουρη Καθηγήτρια κ. Λ. Παπαδοπούλου για τη βοήθειά της κατά την πραγματοποίηση των γεωχημικών αναλύσεων. Στην κ. Κ. Σαμαρά, καθηγήτρια του Τμήματος Χημείας του Α.Π.Θ. του Τομέα Περιβάλλοντος, για τη συμβολή της στις αναλύσεις ιχνοστοιχείων με XRF που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ελέγχου Ρύπανσης Περιβάλλοντος του Τμήματος Χημείας. Τέλος, ευχαριστώ τον Ομότιμο Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. κ. Α. Τσιραμπίδη για τις εύστοχες υποδείξεις και διορθώσεις του.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η λεκάνη Πρίνου – Καβάλας (σχήμα 1.1) βρίσκεται στον κόλπο της πόλης της Καβάλας, καλύπτει μία περιοχή 4 km² και βρίσκεται 8 km βορειοδυτικά της νήσου Θάσου και 18 χιλιόμετρα νότια της ηπειρωτικής βόρειας Ελλάδας.



Σχήμα 1.1. Γεωγραφική τοποθέτηση της λεκάνης Πρίνου – Καβάλας.

Στο κοίτασμα του Πρίνου (Πρίνος-1) ξεκίνησε η πρώτη ερευνητική γεώτρηση στα τέλη του 1973 και από τότε έχουν πραγματοποιηθεί 51 γεωτρήσεις με μέσο βάθος τα 3.000 μέτρα. Σήμερα υπάρχουν στην περιοχή 12 ενεργά παραγωγικά πηγάδια και 2 πηγάδια εισπίεσης.

Η παραγωγή αργού πετρελαίου ξεκίνησε στις αρχές του 1981, με αρχικές εκτιμήσεις τα 8.000 έως 10.000 βαρέλια/μέρα και κορυφώθηκε με περισσότερα από 27.500 βαρέλια/ ημέρα το 1985. Η παραγωγή έχει μειωθεί από τότε, και τον Ιούνιο του 2009, η μέση παραγωγή πετρελαίου έφτανε τα 1.200 βαρέλια/μέρα.

Το πρώτο πηγάδι πλήρωσης, το PA-35, ανοίχθηκε με επιτυχία και ξεκίνησε την παραγωγή το Φεβρουάριο του 2010, με αρχικό ρυθμό 1.000 βαρέλια/μέρα, επιβεβαιώνοντας το δυναμικό μοντέλο της εταιρίας εκμετάλλευσης *Energean oil and gas*. Το φρεάτιο αυτό παράγει ακόμη και σήμερα περίπου 1.000 βαρέλια/μέρα.

5

1.1 Διαγένεση

Η αλληλεπίδραση των κλαστικών ιζηματογενών πετρωμάτων με το περιβάλλον της λεκάνης απόθεσης δε σταματά με την απόθεση των συστατικών τους, αλλά συνεχίζεται και μετά από αυτή, οδηγώντας σύμφωνα με τον *Boggs (2009)* σε σημαντικές φυσικοχημικές αλλαγές των συστατικών αυτών ως αποτέλεσμα της δράσης αυξημένης θερμοκρασίας (έως ~200 °C) και/ή πίεσης (έως ~5 kb) (σχήμα 1.2). Όλες αυτές οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα κλαστικά υλικά εντός μίας συγκεκριμένης λεκάνης απόθεσης από τη στιγμή της απόθεσής τους μέχρι το στάδιο της αγχιμεταμόρφωσης καλείται **διαγένεση** (Tucker, 2001).



Σχήμα 1.2. Διάγραμμα θερμοκρασίας – πίεσης – βάθους. Συσχέτιση διαγένεσης και μεταμόρφωσης σύμφωνα με τη σχέση θερμοκρασίας – πίεσης στο φλοιό της γης. Η γεωθερμική βαθμίδα των 10 °C/km είναι τυπική για κράτονες, ενώ η βαθμίδα 30 °C/km είναι τυπική ρηξιγενών ιζηματογενών λεκανών (Boggs, 2009).

Οι πιο σημαντικές διεργασίες που συμβαίνουν σε ένα κλαστικό ιζηματογενές πέτρωμα κατά τη διάρκεια της διαγένεσης είναι η συνεκτικοποίηση, η ανακρυστάλλωση, η διάλυση, η αντικατάσταση, η αυθιγένεση και η συμπαγοποίηση. Με τον όρο συνεκτικοποίηση περιγράφονται όλες οι φυσικοχημικές αλλαγές που προκύπτουν στα κατώτερα στρώματα των κλαστικών υλικών από τη δράση της πίεσης των υπερκείμενων σχηματισμών. Η πίεση αυτή οδηγεί στην αποβολή του νερού των πόρων και την ελάττωση του πορώδους με

αποτέλεσμα τα κλαστικά υλικά να έρχονται σε επαφή μεταξύ τους. Ορισμένα ορυκτά που περιέχονται στα κλαστικά υλικά μπορεί να είναι ασταθή με αποτέλεσμα κατά τη διάρκεια της διαγένεσης να ανακρυσταλλώνονται ή ακόμη και να διαλυτοποιούνται ή να αντικαθίστανται από άλλα ορυκτά. Τα φαινόμενα αυτά είναι πολύ συνηθισμένα στους ασβεστόλιθους, στους ψαμμίτες και στους εβαπορίτες (Tucker, 2001). Αυθιγένεση είναι η διεργασία σχηματισμού νέων ορυκτών στους κενούς χώρους μεταξύ των κλαστικών υλικών και είναι δυνατόν, εφόσον είναι εκτεταμένη, να οδηγήσει στη συγκόλληση και συμπαγοποίηση των υλικών αυτών και το σχηματισμό των κλαστικών ιζηματογενών πετρωμάτων. Τα ιόντα που συμμετέχουν στο σχηματισμό του συγκολλητικού υλικού προέρχονται από τη διαλυτοποίηση των ασταθών ορυκτών και κυκλοφορούν με το νερό που υπάρχει στους πόρους. Στον πίνακα 1.1 δίνονται οι σημαντικότερες αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της διαγένεσης.

Σχηματιζόμενο ορυκτό	Χημκή αντίδραση	Διαγενετικό στάδιο	Σχετική θερμοκρασία αντίδρασης	Παρατηρήσεις
Καολινίτης	$2KAISi_{3}O_{8} + 2H^{+} + 9H_{2}O \rightarrow$ $AI_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4} + 4(H_{4}SIO_{4}) + 2K^{+}$	Ηωγένεση, Τελογένεση	< ≈ 25 °C	Αποβολή πυριτικού οξέως κο
Καολινίτης	$CaAl_2Si_2O_8 + 2H^+ + H_2O \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4 + Ca^{2+}$	Ηωγένεση, Τελογένεση	< ≈ 25 °C	Αποβολή Ca²
Κ - άστριος	$Al_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4} + 4(H_{4}SiO_{4}) + 2K^{+} \rightarrow 2KAISi_{3}O_{8} + 2H^{+} + 9H_{2}O$	Μεσογένεση	< ≈ 150 °C (?)	Προσθήκη πυριτικού οξέως και Κ⁺, αποβ
Ca - πλαγιόκλαστο	$AI_2Si_2O_5(OH)_4 + Ca^{2+} \rightarrow CaAI_2Si_2O_8 + 2H^+ + H_2O$	Μεσογένεση	≈ 120 – 150 °C	Προσθήκη Ca²⁺, αποβολή H₂C
Μοσχοβίτης	$3AI_2Si_2O_5(OH)_4 + 2K^+ \rightarrow 2KAI_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 2H^+ + H_2O$	Μεσογένεση	≈ 50 – 200+ °C	Προσθήκη Κ⁺, αποβολή Η⁺, Η
Ιλλίτης	Σμεκτίτης + 4.5K ⁺ + 8Al ³⁺ → Ιλλίτης + Na ⁺ + 2Ca ²⁺ +2.5Fe ³⁺ + 2Mg ²⁺ + 3Si ⁴⁺ + 10H ₂ O	Μεσογένεση	≈ 50 – 200+ °C	Επικράτηση σμεκτίτη <≈100 °C, εμφάνισ Σ/Ι ≈ 100 – 200 °C , επικράτηση ιλίτη c αποβολή H₂C
Χλωρίτης	Σμεκτίτης +(Fe ²⁺ , Fe ³⁺) → (Mg,Al,Fe) ₆ [(Si,Al) ₄ O ₁₀] (OH) ₈ + SiO ₂ + Na ⁺ + Ca ²⁺ + H ₂ O (ασταθής)	Μεσογένεση	≈ 50 – 200+ °C	Επικράτηση χλωρίτη σε θ. >20
Να - Σμεκτίτης	Na ₂ KCaAl ₅ Si ₁₁ O ₃₂ + Mg SiO ₃ + H ₂ O + 4H ⁺ + 4HCO ₃ ⁻ \rightarrow Na(Al ₅ Mg)Si ₁₂ O ₃₀ (OH) ₆ + Na ⁺ + Ca ²⁺ + 4HCO ₃ ⁻	Ηωγένεση, Μεσογένεση	<25 – 150 °C	Προσθήκη Mg²⁺, SiO₂, H₂O, ατοβολι

Εημαντικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στους ψαμμίτες και στους σχιστοπηλούς κατά τη διαγένεσή τους (Boggs, 2009).

Γλαυκονίτης	Ιλλίτης +(Fe²+ , Fe³+) → Γλαυκονίτης + Κ⁺ + Al₂O₃ (ασταθής)	Ηωγένεση, Μεσογένεση	< ≈ 50 °C	Προσθήκη Fe²+, Fe³+, αποβολή Κ
Κ - άστριος	KAISi ₃ O ₁₀ (OH) ₂ + 2K ⁺ + 6(H ₄ SiO ₄) → 3KAISi ₃ O ₈ + 12H ₂ O + 2H ⁺	Μεσογένεση	< ≈ 150°C (?)	Προσθήκη πυριτικού οξέως και Κ*, απο
Na - άστριος	Na(Al₅Mg)Si ₁₂ O ₃₀ (OH) ₆ + 4Na ⁺ + 3(H ₄ SiO ₄) \rightarrow 5NaAlSi ₃ O ₈ + 8H ₂ O + 2H ⁺ + Mg ²⁺	Μεσογένεση	< ≈ 150 °C (?)	Προσθήκη πυριτικού οξέως και Κ⁺, απο Mg²⁺
Κ - άστριος	Na(Al ₅ Mg)Si ₁₂ O ₃₀ (OH) ₆ + 5K ⁺ + 3(H ₄ SiO ₄) → 5KAlSi ₃ O ₈ + 8H ₂ O + 2H ⁺ + Mg ²⁺	Μεσογένεση	< ≈ 150 °C	Προσθήκη πυριτικού οξέως και Κ⁺, αποβα Mg²⁺
Ιλλίτης + Χαλαζίας	$AI_2Si_2O_5(OH)_4 + KAISi_3O_8 \rightarrow$ $KAI_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 2SiO_2 + H_2O$	Μεσογένεση	≈ 120 – 150 °C	Αποβολή Η₂Ο
Καολινίτης	$AI_2O_3 + 2SiO_2 + 2H_2O \rightarrow AI_2Si_2O_5(OH)_4$	Ηωγένεση, Τελογένεση	< ≈ 25 °C	Σχηματισμός αυθιγενούς καολινίτη μετα

Άλλοι παράγοντες όπως η μεταβολή της στάθμης της θάλασσας (σε τοπικό και παγκόσμιο επίπεδο) και το κλίμα (ξηρό ή υγρό), μπορεί να επηρεάσουν σημαντικά τη διαγένεση, ιδιαίτερα στα πρώτα στάδια, αμέσως μετά την απόθεση του κλαστικού υλικού. Σε αυτά τα στάδια οι παραπάνω παράγοντες ελέγχουν και ρυθμίζουν τη σύσταση (αλατότητα) και τα χαρακτηριστικά (pH και Eh) του νερού που κυκλοφορεί στους πόρους του ιζήματος, συνθήκες που επηρεάζουν σημαντικά τη μορφή και εξέλιξη της διαγένεσης σε μεταγενέστερα στάδια.

Από τη μελέτη των διαγενετικών διεργασιών μπορούν να προκύψουν σημαντικά συμπεράσματα για τις ιστολογικές, ορυκτολογικές και χημικές μεταβολές που συνέβησαν σε ένα κλαστικό ιζηματογενές πέτρωμα και αντίστροφα. Επιπλέον, μπορεί να διαπιστωθεί η έκταση στην οποία αυτές έχουν επηρεάσει άλλα χαρακτηριστικά του πετρώματος, όπως είναι το πορώδες και η περατότητα, παράμετροι ιδιαίτερα σημαντικές όταν πρόκειται να αξιολογηθεί η ικανότητα ενός σχηματισμού να λειτουργήσει ως ταμιευτήρας νερού, αέριων υδρογονανθράκων ή πετρελαίου (σχήμα 1.3).



Σχήμα 1.3. Συνοπτικό διάγραμμα απεικόνισης της επίδρασης του βάθους στο πορώδες, στη μηχανική συμπίεση, στην πίεση των πόρων, καθώς και στην παρουσία διαφορετικών συγκολλητικών υλών στα κλαστικά ιζηματογενή πετρώματα. Επίσης, παρουσιάζεται η συσχέτιση του βάθους με τη γένεση του πετρελαίου, αλλά και του φυσικού αερίου (Boggs, 2009).

1.1.1 Διαγένεση ψαμμιτών

Σύμφωνα με την κοκκομετρική κλίμακα του Wentworth (1922), οι ψαμμίτες είναι εκείνα τα ιζηματογενή πετρώματα στα οποία επικρατούν οι κλαστικοί κόκκοι με μέγεθος από 2 mm ως 63 μm, ενώ αποτελούν περίπου το ¼ του συνόλου των ιζηματογενών πετρωμάτων της γης (Boggs, 2009). Τα συστατικά τους μπορούν να ταξινομηθούν σε πέντε κατηγορίες: α) τους κόκκους χαλαζία, β) τους κόκκους αστρίων, γ) τα θραύσματα πετρωμάτων, δ) το υλικό πλήρωσης και ε) το συγκολλητικό υλικό. Οι ψαμμίτες προέρχονται από τη διάβρωση του ηπειρωτικού φλοιού της γης και σχηματίζονται κάτω από ένα ευρύ πεδίο αποθετικών συνθηκών και ποικίλων περιβαλλόντων. Χαρακτηριστικά γνωρίσματά τους είναι η τεκτονική τους τοποθέτηση, καθώς και η πηγή προέλευσης των κλαστικών υλικών, δηλαδή τα μητρικά πετρώματα τα οποία αποσαθρώνονται, η μεταφορά και η απόθεση των υλικών αποσάθρωσης. Η αποσάθρωση, μηχανική ή χημική, αλλά και το μέσον μεταφοράς είναι δύο σημαντικοί παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη όσον αφορά το διαφορετικό βαθμό αντοχής των ορυκτών. Οι επιδράσεις αυτές έχουν ως αποτέλεσμα την ταξινόμηση των ψαμμιτών με βάση την ιστολογική τους ωριμότητα και τη στρογγυλότητα των κόκκων.

Οι δύο κύριες κατηγορίες των ψαμμιτών είναι οι *αρενίτες*, που αποτελούνται κυρίως από κλαστικούς κόκκους και περιέχουν λίγο ή καθόλου υλικό πλήρωσης και οι *βάκες* που περιέχουν περισσότερο από 15% υλικό πλήρωσης. Άλλοι πετρογραφικοί τύποι ψαμμιτών είναι οι *χαλαζιακοί αρενίτες*, με ποσοστό χαλαζία >95%, οι *αρκόζες*, τυπικοί αδρόκοκκοι ψαμμίτες με υψηλά ποσοστά αστρίων (>25%), οι *λιθαρενίτες*, με χαρακτηριστικό τη σημαντική παρουσία θραυσμάτων πετρωμάτων (>25%) και οι *γραουβάκες* με χαρακτηριστική την παρουσία σημαντικού ποσοστού λεπτόκοκκου υλικού πλήρωσης (*Tucker, 2001*).

Η γεωτεκτονική τοποθέτηση, καθώς και η περιοχή προέλευσης των αρχικών υλικών είναι από τα κύρια χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τη σύσταση των κλαστικών κόκκων των ψαμμιτών και είναι άμεσα συνδεδεμένα μεταξύ τους. Ο *Dickinson (1985)* συνδέει τους ψαμμίτες με τέσσερεις περιοχές προέλευσης, τους κράτονες, το ανυψωμένο υπόβαθρο, το μαγματικό τόξο και το ανακυκλωμένο ορογενές. Οι κράτονες και τα ανυψωμένα υπόβαθρα αποτελούν τα ηπειρωτικά τεμάχη, τα οποία συνδέονται τεκτονικά με ορογενετικές ζώνες έντονης διάβρωσης. Τα μαγματικά τόξα περιλαμβάνουν τα ηπειρωτικά και νησιωτικά τόξα και σχετίζονται με την υποβύθιση, άρα με περιοχές έντονης ηφαιστειακής δράσης και επομένως στην παρουσία στο κλαστικό υλικό ηφαιστειακών, πλουτωνικών, καθώς και μεταμορφωμένων θραυσμάτων. Τέλος, τα ανακυκλωμένα ορογενή περιλαμβάνουν την ανύψωση και παραμόρφωση των πετρωμάτων, δημιουργώντας τις ορογενετικές ζώνες κυρίως με ιζήματα, αλλά και εμφανίσεις ηφαιστειακών πετρωμάτων και μετα-ιζημάτων.

Τα κύρια διαγενετικά στάδια που λαμβάνουν χώρα στους ψαμμίτες είναι η πρώιμη και η τελική διαγένεση (*Tucker, 2001*). Όσον αφορά την πρώιμη διαγένεση, ξεκινά από την απόθεση των ιζημάτων σε μία λεκάνη μέχρι τις ρηχές θαπτικές διεργασίες, δηλαδή θερμοκρασία 100 °C και βάθος περίπου 1.000 – 2.000 m ανάλογα με τη γεωθερμική βαθμίδα. Τα τρία υποστάδια που περιλαμβάνονται στην πρώιμη διαγένεση είναι η ηωγένεση, η μεσογένεση και η τελογένεση. Η τελική διαγένεση λαμβάνει χώρα σε βαθύτερα σημεία (περίπου στα 4.000 – 5.000 m) μέχρι το στάδιο της αγχιμεταμόρφωσης. Επίσης, τελική διαγένεση πραγματοποιείται και κατά το στάδιο της τεκτονικής ανύψωσης με έντονα χαρακτηριστικά συμπίεσης.

Οι διεργασίες που γίνονται κατά τη θαπτική διαδικασία είναι πρωτίστως η συνεκτικοποίηση και η διαλυτοποίηση των κλαστικών υλικών λόγω πίεσης. Μία σειρά πολλών διεργασιών πραγματοποιείται στη συνέχεια με κυριότερη τη μείωση του πορώδους που οδηγεί στην απομάκρυνση του νερού που κινείται στα διάκενα. Στη συνέχεια πραγματοποιείται διαλυτοποίηση των ασταθών ορυκτών λόγω τριβής των κόκκων και μερική ή ολική αντικατάσταση από νέα ορυκτά. Η διεργασία αυτή ονομάζεται αυθιγένεση και είναι χαρακτηριστικό των ψαμμιτών και των εβαποριτών. Όλα τα παραπάνω συναρτώνται από το αποθετικό περιβάλλον, τα διερχόμενα ρευστά των πόρων, το πάχος των υπερκείμενων ιζημάτων, την πίεση και τη θερμοκρασία, που εξαρτώνται από το βάθος της λεκάνης απόθεσης. Η προέλευση των κόκκων, η σύστασή τους, η κοκκομετρία τους και η στρογγυλότητά τους επηρεάζουν τη συμπαγοποίηση, ενώ το συγκολλητικό υλικό, πυριτικής ή ασβεστιτικής σύστασης, οδηγεί στη δημιουργία του αντίστοιχου ιζηματογενούς πετρώματος.

1.1.2 Διαγένεση πηλόλιθων και αργιλικών ορυκτών

Οι πηλόλιθοι είναι τα πιο διαδομένα ιζηματογενή πετρώματα και αποτελούν τα κλαστικά εκείνα ιζήματα που το μέγεθος των συστατικών τους είναι <63 μm. Είναι κυρίως θαλάσσιας προέλευσης και βρίσκονται σε μεγάλες αποθέσεις σε γεωσύγκλινα και τεκτονικές λεκάνες, καθώς και σε λιμνοθάλασσες, σε υποθαλάσσιες χαράδρες και σε παραποτάμους μεγάλων ποταμών. Χαρακτηρίζονται από την παρουσία λεπτών στρωμάτων διαφορετικής λιθολογικής σύστασης και ποικίλης πυκνότητας, καθώς και από την παρουσία συγκριμάτων. Αποτελούν παγίδες συγκέντρωσης υπόγειου νερού, υγρών και αέριων υδρογονανθράκων, καθώς και άλλων πλούσιων σε μεταλλοφόρα συστατικά διαλυμάτων. Είναι μία σημαντική πρωτογενής πηγή πετρελαίου και φυσικών αερίων. Μαζί με τις αργίλους χρησιμοποιούνται ευρύτατα σήμερα για την παραγωγή ποικίλων προϊόντων όπως απορροφητικών και λευκαντικών υλικών, κεραμικών προϊόντων (π.χ. κεραμίδια, πλίνθοι, αγγεία, πορσελάνες, πυρίμαχα κ.ά.), χρωμάτων κ.λπ.

Γενικά, ταξινομούνται σε *ιλυόλιθους*, οι οποίοι είναι πηλόλιθοι με >66% κλαστικούς κόκκους μεγέθους ιλύος, *αργιλόλιθους*, οι οποίοι είναι πηλόλιθοι με >66% κλαστικούς κόκκους μεγέθους αργίλου και σχιστο*πηλούς*, που είναι αποσκληρυμένοι πηλόλιθοι με εμφανή σχιστότητα. Οι *αργιλίτες*, είναι τα πρώτα μεταμορφωμένα πετρώματα κατά τη σταδιακή μεταμόρφωση των πηλόλιθων προς μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους. Οι *αργιλίτες* έχουν υποστεί χαμηλού βαθμού μεταμόρφωση και η παρουσία τους σηματοδοτεί το τέλος της διαγένεσης και τη μετάβαση από τα ιζηματογενή στα μεταμορφωμένα πετρώματα.

Η κύρια διαγενετική διεργασία που επηρεάζει τους πηλόλιθους είναι η συνεκτικοποίηση, η οποία οδηγεί στην αποβολή του περιεχόμενου νερού και στη σημαντική ελάττωση του πάχους των πηλολιθικών στρωμάτων. Με την απόθεσή τους, οι πηλόλιθοι περιέχουν περίπου 70 – 90% κ.ο. νερό, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 30% κατά τη διάρκεια της συνεκτικοποίησης με την επίδραση της πίεσης των υπερκείμενων στρωμάτων και σε βάθος μέχρι περίπου τα 1.000 m. Το ποσοστό του νερού που απομένει δεν είναι πλέον ελεύθερο νερό, αλλά περιέχεται κυρίως στη δομή των φυλλοπυριτικών -κυρίως αργιλικών- ορυκτών ή/και είναι προσροφημένο στις αργίλους. Τελική αφυδάτωση των πηλόλιθων (με περιεχόμενο νερό κάτω από 5%) απαιτεί μεγαλύτερα βάθη (2 – 4 km) και αυξημένες θερμοκρασίες (περίπου 100 °C) και συνοδεύεται από αλλαγές στη δομή και τη σύσταση των αργιλικών ορυκτών (πίνακας 1.1). Οι σημαντικότερες από αυτές τις αλλαγές είναι η προοδευτική μετατροπή του σμεκτίτη σε ιλλίτη μέσω της μικτής δομής σμεκτίτη/ιλλίτη και η αυθιγένεση καολινίτη. Η αλλαγή αυτή συμβαίνει με τη σταδιακή προσθήκη ιόντων Κ⁺ και την αφαίρεση νερού από τη δομή του σμεκτίτη, εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία και ξεκινά περίπου από τους 70 – 95 °C, δηλαδή σε βάθη μεταξύ 2 – 3 km. Σε μεγαλύτερα βάθη και θερμοκρασίες ο καολινίτης μετατρέπεται σε ιλλίτη και χλωρίτη. Στο τελικό στάδιο της διαγένεσης και περνώντας στη μεταμόρφωση (αγχι-μεταμόρφωση),

12

τα αργιλικά ορυκτά δίνουν τη θέση τους στον πυροφυλλίτη (ορυκτό της ομάδας του τάλκη) ή/και στο λομοντίτη (ζεόλιθος), ενώ ο ιλλίτης και ο χλωρίτης διατηρούνται και στο μεταμορφωμένο πέτρωμα. Στο σχήμα 1.4 φαίνονται συγκεντρωτικά οι αλλαγές που υφίστανται τα κυριότερα αργιλικά ορυκτά κατά τη διάρκεια της διαγένεσης.



Σχήμα 1.4. Μεταβολές των αργιλικών ορυκτών με τις διαγενετικές συνθήκες και τη μεταμόρφωση (Tucker, 2001).

Πολλές φορές το όριο μεταξύ διαγένεσης και μεταμόρφωσης δεν είναι διακριτό και αυτό οφείλεται στη διαφορετικότητα των ορυκτολογικών και ιστολογικών κριτηρίων που χρησιμοποιούνται κατά περίπτωση. Σύμφωνα με τους *Weaver et al. (1984)* η διάκριση των σταδίων της διαγένεσης μπορεί να γίνει με βάση τις αλλαγές που παρατηρούνται σε συγκε-

κριμένες ορυκτές φάσεις, όπως είναι η ποσοστιαία αναλογία του ιλλίτη στην ενδοστρωματωμένη δομή σμεκτίτη/ιλλίτη. Αναλυτικά, διαχώρισαν τα στάδια της διαγένεσης ως εξής:

- ΠΡΩΙΜΗ ΔΙΑΓΕΝΕΣΗ, σε θερμοκρασία μέχρι 140 °C. Από την έναρξη της διαγένεσης \geq μέχρι την εμφάνιση ταξινομημένης ενδοστρωμάτωσης σμεκτίτη/ιλλίτη με περίπου 60% φύλλα ιλλίτη. Επιπλέον αλλαγές που παρατηρούνται σε αυτό το στάδιο είναι η διαλυτοποίηση ασταθών συστατικών και ο σχηματισμός νέων ορυκτών (αυθιγένεση), όπως ο σιδηρούχος χλωρίτης ή χαμοσίτης, ο γλαυκονίτης, οι επαυξήσεις σε κόκκους Κούχων αστρίων και χαλαζία, καθώς και η ανάπτυξη ανθρακικού συγκολλητικού υλικού. Επίσης, χαρακτηριστικός είναι ο σχηματισμός σιδηροπυρίτη στη ζώνη αναγωγής των θειικών που προκαλείται από την επίδραση του Η₂S (προερχόμενο από τη βακτηριακή δραστηριότητα) σε σιδηρούχα ορυκτά, όπως είναι τα οξείδια του σιδήρου, ο χλωρίτης και ο βιοτίτης. Σύμφωνα με τους Burley et al. (1985) η πιο συνηθισμένη σειρά σχη-ματισμού των παραπάνω ορυκτών είναι: σιδηροπυρίτης, χλωρίτης (σε αναγωγικό περιβάλλον), μικτής δομής ιλλίτης/σμεκτίτης (σε οξειδωτικό περιβάλλον), επαυξήσεις σε κόκκους χαλαζία και αστρίων και τελικά ανθρακικό συγκολλητικό υλικό. Σύμφωνα με τον Bjørlykke (1983) σε θαλάσσια κλαστικά ιζήματα που αποθέτονται εντός εβαποριτικών λεκανών, η αυξημένη αλατότητα στο νερό των πόρων οδηγεί στο σχηματισμό θειικών αλάτων, ζεόλιθων και πιθανώς σμεκτιτών σε βάρος των ανθρακικών αλάτων.
- ΜΕΣΗ ΔΙΑΓΕΝΕΣΗ σε θερμοκρασία από 140 °C μέχρι περίπου 200 °C. Εμφάνιση ταξινο-μημένης ενδοστρωμάτωσης σμεκτίτη/ιλλίτη με περίπου 90% φύλλα ιλλίτη (θαπτική διαγένεση). Σε αυτό το στάδιο της διαγένεσης σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και η παρουσία της οργανικής ύλης. Μετά τη βακτηριακή οξείδωση της οργανικής ύλης και αναγωγή των θειικών που λαμβάνει χώρα κατά την πρώιμη διαγένεση, σε αυτό το στάδιο συμβαίνουν ζυμώσεις που παράγουν μεθάνιο, διττανθρακικά ιόντα και ιόντα υδρογόνου (Tissot & Welte, 1984). Κατά τη διάρκεια της θαπτικής διαγένεσης, η οργανική ουσία μεταβάλλεται αρχικά κυρίως από μικροβιακή δραστηριότητα, αλλά στη συνέχεια υποβάλλεται σε πρόσθετες χημικές αλλαγές με διαδικασίες όπως πολυμερισμός, πολύσυμπύκνωση με σχηματισμό χουμικών και φουλβικών οξέων και μετατροπή τους σε αδιάλυτες υψηλού μοριακού βάρους οργανικές ουσίες. Αυτές οι διαδικασίες μετατρέπουν την οργανική ουσία σε ένα ιδιαίτερα σύνθετο γεωπολυμερές που ονομάζεται κηρογόνο (Tissot & Welte, 1984, Clayton, 1994), το οποίο είναι το πρόδρομο

σταδιο σχηματισμού πετρελαίου και φυσικού αερίου σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες ή/και βάθη. Το προϊόντα των αντιδράσεων της οργανικής ύλης επηρεάζουν σημαντικά τη διαλυτότητα τόσο των ανθρακικών, όσο και των αργιλοπυριτικών ορυκτών, γιατί τείνουν να μετατρέπουν σε όξινα τα νερά που κυκλοφορούν στους πόρους του ιζήματος. Έτσι, καθώς αυξάνεται προοδευτικά η θερμοκρασία με το βάθος ενταφιασμού, παρατηρείται διαλυτοποίηση των ανθρακικών ορυκτών (συμπεριλαμβανομένου και των συγκολλητικών ουσιών) και των αστρίων.

ΤΕΛΙΚΗ ΔΙΑΓΕΝΕΣΗ σε θερμοκρασία 250 – 280 °C. Εμφάνιση ταξινομημένης ενδοστρωμάτωσης σμεκτίτη/ιλλίτη με >90% φύλλα ιλλίτη μέχρι την έναρξη της αγχιμεταμόρφωσης.

Σύμφωνα με τους Reynolds & Hower (1970) οι τύποι ενδοστρωμάτωσης ιλλίτη – σμεκτίτη διακρίνονται σε: α) τυχαία ενδοστρωμάτωση ή μη ταξινομημένη, β) ταξινομημένη ενδοστρωμάτωση τύπου I/S ή αλεβαρδιτική, η οποία αποτελείται από ένα φύλλο ιλλίτη και ένα σμεκτίτη που εναλλάσσονται διαδοχικά και γ) ταξινομημένη ενδοστρωμάτωση τύπου I/S/I/I ή υπερπλεγματική και αποτελείται από τρία φύλλα ιλλίτη και ένα σμεκτίτη. Όλα τα ενδοστρωματωμένα ορυκτά I/S με ποσοστό φύλλων σμεκτίτη περισσότερο από 40% είναι τυχαία ενδοστρωματωμένα, ενώ όταν το ποσοστό αυτό κυμαίνεται μεταξύ 10 και 40% η ενδοστρωμάτωση είναι ταξινομημένη. Παρουσία φύλλων σμεκτίτη σε ποσοστό <10% δείχνει ότι η ενδοστρωμάτωση είναι υπερπλεγματική.

Σύμφωνα με τους Foscolos & Kodama (1974) και Hower et al. (1976) τα ενδοστρωματωμένα ορυκτά I/S βρίσκονται σε βάθη μεταξύ 1.000 και 6.000 m, συνήθως σε ιζήματα με πρώιμη διαγένεση, ενώ η απουσία τους, σε συνδυασμό με την παρουσία μόνο ιλλίτη, φανερώνει την ολοκλήρωση της διαγένεσης.

Ο ιλλίτης είναι το σημαντικότερο συστατικό των σύγχρονων πηλών, καθώς και των παλαιότερων πηλολιθικών πετρωμάτων και ένα σημαντικό διαγενετικό και κλαστικό ορυκτό σε ιζηματογενή συστήματα χαμηλής θερμοκρασίας.

Επιπλέον, οι πολυτυπίες του ιλλίτη είναι δείκτης της διαγένεσης ενός κλαστικού ιζηματογενούς πετρώματος και προκύπτουν από τη συσσώρευση των κυψελίδων του με διαφορετικό προσανατολισμό. Οι πιο συνηθισμένες πολυτυπίες ανάλογα με το σύστημα κρυ-στάλλωσης και τη σταθερότητα που αυτές έχουν στις διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, είναι:

15

- i. Πολυτυπία 1M → Σύστημα κρυστάλλωσης: Μονοκλινές
- Πολυτυπία 2M → Σύστημα κρυστάλλωσης: Μονοκλινές
- Πολυτυπία 1Md → Σύστημα κρυστάλλωσης: Μονοκλινές κακώς ταξινομημένο
- iv. Πολυτυπία 3T → Σύστημα κρυστάλλωσης: Τρικλινές

Στη φύση συναντώνται όλες τις πολυτυπίες, δηλαδή η 2M, η 1M, η κακώς ταξινομημένη 1Md και η 3T (Levinson, 1955). Σπανιότερη όλων είναι η πολυτυπία 3T (Horton, 1983), η οποία σύμφωνα με τους Reynolds & Thomson (1993) μπορεί υπό συνθήκες να συγχυστεί με την 1M και θέλει ιδιαίτερη προσοχή στην αναγνώρισή της. Η μελέτη της δομής και των πολυτυπιών του ιλλίτη γίνεται με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ αξιολογώντας συγκεκριμένες κορυφές του ιλλίτη ανάλογα με την πολυτυπία που θέλουμε κάθε φορά να υπολογίσουμε (Grathoff & Moore, 1996).

Η πιο ταξινομημένη δομή είναι η 2M και είναι σταθερή στους 200-300 °C και πιέσεις 1Kb. Η 1Md είναι η λιγότερο ταξινομημένη και πιο ασταθής και εμφανίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι Weaver & Broekstra (1984) και Hunziker et al. (1986) χρησιμοποιούν την παρουσία και την ποσότητα της διαγενετικής μορφής 2M του ιλλίτη ως γεωθερμόμετρο. Ωστόσο, ο περισσότερος 2M ιλλίτης στους αργιλικούς σχιστόλιθους δεν είναι διαγενετικός, αλλά κλαστικός, ενώ οι 1Md και 1M πολυτυπίες είναι συνήθως διαγενετικές (Bailey, 1966). Σύμφωνα με τους Foscolos & Kodama (1974) και Hower et al. (1976) η πολυτυπία 2M του ιλλίτη επικρατεί των 1M και 1Md κατά το τελευταίο στάδιο της διαγένεσης και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 200 °C και πιέσεις μεγαλύτερες από 1 kb.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η λεκάνη Πρίνου – Καβάλας βρίσκεται γεωγραφικά στην Ανατολική Μακεδονία, στην Περιφερειακή Ενότητα Καβάλας, νότια της πόλης της Καβάλας, με εύρος περίπου 25 km μεταξύ των ακρωτηρίων Βρασίδες και Κεραμωτής και 8 Km δυτικά της Θάσου (σχήμα 2.1). Η επιφάνεια της λεκάνης έχει εμβαδόν 4 Km² και βρίσκεται στο νότιο περιθώριο της μάζας της Ροδόπης. Σ' αυτή τη λεκάνη έχουν εντοπιστεί τα κοιτάσματα υδρογονανθράκων σε ένα μέσο βάθος 2.700 m.



Σχήμα 2.1. Γεωλογική τοποθέτηση της λεκάνης Πρίνου – Καβάλας (Pollak, 1979)

Η μάζα της Ροδόπης αποτελεί το βόρειο όριο και το υπόβαθρο του βόρειου Αιγαίου και δέχθηκε έντονες τεκτονικές δράσεις κατά την Αλπική ορογένεση (Άνω Κρητιδικό – Άνω Τριτογενές). Κατά το Παλαιογενές και με την επίδραση της τελευταίας φάσης της Αλπικής ορογένεσης, η μάζα της Ροδόπης δέχτηκε έντονη τεκτονική δραστηριότητα. Με ένα σύστημα μεγάλων ρηγμάτων με διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ και ΒΑ-ΝΔ (ασυνεχείς γραμμές στο σχήμα 2.1) η ευρύτερη περιοχή άρχισε σταδιακά να βυθίζεται από ανατολικά προς τα δυτικά με αποτέλεσμα να σχηματιστούν διαδοχικά οι λεκάνες Ξάνθης-Κομοτηνής, Νέστου-Ανατολικής Θάσου, Πρίνου – Καβάλας και τελευταία η λεκάνη Ορφανού (σχήμα 2.1). Η λεκάνη Πρίνου – Καβάλας άρχισε να σχηματίζεται στο Κάτω Μειόκαινο και σταδιακά πληρωνόταν με κλαστικά υλικά τα οποία προέρχονταν από τις περιφερειακές κατακρημνίσεις που προκαλούσαν τα ρήγματα κυρίως στο βόρειο τμήμα της, αλλά και με φερτά υλικά από τις εκβολές του Νέστου ποταμού που βρίσκεται βορειοανατολικά της λεκάνης. Στο Μέσο – Άνω Μειόκαινο η απόθεση των ιζημάτων συνεχίζεται, ενώ η ανάδυση της ράχης της Νότιας Καβάλας κατά το Άνω Μειόκαινο απομονώνει την λεκάνη Πρίνου – Καβάλας από την ανοιχτή πλέον θάλασσα της λεκάνης του Ορφανού (σχήμα 2.2). Η καταβύθιση της λεκάνης Πρίνου – Καβάλας θα συνεχιστεί και κατά το Πλειόκαινο – Πλειστόκαινο με συνεχείς αποθέσεις ιζημάτων, κυρίως άμμων και αργίλων, προερχόμενων από τον ποταμό Νέστο. Με τη συμβολή της ενεργής τεκτονικής δραστηριότητας αποτέθηκε ένα σύνολο στρωμάτων με συνολικό πάχος μεγαλύτερο από 3.000 m.



Σχήμα 2.2. Γεωλογική τομή ΑΒ (Σχήμα 2.1) της ευρύτερης περιοχής μελέτης (Pollak, 1979).

Η σύγχρονη μορφολογία των τάφρων επηρεάστηκε από την Πλειο – Πλειστοκαινική τεκτονική ενεργοποίηση. Σύμφωνα με τον *Τσιραμπίδη (1983)* σε γεώτρηση στη λεκάνη του Ορφανού διαπιστώθηκε η παρουσία Πλειστοκαινικών ιζημάτων πάχους μεγαλύτερου από 1.200 m, αποδεικνύοντας ότι υπήρχε μετατόπιση προς τα νοτιοδυτικά της ανάπτυξης τάφρων μακριά από τη ζώνη της Ροδόπης, ενώ η παραμόρφωση των Πλειο – Πλειστοκαινικών παράκτιων ιζημάτων δηλώνει διαρκή βύθιση μέχρι το πρόσφατο παρελθόν. Εξαιτίας της κλιμακωτής βύθισης από την Κομοτηνή προς τον Πρίνο και ακόμα

δυτικότερα στο Στρυμόνα ποταμό, το πάχος των ιζημάτων αυξάνει από τα ανατολικά προς τα δυτικά γεγονός που επαληθεύεται από τις ερευνητικές γεωτρήσεις πετρελαίου που έγιναν στην ευρύτερη περιοχή.

Η υδρολογική λεκάνη του Νέστου ποταμού είναι περίπου 6.180 km² από τα οποία περίπου 2.126 km² βρίσκονται στον ελληνικό χώρο (σχήματα 2.3 και 2.4). Οι πηγές του Νέστου βρίσκονται στη ΝΔ Βουλγαρία και ακολουθώντας μία μαιανδρική διαδρομή συνολικού μήκους 234 km εκβάλλει στο Βόρειο Αιγαίο, απέναντι από τη ΒΑ Θάσο, σχηματίζοντας ένα εκτεταμένο δέλτα έκτασης περίπου 350 km² με ελώδεις περιοχές και πυκνή βλάστηση. Σύμφωνα με τον *Τσιραμπίδη (1983)* παρουσιάζει αξιόλογη κλίση 5 m/km, ιδιαίτερα στην ανώτερη κοίτη του, ενώ η μαιανδρική ανάπτυξη περιλαμβάνει πολλά σημεία με βαθιά και απότομα τοιχώματα, ένδειξη έντονης αποσάθρωσης και μεταφοράς κλαστικού υλικού.

Στη λεκάνη απορροής του Νέστου ποταμού συναντώνται κυρίως σχιστόλιθοι, γνεύσιοι, αμφιβολίτες και μάρμαρα Παλαιοζωικής ηλικίας (Vergilov et al., 1963, Kilias & Mountrakis, 1998, Kilias et al., 1999). Επιπλέον, η μάζα της Ροδόπης χαρακτηρίζεται από έντονο μαγματισμό με πετρώματα γρανιτικής έως γαβρικής σύστασης και ηλικίας από Ηώκαινο μέχρι Μειόκαινο (Christofides et al., 1998, 2001, Pe-Piper & Piper, 2002). Τα ηφαιστειακά πετρώματα της Ροδόπης είναι ρυόλιθοι έως βασάλτες και είναι παρόμοιας ηλικίας με τα πλουτωνικά (Pe-Piper & Piper, 2002, Christofides et al., 2004). Επιπρόσθετα, στην ευρύτερη περιοχή της Καβάλας υπάρχουν διάσπαρτες εμφανίσεις μικτών σουλφιδίων, καθώς και εμφανίσεις χρυσού, χαλκού, μαγγανίου και σιδήρου (Παπαστέργιος, 2008). Σύμφωνα με το ΕΛ.ΚΕ.ΘΕ. (2012) οι σχηματισμοί του ελληνικού χώρου της υδρολογικής λεκάνης του Νέστου (2.126,1 km²) καταλαμβάνουν ανά κατηγορία την εξής έκταση:

- Αλλούβια λιμναίες αποθέσεις (Πλειο-Πλειστόκαινο) 122,5 km² ή 5,8% της συνολικής έκτασης.
- *Λιμναίες και χερσαίες αποθέσεις* (Νεογενές-Πλειστόκαινο) 33,1 km² ή 1,6% της συνολικής έκτασης.
- iii. Μολασσικοί σχηματισμοί 9,4 km² ή 0,4% της συνολικής έκτασης.
- iv. Πλουτωνικά και ηφαιστειακά πετρώματα 942,7 km² ή 44,3% της συνολικής έκτασης.
- Νάρμαρα 432,1 km² ή 20,3% της συνολικής έκτασης.
- νi. Οφθαλμογνεύσιοι, γνεύσιοι, σχιστόλιθοι, αμφιβολίτες και μάρμαρα με παρεμβολές
 γνευσίων 586,3 km² ή 27,6% της συνολικής έκτασης.



Σχήμα 2.3. Γεωλογικό σκαρίφημα της υδρολογικής λεκάνης του Νέστου (τροποποιημένο από Τσιραμπίδη, 1983).

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι, τα πυριγενή πετρώματα, τα μάρμαρα και τα λοιπά μεταμορφωμένα πετρώματα αποτελούν συνολικά το 92,2% της συνολικής έκτασης του ελληνικού χώρου της λεκάνης του Νέστου και συνιστούν τα κυρίαρχα μητρικά πετρώματα των οποίων τα υλικά αποσάθρωσης μεταφέρθηκαν από το υδρογραφικό δίκτυο του Νέστου ποταμού και αποτέθηκαν στις εκβολές του μέσα στις τεκτονικές τάφρους Πρίνου – Καβάλας και Νέστου – Ανατολικής Θάσου.



Σχήμα 2.4. Συνοπτικός γεωλογικός χάρτης της υδρολογικής λεκάνης του Νέστου (http://eet.env.duth.gr/NESTOS-GR_GIS.htm#Geology).

Η ιζηματογένεση σε αυτές τις τεκτονικές τάφρους άρχισε ταυτόχρονα με τη δημιουργία τους κατά το Κάτω – Μέσο Μειόκαινο. Οι πρώτες και πιο παχιές ιζηματογενείς απόθέσεις ήταν καθαρά ηπειρωτικής προέλευσης. Ακολούθησε επίκλυση της θάλασσας (Μέσο-Άνω Μειόκαινο), οπότε στην τάφρο αποτέθηκαν θαλάσσια ιζήματα, όπως ασβεστόλιθοι και δολομίτες. Στο ανώτερο Μειόκαινο (Μεσσήνιο) η θάλασσα αποσύρθηκε, όπως έγινε σε πολλές περιθωριακές περιοχές της Μεσογείου (*Hsü, 1972*) και η τάφρος περιορίστηκε από την ανοιχτή θάλασσα, οπότε μετατράπηκε σε λιμνοθάλασσα με σημείο επικοινωνίας το BA άκρο της. Ταυτόχρονα το κλίμα έγινε θερμότερο και ξηρότερο με αποτέλεσμα το σχηματισμό εβαποριτικών ιζημάτων (σχήμα 2.2) μέσα στην τάφρο (κυρίως ανυδρίτης και ορυκτό άλας). Λεπτόκοκκα κλαστικά ιζήματα συνέχιζαν να αποθέτονται ρυθμικά στα βόρεια όρια των τάφρων. Η επίκλυση της θάλασσας κατά το Ανώτερο Πλειόκαινο συντέλεσε στο σχηματισμό μεγάλου πάχους κλαστικών στρωμάτων που επικάθονται ασύμφωνα στους εβαπορίτες.

Τα κλαστικά υλικά πλήρωσης της τάφρου Πρίνου-Καβάλας μπορούν να διαιρεθούν από τα νεότερα στα παλαιότερα στις εξής ενότητες στρωμάτων (Pollak, 1979, Γεωργακόπουλος, 1998, Georgakopoulos, 1992, et al. 1995, Προέδρου, 2001, Proedrou, 1979, et al. 2004, Χιώτης, 1993, Tsirambides et al., 1998).

- Α. Μετα-εβαποριτικά κλαστικά ιζήματα (Πλειο-Πλειστόκαινο). Συνίστανται από φτωχά ταξινομημένη άμμο και άργιλο και φτάνουν σε πάχος στο κέντρο της λεκάνης μέχρι τα 2.700 m. Από τις μελέτες των Doebl (1977) και Bizon (1978) στα ιζήματα των γεωτρήσεων της τάφρου Πρίνου-Καβάλας προέκυψε ότι το περιβάλλον απόθεσης της περιόδου χαρακτηρίζεται λιμνοθαλάσσιο με μεταβαλλόμενη αλμυρότητα.
- Β. Εβαποριτική ακολουθία (Άνω-Μέσο Μειόκαινο). Χαρακτηρίζεται από την απόθεση των εβαποριτών και συνδέεται με την κρίση αλμυρότητας του Μεσσηνίου. Στη λεκάνη παρατηρήθηκαν επτά εβαποριτικοί κύκλοι, με εναλλαγή στρωμάτων πλούσια σε δολομίτη/ασβεστίτη (μικρή ποσότητα), ανυδρίτη και ορυκτό άλας (μεγάλες ποσότητες) με συνολικό πάχος από 550 έως 800 m. Η σημαντικότητα αυτών των ιζημάτων συνίσταται στο γεγονός ότι αποτελούν το πέτρωμα – κάλυμμα (cap rock) για την παγίδευση των υδρογονανθράκων στα κατώτερα στρώματα. Στο νότιο μέρος της λεκάνης η σύσταση των κλαστικών ιζημάτων είναι μάργες, άργιλοι και ψαμμίτες με λεπτές ενστρώσεις ανυδρίτη, καθώς και τουρβιδίτες με πάχος 1 – 2 m. Το περιβάλλον απόθεσης χαρακτηρίζεται ήρεμο με βαθιά νερά, υψηλά ποσοστά αλμυρότητας και τουρβιδιτικά ρεύματα επαναλαμβανόμενα.

Γ. Προ-εβαποριτικά κλαστικά ιζήματα (Κάτω-Μέσο Μειόκαινο). Αποτελούν τους ταμιευτήρες των υδρογονανθράκων και χαρακτηρίζονται από εναλλαγές στρωμάτων ψαμμιτών (με μεγάλο πορώδες και διαπερατότητα) με σχιστοπηλούς. Το βάθος των ταμιευτήρων βρίσκεται συνήθως μεταξύ 2.500 – 3.000 m, ενώ το συνολικό πάχος των ιζημάτων ανέρχεται στα 2.100 m. Τα ιζήματα αυτά έχουν αποτεθεί απευθείας στον μεταμορφικό υπόβαθρο της μάζας της Ροδόπης.

Τα ίδια στρώματα, με μικρότερα όμως πάχη, έχουν εντοπιστεί σε γεωτρήσεις στην τάφρο Νέστου – Ανατολική Θάσου που βρίσκεται ανατολικότερα της τάφρου Πρίνου – Καβάλας (*Τσιραμπίδης, 1983*).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

3.1 Δειγματοληψία

Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής ελήφθησαν συνολικά 15 δείγματα από την ακολουθία ιζημάτων της παραγωγικής γεώτρησης PA-35 του πετρελαιοφόρου κοιτάσματος Πρίνου – Καβάλας. Ειδικότερα, έγινε δειγματοληψία από τα θρύμματα (cuttings) της γεώτρησης σε βάθη από 2.635 έως 2.960 m εντός του ταμιευτήρα (σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1. Αντιπροσωπευτικό δείγμα προς κατεργασία.

3.2 Χημικές κατεργασίες και κλασματοποίηση

Για την πραγματοποίηση της κοκκομετρικής ανάλυσης των εξεταζόμενων δειγμάτων έγινε χρήση κοσκίνων στα αδρόκοκκα κλάσματα (>2 mm), ενώ το <2 mm κλάσμα των δειγμάτων υποβλήθηκε στις απαραίτητες χημικές κατεργασίες για την αποσυσσωμάτωση των συστατικών τους (κατεργασίες κατά *Jackson, 1974*). Ο διαχωρισμός αυτός των συστατικών ενός ιζήματος ή εδάφους είναι απαραίτητος, για να είναι αξιόπιστος ο μηχανικός διαχωρισμός του στα κλάσματα άμμου, ιλύος και αργίλου. Ο διαχωρισμός περιλαμβάνει την απομάκρυνση των διαλυτών ηλεκτρολυτών και των δισθενών εναλλακτικών κατιόντων, καθώς επίσης και την απομάκρυνση των χημικών συγκολλητικών ουσιών, όπως είναι :

- 1. Τα ανθρακικά άλατα του Ca και Mg,
- 2. Η οργανική ύλη,

3. Τα ελεύθερα οξείδια του Fe και Mn και υδροξείδια του Fe.

Για την επίτευξη αυτού του σκοπού χρησιμοποιήθηκαν δύο ρυθμιστικά διαλύματα που είναι:

- Ρυθμιστικό διάλυμα 1Ν οξικού νατρίου (NaOAc) οξικού οξέος (HOAc) με pH 5,0.
- Ρυθμιστικό διάλυμα 0,3Μ κιτρικού νατρίου (Na₃C₆H₅O₇.2H₂O) 1Μ διττανθρακικού νατρίου (NaHCO₃) με pH 7,3.

Αναλυτικά, οι χημικές κατεργασίες που πραγματοποιήθηκαν με στόχο την αποσυσσωμάτωση και διαχωρισμό των συστατικών των υπό μελέτη ιζημάτων έχουν ως εξής:

3.2.1 Απομάκρυνση ανθρακικών αλάτων

Από καθένα από τα εξεταζόμενα θρύμματα ζυγίστηκε ποσότητα περίπου 20 g του <2 mm κλάσματος η οποία τοποθετήθηκε σε φιάλη φυγοκέντρισης των 250 ml. Προστέθηκαν περίπου 100 ml ρυθμιστικού διαλύματος 1N οξικού νατρίου – οξικού οξέος με pH 5,0 και το υλικό ήρθε σε αιώρηση με ανάδευση, χρησιμοποιώντας γυάλινη ράβδο με τρίφτη. Το αιωρούμενο υλικό χωνεύτηκε σε υδρόλουτρο στους 80 °C για 30 λεπτά περίπου με συχνές αναδεύσεις. Ακολούθησαν τρεις φυγοκεντρικές πλύσεις με το ρυθμιστικό διάλυμα.

3.2.2 Απομάκρυνση οργανικής ύλης και MnO₂

Το δείγμα είναι πλέον ελεύθερο ανθρακικών ενώσεων και ελαφρώς όξινο, εξαιτίας της κατεργασίας του με το προηγούμενο ρυθμιστικό διάλυμα (pH 5) το οποίο διευκολύνει σε αυτό το στάδιο την επίδραση του H₂O₂ (perhydrol) στην περιεχόμενη οργανική ύλη.

Η τυχόν παρουσία ανθρακικών ενώσεων, εξαιτίας πλημμελούς αφαίρεσης κατά την προηγούμενη κατεργασία, προξενεί ανάπτυξη ανθρακικών πηκτών (gels) που εμποδίζουν την οξείδωση της οργανικής ύλης του δείγματος από το H₂O₂.

Σε κάθε φιάλη φυγοκέντρισης των 250 ml προσθέτονται περίπου 20 ml απιονισμένου νερού για να αποφευχθεί η ξήρανση του δείγματος και τοποθετούνται σε υδρόλουτρο με θερμοκρασία περίπου 80 °C. Προσθέτονται 5 ml H₂O₂ σε κάθε φιάλη αναδεύοντας συνεχώς. Μερικές φορές η αντίδραση είναι τόσο έντονη που απαιτείται διαρκής ανάδευση για την αποφυγή υπερχείλισης, ιδιαίτερα σε δείγματα πλούσια σε οργανική ύλη. Αν η αντίδραση είναι τόσο έντονη την επιβραδύνουμε με ψύξη της φιάλης σε κρύο νερό, ώστε να αποφύγουμε την υπερχείλιση και επομένως την απώλεια υλικού. Όταν σταματήσει η επίδραση των πρώτων 5 ml H₂O₂ προσθέτουμε άλλα 5 ml H₂O₂ αναδεύοντας συνεχώς. Παρατηρούνται τα ίδια φαινόμενα σε μικρότερο βαθμό και παίρνονται οι ίδιες προφυλάξεις. Συνεχίζουμε με άλλες τέσσερις προσθήκες των 5 ml H₂O₂ (συνολικά 30 ml H₂O₂) με τον ίδιο ρυθμό. Μετά την τελευταία προσθήκη καλύπτουμε τις φιάλες με ύαλους ωρολογίου και τις αφήνουμε στο υδρόλουτρο περίπου για 3 ώρες. Ακολούθως βγάζουμε τις φιάλες, πλένουμε τα τοιχώ-ματά τους με το ρυθμιστικό διάλυμα με pH 5,0, συμπληρώνουμε μέχρι 100 ml ρυθμιστικού διαλύματος και φυγοκεντρούμε. Ακολουθούν μία φυγοκεντρική πλύση με το ίδιο διάλυμα και μία με μεθανόλη. Το σκούρο χρώμα του αρχικού υλικού που οφείλεται στην παρουσία οργανικής ύλης, έχει σχεδόν εξαφανιστεί.

Η χρησιμοποίηση H₂O₂ για την αφαίρεση της οργανικής ύλης επιδρά επίσης στη διάλυση του MnO₂ σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:

 $MnO_2 + H_2O_2 + 2HOAc \rightarrow Mn(OAc)_2 + 2H_2O + O_2$

Το ατομικό οξυγόνο που απελευθερώνεται κατά τη διάσπαση του H_2O_2 ($H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2 O_2$) είναι εκείνο που οξειδώνει την οργανική ύλη. Αν και πολλές φορές το περιεχόμενο σε οργανική ύλη είναι αμελητέο, η κατεργασία με H_2O_2 δεν παραλείπεται, γιατί έχει ευνοϊκή επίδραση στο διαμερισμό των τυχόν κολλοειδών συστατικών του δείγματος.

3.2.3 Απομάκρυνση οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου

Η απομάκρυνση των άμορφων χιτώνων και κρυστάλλων των οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου (ιδίως του αιματίτη και του γκαιτίτη), βοηθάει στο διαμερισμό των πυριτικών ορυκτών του δείγματος.

Η μέθοδος που περιγράφεται χρησιμοποιεί διθειονικό νάτριο (Na₂S₂O₄) για την αναγωγή, διττανθρακικό νάτριο (NaHCO₃) ως ρυθμιστικό διάλυμα και κιτρικό νάτριο (Na₃C₆H₅O₇.2H₂O) ως παράγοντα συμπλοκοποίησης του Fe²⁺ και Fe³⁺.

Μετά την τελευταία πλύση με μεθανόλη στην προηγούμενη κατεργασία, προσθέτουμε περίπου 15 ml κορεσμένου διαλύματος NaCl σε κάθε φιάλη, συμπληρώνουμε με 150 ml περίπου απιονισμένου H₂O, αναδεύουμε, φυγοκεντρούμε και αποχύνουμε. Μετά προσθέτουμε σε κάθε φιάλη περίπου 100 ml του ρυθμιστικού διαλύματος με pH= 7,3, αναδεύουμε και τοποθετούμε στο υδρόλουτρο. Όταν η θερμοκρασία φτάσει στους 75 – 80 °C (όχι μεγαλύτερη γιατί σχηματίζεται FeS₂), προσθέτουμε περίπου 4 g διθειονικού νατρίου. Αναδεύουμε γρήγορα και αφήνουμε στο υδρόλουτρο για 15 λεπτά περίπου. Βγάζουμε, φυγοκεντρούμε και αποχύνουμε. Ακολουθούν μία ακόμη φυγοκεντρική πλύση με 50 ml περίπου του ίδιου ρυθμιστικού διαλύματος, μία με απιονισμένο νερό (2.500 στροφές/λεπτό για 15 λεπτά) και μία με μεθανόλη. Μετά προσθέτουμε απιονισμένο νερό, αναδεύουμε καλά σε δονητή υπερήχων και προχωρούμε στην κλασματοποίηση των κόκκων του δείγματος.

Μετά από κάθε κατεργασία τα δείγματα αφήνονταν να ξηραθούν μέχρι σταθερού βάρος σε φούρνο με θερμοκρασία 80 °C προκειμένου να υπολογιστεί από τη διαφορά βάρους η ποσοστιαία αναλογία των συγκολλητικών ουσιών.

3.2.4 Κλασματοποίηση

Η κλασματοποίηση των δειγμάτων σε λιθολογικά κλάσματα άμμου, ιλύος και αργίλου βασίζεται στην ταχύτητα καθίζησης των κόκκων, από αιώρηση σε απιονισμένο νερό, σύμφωνα με το νόμο του Stokes.

Παρόλο που οι κόκκοι των ορυκτών μπορεί να έχουν διάφορα σχήματα (σφαιρικά, φυλλώδη, επιμήκη κ.ά.), διεθνώς παραδεχόμαστε την ισοδύναμη σφαιρική διάμετρο των κόκκων για διαμέτρους <20 μm, γεγονός που σημαίνει ότι αυτά τα θεωρητικά σφαιρικά σωματίδια έχουν τις ίδιες ταχύτητες καθίζησης με τα πραγματικά ακολουθώντας το νόμο του Stokes. Για μέγεθος σωματιδίων >20 μm, η ισοδύναμη σφαιρική διάμετρος αναφέρεται στο μέγεθος των οπών (βροχίδες) του κόσκινου που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό αυτών των σωματιδίων.

Kατά τον Stokes, η ταχύτητα καθίζησης U (cm/sec) ενός σωματιδίου πυκνότητας ρ_s (g/cm³) και διαμέτρου d (cm) μέσα σε ένα υγρό πυκνότητας ρ (g/cm³) και ιξώδους η (poises) (όπου poise = g sec⁻¹ cm⁻¹), είναι:

$$U = \frac{(\rho_{\rm S} - \rho) \times g \times d^2}{18 \times \eta}$$

όπου g είναι η επιτάχυνση της βαρύτητας (cm sec⁻²).

Επειδή οι πυκνότητες των σωματιδίων ποικίλλουν από ορυκτό σε ορυκτό, χρησιμοποιούμε μία μέση πυκνότητα για κάθε συγκεκριμένο κλάσμα. Έτσι, για κλάσματα ιζημάτων με διαμέτρους κόκκων >2 μm η πυκνότητα λαμβάνεται ίση με 2,65 g/cm³, ενώ για διαμέτρους κόκκων < 2 μm λαμβάνεται ίση με 2,50 g/cm³.

Τα κλάσματα που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη μελέτη μαζί με τους

αναγκαίους χρόνους απόληψής τους (σε θερμοκρασία νερού περίπου 20 °C), παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1. Το κλάσμα της άμμου πάρθηκε με ελεύθερη πτώση των κόκκων, εξαιτίας της επιτάχυνσης της βαρύτητας, σε αιώρημα απιονισμένου νερού. Ο διαχωρισμός της ιλύος από την άργιλο πραγματοποιήθηκε με φυγοκεντρική επιτάχυνση με συνθήκες 1000 rpm για 3 λεπτά σε φυγόκεντρο τύπου Rotanda 460 (Vettich, Germany) που διαθέτει ο Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ. (σχήμα 3.2).

Πίνακας 3.1. Κοκκομετρικά μεγέθη και χρόνοι απόληψής τους.

Κλάσμα	Διάμετρος Κόκκων (μm)	Χρόνος απόληψης
Άμμος	>63	Πτώση σε στήλη νερού 4 cm: 12 sec
Ιλύς	63 – 2	Ότι καθιζάνει στις 1.000 rpm για 3'
Άργιλος	<2	Ότι αιωρείται στις 1.000 rpm για 3'

Πριν από κάθε ελεύθερη πτώση ή φυγοκέντριση γίνεται έντονη ανάδευση σε δονητή υπερήχων για την πλήρη αιώρηση – αποσυσσωμάτωση του υλικού. Για κάθε κλάσμα επαναλήφθηκε τρεις φορές ο τρόπος απόληψής του (καθίζηση ή φυγοκέντριση) πάντα μετά από ανάδευση με το δονητή υπερήχων και αποταμίευση του υπερκείμενου αιωρήματος που περιέχει το λεπτομερέστερο κλάσμα. Η εκτίμηση του βαθμού διαύγειας του υπερκείμενου υγρού για ολοκλήρωση της απόληψης ενός συγκεκριμένου κλάσματος είναι υποκειμενική. Επίσης, ο χρόνος χρήσης του δονητή υπερήχων δεν πρέπει να είναι μεγάλος (περίπου 1 λεπτό) για να αποφεύγονται φαινόμενα θρόμβωσης και καθίζησης συσσωματωμάτων λεπτομερών κόκκων, εξαιτίας της υπερθέρμανσης του αιωρήματος (*Τσιραμπίδης, 2008*).



Σχήμα 3.2. Φυγόκεντρος τύπου Rotanda 460 (Vettich, Germany).

Τέλος, όλα τα κλάσματα τοποθετήθηκαν σε φούρνο με θερμοκρασία 80 °C, στέγνωσαν, ζυγίστηκαν, προσδιορίστηκε η εκατοστιαία αναλογία κατά βάρος κάθε κλάσματος, καθώς και το συνολικό περιεχόμενο των συγκολλητικών ουσιών (ανθρακικά άλατα, οργανική ύλη και οξείδια/υδροξείδια του σιδήρου) του κάθε δείγματος.



Σχήμα 3.3. Νομόγραμμα χρόνου καθίζησης κόκκων με επιτάχυνση της βαρύτητας

(Tanner & Jackson, 1947)

Στο σχήμα 3.3 απεικονίζεται ο χρόνος καθίζησης των κόκκων σε ελεύθερη πτώση με επιτάχυνση της βαρύτητας σε διάφορες θερμοκρασίες, ενώ στο σχήμα 3.4 απεικονίζεται ο χρόνος καθίζησης των κόκκων με φυγοκεντρική επιτάχυνση (*Tanner & Jackson, 1947*).



Σχήμα 3.4. Νομόγραμμα χρόνου καθίζησης κόκκων με φυγοκεντρική επιτάχυνση

(Tanner & Jackson, 1947). Μέγεϑος κόκκων = 0,2 – 5,0 μm Θερμοκρασία = 20 °C Ειδικό βάρος κόκκων = 2,5

3.3 Ορυκτολογική μελέτη

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης τόσο στο ολικό δείγμα, όσο και στα κλάσματα που προέκυψαν [2 mm – 63 μm (άμμος), 63 – 2 μm (ιλύς) και <2 μm (άργιλος)] κατά την κοκκομετρική ανάλυση, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-Χ (XRPD). Συγκεκριμένα, έγινε κονιοποίηση αντιπροσωπευτικού δείγματος σε αχάτινο γουδί για την προετοιμασία παρασκευασμάτων κόνεως με τυχαίο προσανατολισμό. Επιπροσθέτως, για το κλάσμα της αργίλου (<2 μm), προετοιμάστηκαν παράλληλα προσανατολισμένα, εμποτισμένα σε αιθυλενογλυκόλη, καθώς και πυρωμένα στους 550 °C παρασκευάσματα, για την ακριβή αναγνώριση των αργιλικών ορυκτών στο κλάσμα αυτό. Τα αργιλικά ορυκτά είναι ιδιαίτερα σημαντικά συστατικά των κλαστικών ιζηματογενών πετρωμάτων, γιατί αντικατοπτρίζουν τη γεωλογία της λεκάνης απορροής, περιγράφουν το παλαιοκλίμα της περιοχής μελέτης και φανερώνουν τις διεργασίες αποσάθρωσης που έλαβαν χώρα.

Η ορυκτολογική ανάλυση έγινε με χρήση περιθλασίμετρου τύπου Philips PW 1710 με ακτινοβολία χαλκού μήκους κύματος CuK_α= 1,54184 Å, φίλτρο Ni= 0,0170 mm και βήμα σάρωσης 1°/min. Το εύρος σάρωσης ήταν από 3-63° σε όλα τα παρασκευάσματα τυχαίου προσανατολισμού, 3 – 33° στα παράλληλα προσανατολισμένα και στα εμποτισμένα σε αιθυλενογλυκόλη παρασκευάσματα και 3 – 23° στα πυρωμένα παρασκευάσματα. Όλες οι κατεργασίες και προετοιμασίες των παρασκευασμάτων και οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τον εξοπλισμό και τις υποδομές του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ.

3.4 Χημικές αναλύσεις

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος XRF για την εύρεση της χημικής σύστασης των κύριων στοιχείων (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, MnO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, SO₃) σε δείγματα ολικού πετρώματος. Για το σκοπό αυτό τα εξεταζόμενα δείγματα κονιοποιήθηκαν σε μορφή αναφούς σκόνης και κατασκευάστηκαν υαλοποιημένα δισκία με αναλογία δείγματος/υλικό τήξης = 1/8 σε θερμοκρασία T= 1.200 °C. Ως υλικό τήξης χρησιμοποιήθηκε μίγμα μεταβορικού λιθίου (LiBO₂) 66% και τετραβορικού λιθίου (Li₂B₄O₇) 34%. Η υαλοποίηση έγινε σε συσκευή τήξης τύπου Vulcan (FLUXANA, Deutschland).

Η ανάλυση έγινε σε φασματόμετρο τύπου S4-Pioneer (Bruker-AMS, Deutschland) του Διατμηματικού Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Α.Π.Θ. Το φασματόμετρο χρησιμοποιεί λυχνία Rh, σύστημα 5 κρυστάλλων: LIF200, LIF220, LIF420, XS-55 και PET και δύο ανιχνευτές: έναν ανιχνευτή ροής αερίου (gas-flow counter) και έναν ανιχνευτή σπινθήρων. Ο ανιχνευτής αερίου χρησιμοποιεί αέριο P10 που είναι μίγμα αερίων (90% αργό και 10% μεθάνιο). Τα κύρια στοιχεία αναλύθηκαν σε συνθήκες λειτουργίας 60 kV και 45 mA. Για τη βαθμονόμηση του φασματόμετρου χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω πρότυπα: GSN (γρανίτης), MAN (γρανίτης), JG-2 (γρανίτης), RGM-1 (ρυόλιθος), JR-1 (ρυόλιθος), JG-3 (γρανοδιορίτης), ACE (γρανίτης), G2 (γρανίτης). Το όριο ανίχνευσης για κάθε κύριο στοιχείο ήταν 0,01%.

Η ανάλυση συγκεκριμένων ιχνοστοιχείων (Ag, As, Ba, Bi, Br, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, Hf, Hg, I, In, La, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr) για τα εξεταζόμενα δείγματα έγινε με τη μέθοδο XRF σε φασματόμετρο τύπου XRF SPECTRO XEPOS (SPECTRO AI, GmbH) του Εργαστηρίου Ελέγχου Ρύπανσης Περιβάλλοντος του Τμήματος Χημείας του Α.Π.Θ. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε πεπιεσμένα δισκία κατασκευασμένα από κάθε δείγμα πετρώματος. Το μηχάνημα χρησιμοποιεί τη μέθοδο βαθμονόμησης TURBOQUANT που είναι σε θέση να αναλύσει τα ιχνοστοιχεία στόχου σε εντελώς άγνωστα δείγματα με ικανοποιητική ακρίβεια. Η εξομάλυνση και διόρθωση των σφαλμάτων επιτυγχάνεται με ένα εξειδικευμένο πρόγραμμα λογισμικού (SPECTRO X-LABPRO). Αναλύσεις τριπλού δείγματος έγιναν για όλα τα δείγματα, προκειμένου να εξασφαλιστεί η ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Επιπλέον, τα πρότυπα MESS-1 και BCSS-1 (geostandards) χρησιμοποιήθηκαν για τη βελτιστοποίηση των δεδομένων. Τα όρια ανίχνευσης των επιμέρους ιχνοστοιχείων κυμάνθηκαν μεταξύ 0,8 και 22 ppm ανάλογα με το εύρος τιμών που μετρήθηκαν.
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Χημικές κατεργασίες

Τα αποτελέσματα των χημικών κατεργασιών (κατά Jackson, 1974) για την απομάκρυνση διαδοχικά των ανθρακικών, οργανικών και σιδηρούχων συγκολλητικών υλικών στα εξεταζόμενα δείγματα δίνονται στον πίνακα 4.1, ενώ η κατά βάθος διακύμανση των συγκολλητικών ουσιών παρουσιάζεται στα σχήματα 4.1, 4.2 και 4.3.

Δείγμα	Βάθος (m)	Ανθρακικά άλατα	Οργανική ύλη και MnO2	Οξείδια και υδροξείδια του Fe	Σύνολο
11	2.635-2.640	14,3	4,5	3,1	21,9
12	2.648-2.653	11,0	3,7	2,1	16,8
13	2.670-2.675	5,1	1,1	0,7	6,9
14	2.691-2.695	6,7	1,9	1,1	9,7
15	2.710-2.720	10,1	2,1	1,7	13,9
16	2.755-2.760	10,1	3,9	3,4	17,3
17	2.770-2.777	9,6	3,2	2,7	15,5
18	2.797-2.803	5,7	1,7	1,0	8,4
19	2.810-2.820	5,3	1,8	1,5	8,5
110	2.830-2.840	3,4	1,2	0,8	5,5
111	2.850-2.855	3,6	1,3	0,9	5,8
112	2.860-2.870	4,9	1,4	1,1	7,4
113	2.910-2.920	7,6	2,0	0,8	10,4
114	2.930-2.940	7,2	2,2	1,0	10,3
115	2.948-2.960	13,9	4,2	2,2	20,3

Πίνακας 4.1. Συγκολλητικά υλικά (% κ.β.) των εξεταζόμενων δειγμάτων μετά τις κατεργασίες κατά Jackson (1947).

4.1.1 Συγκολλητικά υλικά

Η συμπαγοποίηση και συγκόλληση των κλαστικών ιζημάτων προκαλείται από τη δράση συγκολλητικού υλικού και ξεκινά από την πρώιμη διαγένεση κατά τη ρηχή θαπτική

διεργασία και συνεχίζεται και στα επόμενα στάδια της διαγένεσης (μέση και τελική), κάτω από ορισμένες συνθήκες. Χαρακτηριστικό της συμπαγοποίησης είναι ο σχηματισμός αυθιγενών αργιλικών ορυκτών και επαυξήσεων στους Κ-αστρίους και το χαλαζία που συνήθως περιβάλλονται από ανθρακικό συγκολλητικό υλικό. Η μείωση του πορώδους, διαμέσου της συμπίεσης των ιζημάτων, καθώς και η απόθεση του συγκολλητικού υλικού περιορίζουν την κίνηση των ρευστών, ιδιαίτερα στους ψαμμίτες. Αυτό έχει εξαιρετική σημασία για τους Γεωλόγους Πετρελαίων, καθώς η επίδραση της συμπαγοποίησης στους ψαμμίτες και η μείωση του πορώδους που αυτή προκαλεί, επιδρά αρνητικά στους ταμιευτήρες πετρελαίου. Επιπλέον, σημαντικό ρόλο παίζει και το βάθος ταφής των ιζημάτων, καθώς μπορεί να μειωθεί δραστικά το πορώδες εξαιτίας της συγκόλλησης και συμπίεσης σε βάθη μέχρι και τα 5 km. Όσον αφορά τα ορυκτά που εμφανίζονται στα συγκολλητικά υλικά μπορεί να είναι χαλαζίας, οπάλιος, χαλκηδόνιος, αλβίτης, Κ-άστριοι, ασβεστίτης, αραγωνίτης, δολομίτης, σιδηρίτης, ανκερίτης, αιματίτη, γκαιτίτης (λειμωνίτης), σιδηροπυρίτης, γύψος, ανυδρίτης, βαρύτης, χλωρίτης και άλλα αργιλικά ορυκτά, ζεόλιθος, τουρμαλίνης, και ζιρκόνιο. Από όλα τα παραπάνω, τα συνηθέστερα συγκολλητικά υλικά είναι τα πυριτικά, τα ανθρακικά και τα αργιλικά (Boggs 2009).

A

0.5

0,0

2600

2650

2700

2750

2800

2850

2900

2950

3000

Βάθος (m)

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 4.1, το σύνολο των συγκολλητικών ουσιών κυμαίνεται μεταξύ 5,5% κ.β. (δείγμα **I10**) και 21,9% κ.β. (δείγμα **I1**). Συγκεκριμένα, τα ανθρακικά άλατα κυμαίνονται μεταξύ 3,4% κ.β. (δείγμα **I10**) και 14,3% κ.β. (δείγμα **I1**). Η οργανική ύλη και το MnO₂ κυμαίνονται μεταξύ 1,1% κ.β. (δείγμα **I3**) και 4,5% κ.β. (δείγμα **I1**), ενώ τα οξείδια και υδροξείδια Fe κυμαίνονται μεταξύ 0,7% κ.β. (δείγμα **I3**) και 3,4% κ.β. (δείγμα **I6**).

Στο σχήμα 4.1 δίνεται η κατά βάθος κατανομή των ανθρακικών συγκολλητικών ουσιών. Από την αξιολόγηση της κατακόρυφης κατανομής των ανθρακικών συγκολλητικών ουσιών παρατηρούνται τρεις περιοχές με μέγιστες τιμές και αντίστοιχα δύο περιοχές με ελάχιστες τιμές. Συγκεκριμένα οι μέγιστες τιμές παρατηρούνται σε βάθη από 2.635 – 2.653 m (δείγματα **Ι1**, 14,3% κ.β. και **Ι2**, 11% κ.β.), από 2.710 – 2.777 m (δείγματα **Ι5**, 10,1% κ.β., **Ι6**, 10,1% κ.β. και **Ι7**, 9,6% κ.β.) και κάτω από τα 2.948 m (δείγμα **Ι15**, 13,9% κ.β.). Αντίστοιχα οι περιοχές με τις ελάχιστες τιμές παρατηρούνται σε βάθη από 2.670 – 2.695 (δείγματα **Ι3** με 5,1% κ.β. και **Ι4** με 6,7% κ.β.) και από 2.797 – 2.940 m (δείγματα **Ι8** με 5,7% κ.β., **Ι9** με 5,3% κ.β., **Ι10**, με 3,4% κ.β., **Ι11**, με 3,6% κ.β., **Ι12**, με 4,9% κ.β., **Ι13**, με 7,6% κ.β. και **Ι14**, με 7,2% κ.β.).



Συσχἑτιση συγκολλητικών ανθρακικών Σχήμα 4.2. Συσχέτιση συγκολλητικής οργανικής Σχήμα 4.3. Συσχέτιση συγκολλητικών οξ «.6.) με το βάθος (m). ύλης και MnO₂(% κ.6.) με το βάθος (m). υδροξειδίων Fe (% κ.6.) με το βάθος (m).

Ο ασβεστίτης και τα άλλα ανθρακικά ορυκτά (δολομίτης, ανκερίτης, σιδηρίτης) και ιόντα είναι τα πιο συνήθη συγκολλητικά υλικά στους ψαμμίτες (*Tucker, 2001*). Σε θαλάσσιους ψαμμίτες, το ανθρακικό ασβέστιο μπορεί να προέρχεται από τη διαλυτοποίηση ανθρακικών σκελετικών κόκκων (*Morad, 1998 a&b*). Για το σχηματισμό δολομιτικού συγκολλητικού υλικού απαιτείται μία πηγή μαγνησίου, ενώ για την ανάπτυξη ανκερίτη [CaFe(CO₃)₂] και σιδηρίτη (FeCO₃) είναι απαραίτητη η παρουσία σιδήρου. Επομένως, το ασβέστιο, το μαγνήσιο και ο σίδηρος είναι σημαντικοί παράγοντες της συμπαγοποίησης και κατ' επέκταση της διαγένεσης των ιζημάτων, σε καμία περίπτωση όμως δεν επαρκούν οι ποσότητες των παραπάνω στοιχείων που υπάρχουν στο νερό των πόρων ή το θαλασσινό νερό. Είναι αναγκαία και η συμμετοχή των ασταθών κλαστικών υλικών, καθώς και η διαλυτοποίηση ασβεστόλιθων ή δολομιτών από τη γύρω περιοχή τροφοδοσίας της λεκάνης. Τέλος, επιπλέον ποσότητες αυτών των στοιχείων μπορούν να προκύψουν από τις αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της διαγένεσης (πίνακας 1.1) όπως η μετατροπή του σμεκτίτη σε ιλλίτη, η διαλυτοποίηση των ασβεστούχων αστρίων και των σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών (*Boggs, 2009*).

Στο σχήμα 4.2 δίνεται η κατά βάθος κατανομή της οργανικής συγκολλητικής ύλης. Από την αξιολόγηση της κατακόρυφης κατανομής της οργανικής συγκολλητικής ύλης παρατηρούνται τρεις περιοχές με μέγιστες τιμές και αντίστοιχα δύο περιοχές με ελάχιστες τιμές σε πλήρη αντιστοιχία με τα ανθρακικά συγκολλητικά υλικά. Συγκεκριμένα, οι μέγιστες τιμές παρατηρούνται σε βάθη από 2.635 – 2.653 m (δείγματα **Ι1**, 4,5% κ.β. και **Ι2**, 3,7% κ.β.), από 2.755 – 2.777 m (δείγματα **Ι6**, 3,9% κ.β. και **Ι7**, 3,2% κ.β.) και κάτω από τα 2.948 m (δείγμα **Ι15**, 4,2% κ.β.). Αντίστοιχα οι περιοχές με τις ελάχιστες τιμές παρατηρούνται σε βάθη από 2.670 – 2.695 m (δείγματα **Ι3** με 1,1% κ.β., **Ι4** με 1,9% κ.β. και **Ι5** με 2,1% κ.β.) και από 2.797 – 2.940 m (δείγματα **Ι8** με 1,7% κ.β., **Ι9** με 1,8% κ.β., **Ι10**, με 1,2% κ.β., **Ι11**, με 1,3% κ.β., **Ι12**, με 1,4% κ.β., **Ι13**, με 2% κ.β. και **Ι14**, με 2,2% κ.β.)

Σύμφωνα με τον Boggs (2009) το περισσότερο από το οργανικό υλικό στα κλαστικά ιζηματογενή πετρώματα και ιδιαίτερα στους πηλόλιθους είναι λεπτομερής σαπροπηλός (λεπτομερές οργανικό υλικό που αποτίθεται σε λιμναία, λιμνοθαλάσσια και θαλάσσια περιβάλλοντα με ιδιαίτερα χαμηλά επίπεδα οξυγόνου που οδηγούν σε αναερόβιες και αναγωγικές συνθήκες οι οποίες αναστέλλουν την οξείδωση και τη βακτηριδιακή αποικοδόμηση της οργανικής ύλης. Αυτός ο σαπροπηλός αποτελείται κυρίως από τα υπολείμματα φυτοπλαγκτόν, ζωοπλαγκτόν, σπόρων, γύρης και υπολειμματικά τεμάχη ανώτερων φυτών σε σήψη. Κατά τη διάρκεια του ενταφιασμού και της διαγένεσης το οργανικό υλικό υπόκειται σε μία σειρά σημαντικών αλλαγών από τη συνδυασμένη δράση βιοχημικών και χημικών παραγόντων. Αυτές οι διαγενετικές διεργασίες καταστρέφουν το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού υλικού και μετατρέπουν το υπόλοιπο σ' ένα αδιάλυτο σύνολο που ονομάζεται κηρογόνο. Το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού υλικού στους αργιλικούς σχιστόλιθους και πηλόλιθους είναι κηρογόνο. Τα περισσότερα ιζηματογενή πετρώματα που αποθέτονται σε υδάτινο περιβάλλον περιέχουν κάποιες ποσότητες οργανικού υλικού. Σύμφωνα με τους *Tissot & Welte (1984)* η μέση συγκέντρωση οργανικού άνθρακα στους αργιλικούς σχιστόλιθους και πηλόλιθους κυμαίνεται μεταξύ 1,0 και 2,2%. Κάποιοι μαύροι αργιλικοί σχιστόλιθοι περιέχουν σημαντικά υψηλότερες τιμές που φτάνουν το 10% ή ακόμη περισσότερο, ενώ οι πετρελαιοφόροι αργιλικοί σχιστόλιθοι μπορούν να περιέχουν 25% ή και περισσότερο οργανικό υλικό. Η αφθονία του οργανικού υλικού σ' ένα ιζηματογενές πέτρωμα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι το μέγεθος των κλαστικών κόκκων, το αποθετικό περιβάλλον, η ορυκτολογική σύσταση του ιζήματος κ.α.

Στο σχήμα 4.3 δίνεται η κατά βάθος κατανομή των συγκολλητικών οξειδίων και υδροξειδίων του Fe. Από την αξιολόγηση της κατακόρυφης κατανομής τους παρατηρούνται τρεις περιοχές με μέγιστες τιμές και αντίστοιχα δύο περιοχές με ελάχιστες τιμές σε πλήρη αντιστοιχία με τα ανθρακικά άλατα και την οργανική ύλη. Συγκεκριμένα, οι μέγιστες τιμές παρατηρούνται σε βάθη από 2.635 – 2.653 m (δείγματα **I1**, 3,1% κ.β. και **I2**, 2,1% κ.β.), από 2.755 – 2.777 m (δείγματα **I6**, 3,4% κ.β. και **I7**, 2,7% κ.β.) και κάτω από τα 2.948 m (δείγμα **I15**, 2,2% κ.β.). Αντίστοιχα οι περιοχές με τις ελάχιστες τιμές παρατηρούνται σε βάθη από 2.670 – 2.695 m (δείγματα **I3** με 1,1% κ.β., **I4** με 1,9% κ.β. και **I5** με 2,1% κ.β.) και από 2.797 – 2.940 m (δείγματα **I8** με 1% κ.β., **I9** με 1,5% κ.β., **I10**, με 0,8% κ.β., **I11**, με 0,9% κ.β., **I12**, με 1,1% κ.β., **I13**, με 0,8% κ.β. και **I14**, με 1% κ.β.).

Όσον αφορά το σίδηρο στα συγκολλητικά υλικά, αυτός εμφανίζεται και με τις δύο μορφές του, είτε ως δισθενής (Fe²⁺), είτε ως τρισθενής (Fe³⁺). Η ιδιότητα αυτή του Fe και κατ' επέκταση των ορυκτών που αυτός θα σχηματίζει συνδέεται άμεσα με το χημισμό των επιφανειακών στρωμάτων (περιβάλλον απόθεσης), αλλά και τις συνθήκες που επικρατούν στο περιβάλλον της διαγένεσης. Στον πίνακα 4.2 παρουσιάζονται τα σημαντικότερα ορυκτά του σιδήρου που συναντώνται στα ιζηματογενή πετρώματα. Αυτά χωρίζονται σε οξείδια, ανθρακικά, πυριτικά και θειικά, ανάλογα με τις φυσικοχημικές συνθήκες του περιβάλλοντος απόθεσης και διαγένεσης.

	Αιματίτης	α-Fe ₂ O ₃	
	Μαγνητίτης	Fe ₃ O ₄	
Οζειδιά	Γκαιτίτης	a-FeO.OH	
	Λειμωνίτης	FeO.OH. <i>n</i> H₂O	
Ανθρακικά	Σιδερίτης	FeCO ₃	
	Μπερθιαρίνης	(Fe ₄ ²⁺ Al ₂)(Si ₂ Al ₂)O ₁₀ (OH) ₈	
Duorué	Χαμοσίτης	(Fe ₅ ²⁺ AI)(Si ₃ AI)O ₁₀ (OH) ₈	
Πυριτικά	Γκριναλίτης	Fe ₆ ²⁺ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈	
	Γλαυκονίτης	KMg(FeAI)(SiO ₃) ₆ .3H ₂ O	
Oguré	Σιδηροπυρίτης	FeS₂	
Θειικά	Μαρκασίτης	FeS ₂	

Πίνακας 4.2. Ορυκτά του σιδήρου στα ιζηματογενή πετρώματα (Tucker, 2009).

Σύμφωνα με τον *Mücke (1994)* ο σίδηρος μπορεί να προέρχεται από την εξαλλοίωση σε τροπικές συνθήκες φεμικών ορυκτών (λατεριτική αποσάθρωση) και τη μεταφορά του με μορφή άμορφων κολλοειδών σε λιμναίες, λιμνοθαλάσσιες και θαλάσσιες λεκάνες ή/και να σχηματίζεται μέσω διαγενετικών διεργασιών εντός της λεκάνης από τη διαλυτοποίηση ασταθών κλαστικών πυριτικών ορυκτών, όπως κεροστίλβης, αυγίτη, ολιβίνη, χλωρίτη και μαγνητίτη. Ιδιαίτερα αν το περιβάλλον της διαγένεσης είναι οξειδωτικό, τότε ο διαλυμένος σίδηρος αποτίθεται με τη μορφή αιματίτη. Γενικά, το χρώμα ενός πλούσιου σε σίδηρο ιζήματος ποικίλλει από κιτρινωπό μέχρι κόκκινο, ανάλογα με το στάδιο οξείδωσής του, ενώ με τον καιρό μία μόνο μικρή ποσότητα σιδήρου (≈ 0,1%) είναι αρκετή για να χρωματίσει ένα ιζηματογενές πέτρωμα.

Από τη συνολική αξιολόγηση των διαγραμμάτων 4.1 – 4.3, συμπεραίνεται ότι, η κατάκόρυφη κατανομή των τριών συγκολλητικών ουσιών που μετρήθηκαν είναι παρόμοια. Οι κατανομές ελάχιστα διαφοροποιούνται στις ενδιάμεσες περιοχές τους, ενώ τα μέγιστα και τα ελάχιστα των καμπυλών ταυτίζονται. Αυτό το γεγονός πιθανόν αντικατοπτρίζει τη μεταβολή των συνθηκών ιζηματογένεσης (αποθετικό περιβάλλον, κλίμα) με συνθήκες έντο-νης τροφοδοσίας (ελάχιστα καμπυλών), να εναλλάσσονται με πιο ήπιες συνθήκες (μέγιστα καμπυλών), τη σύσταση και τον ιστό των ιζημάτων, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του νερού των πόρων και τέλος τις συνθήκες της διαγένεσης.

Αυτές οι παρατηρήσεις έρχονται σε συμφωνία με τα δεδομένα διάτρησης της γεώτρησης ΡΑ-35 βάση των οποίων, στα συγκεκριμένα βάθη όπου παρατηρούνται οι

υψηλότερες τιμές συγκολλητικών ουσιών, τα θρύμματα περιγράφονται ως σκουρόχρωμα (τεφρά έως καστανότεφρα) και με αυξημένη παρουσία ασβεστιτικών συστατικών (κόκκων ή/και ανθρακικής συγκολλητικής ουσίας).

4.1.2 Κλασματοποίηση και λιθολογική ταξινόμηση

Στον πίνακα 4.3 παρουσιάζονται το αποτελέσματα της κλασματοποίησης των εξεταζόμενων δειγμάτων και δίνεται η εκατοστιαία αναλογία των λιθολογικών κλασμάτων άμμου – ιλύος – αργίλου.

Πινακάς	Πινακάς 4.3. Λιυολογική ουστάση (% κ.σ.) των εξετάζομενών σειγματών.								
Δείγμα	Βάθος	Άμμος	Ιλύς	Άργιλος	Σύνολο				
11	2.635-2.640	52,04	29,09	18,88	100,00				
12	2.648-2.653	71,90	16,76	11,34	100,00				
13	2.670-2.675	87,05	8,61	4,34	100,00				
14	2.691-2.695	75,22	15,27	9,52	100,00				
15	2.710-2.720	61,45	13,60	24,95	100,00				
16	2.755-2.760	45,13	32,42	22,45	100,00				
17	2.770-2.777	58,71	27,04	14,25	100,00				
18	2.797-2.803	85,75	8,85	5,40	100,00				
19	2.810-2.820	74,97	18,51	6,51	100,00				
110	2.830-2.840	88,62	6,96	4,42	100,00				
111	2.850-2.855	89,85	5,70	4,45	100,00				
112	2.860-2.870	84,75	9,52	5,73	100,00				
113	2.910-2.920	69,67	21,82	8,52	100,00				
114	2.930-2.940	72,18	18,69	9,14	100,00				
115	2.948-2.960	28,29	46,94	24,78	100,00				

Πίνακας 1.2 Αυθολουική σύσταση (% κ.β.) των εξεταζόμενων δειγμάτων

Τα δεδομένα αυτά της κλασματοποίησης χρησιμοποιήθηκαν για τη λιθολογική ταξινόμηση των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τα συστήματα λιθολογικής ταξινόμησης σύμφωνα με τους Folk et al. (1970) και Sheppard (1954). Δεδομένης της απουσίας κροκαλών, για τις συγκεκριμένες λιθολογικές ταξινομήσεις λαμβάνεται υπόψη η εκατοστιαία αναλογία της άμμου (με μέγεθος κόκκων 2 mm – 63 μm), της ιλύος (με μέγεθος κόκκων 63 – 2 μm) και της αργίλου (με μέγεθος κόκκων < 2 μm).

Στο σχήμα 4.4 παρουσιάζεται η λιθολογική ταξινόμηση των εξεταζόμενων δειγμάτων σύμφωνα με τον Sheppard (1954).



Σχήμα 4.4. Λιθολογική ταξινόμηση κατά Sheppard (1954).

Από την ταξινόμηση αυτή προκύπτει ότι τα δείγματα **I3**, **I4**, **I8**, **I10**, **I11** και **I12** χαρακτηρίζονται ως *άμμοι* με ποσοστό κλάσματος άμμου >75%. Στην κατηγορία *ιλυώδεις άμμοι* ταξινομούνται τα δείγματα **I1**, **I2**, **I7**, **I9**, **I13** και **I14** με ποσοστό κλάσματος άμμου 50 – 75%. Το δείγμα **I5** είναι *αργιλώδης άμμος* με 50 – 75% κλάσματος άμμου και τέλος τα δείγματα **I6** και **I15** ανήκουν στο *μίγμα άμμου – ιλύος – αργίλου*. Επισημαίνεται η διαφοροποίηση των δειγμάτων **I6** και **I15** ως προς τα άλλα δείγματα, τα οποία εμφανώς δεν ταξινομούνται λιθολογικά ως άμμοι. Γενικά, τα δείγματα μπορούν στην πλειοψηφία τους (13 από τα 15), να χαρακτηριστούν ως άμμοι με εξαίρεση δύο δείγματα (**I6** και **I15**) που εμφανίζουν σαφώς διαφοροποιημένα ιστολογικά χαρακτηριστικά και ανήκουν σε μία μικτή λιθολογική τάξη στην οποία επικρατεί το άθροισμα ιλύς + άργιλος σε βάρος της άμμου.

Στο σχήμα 4.5 παρουσιάζεται η λιθολογική ταξινόμηση των εξεταζόμενων δειγμάτων σύμφωνα με τον *Folk et al. (1970)*.



Σχήμα 4.5. Λιθολογική ταξινόμηση κατά Folk et al. (1970).

Από την ταξινόμηση αυτή προκύπτει ότι τα δείγματα **Ι1**, **Ι2**, **Ι3**, **Ι4**, **Ι5**, **Ι7**, **Ι8**, **Ι10**, **Ι11**, **Ι12** ταξινομούνται ως *πηλοαμμώδη* (mS), τα δείγματα **Ι9**, **Ι13** και **Ι14** ανήκουν στην τάξη των *ιλυοαμμωδών* (zS), ενώ τα δείγματα **Ι6** και **Ι15** ταξινομούνται ως *αμμοπηλώδη* (sM).

Γενικά, τα περισσότερα δείγματα (13 από τα 15) ταξινομούνται ως αμμώδη (από πηλοαμμώδη έως ιλυοαμμώδη), με εξαίρεση τα δείγματα **I6** και **I15** που ταξινομούνται ως αμμοπηλώδη. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα της ταξινόμησης κατά *Sheppard (1954)*, τόσο ως προς τις άμμους, όσο και ως προς τα δείγματα **I6** και **I15** που ανήκουν στη λιθολογική τάξη των πηλών.

Στον πίνακα 4.4 δίνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των λιθολογικών ταξινομήσεων κατά Sheppard (1954) και Folk et al. (1970). Συγκεκριμένα τα δείγματα που χαρακτηρίζονται από τον Sheppard (1954) ιλυώδεις – αργιλώδεις άμμοι (**I1**, **I2**, **I5**, **I7**, **I9**, **I13** και **I14**) ταξινομούνται κατά Folk et al. (1970) από πηλοαμμώδη έως *ιλυοαμμώδη*. Τα δείγματα που χαρακτηρίζονται κατά Sheppard (1954) ως άμμοι (**I3**, **I4**, **I8**, **I10**, **I11** και **I12**) ταξινομούνται κατά Folk et al. (1970) ως πηλοαμμώδη. Τέλος, τα δείγματα **I6** και **I15** κατά Sheppard (1954) ταξινομούνται ως μίγμα άμμου – ιλύος – αργίλου, ενώ κατά Folk et al. (1970) ως αμμοπηλώδη.

Δείγμα	Βάθος	Sheppard (1954)	Folk et al. (1970)
11	2.635-2.640	Ιλυώδης άμμος	Πηλοαμμώδες (mS)
12	2.648-2.653	Ιλυώδης άμμος	Πηλοαμμώδες (mS)
13	2.670-2.675	Άμμος	Πηλοαμμώδες (mS)
14	2.691-2.695	Άμμος	Πηλοαμμώδες (mS)
15	2.710-2.720	Αργιλώδης άμμος	Πηλοαμμώδες (mS)
16	2.755-2.760	Μίγμα άμμου – ιλύος – αργίλου	Αμμοπηλώδες (sM)
17	2.770-2.777	Ιλυώδης άμμος	Πηλοαμμώδες (mS)
18	2.797-2.803	Άμμος	Πηλοαμμώδες (mS)
19	2.810-2.820	Ιλυώδης άμμος	Ιλυοαμμώδες (zS)
I10	2.830-2.840	Άμμος	Πηλοαμμώδες (mS)
l11	2.850-2.855	Άμμος	Πηλοαμμώδες (mS)
I12	2.860-2.870	Άμμος	Πηλοαμμώδες (mS)
113	2.910-2.920	Ιλυώδης άμμος	Ιλυοαμμώδες (zS)
114	2.930-2.940	Ιλυώδης άμμος	Ιλυοαμμώδες (zS)
I15	2.948-2.960	Μίγμα άμμου – ιλύος – αργίλου	Αμμοπηλώδες (sM)

Πίνακας 4.4. Συγκεντρωτικός πίνακας λιθολογικής ταξινόμησης των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Επομένως, τα εξεταζόμενα δείγματα μπορούν να ομαδοποιηθούν ως εξής:

Ομάδα-1 = άμμοι

Δείγματα: **Ι1**, **Ι2**, **Ι3**, **Ι4**, **Ι5**, **Ι7**, **Ι8**, **Ι9**, **Ι10**, **Ι11**, **Ι12**, **Ι13** και **Ι14**

Ομάδα-2 = πηλοί

Δείγματα: 16 και 115.

Αυτή η ομαδοποίηση των εξεταζόμενων δειγμάτων διακρίνεται πολύ καλά στα σχήματα 4.6 και 4.7 όπου παρουσιάζονται οι κατά βάθος κατανομές των κλασμάτων άμμου και ιλύος + αργίλου.



Σχήμα 4.6 Καμπύλη κατανομής του κλάσματος της άμμου κατά βάθος.

Σχήμα 4.7 Καμπύλη κατανομής του κλάσματος της ιλύος συν αργίλου κατά βάθος.

4.2 Ορυκτολογική μελέτη

4.2.1 Ολικό δείγμα – Ορυκτολογία αργιλικών ορυκτών

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής μελέτης των εξεταζόμενων δειγμάτων παρουσιάζονται κατά κλάσματα κόκκων στον πίνακα 4.5. Ο διαχωρισμός έγινε σε ορυκτά ή ομάδες ορυκτών και περιλαμβάνει το χαλαζία, τους αστρίους (πλαγιόκλαστα και καλιούχους), τα ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτης και δολομίτης), το χλωρίτη, τους μαρμαρυγίες (ιλλίτης στο <2 μm), τα αργιλικά ορυκτά (σμεκτίτης, μικτή δομή ιλλίτη/σμεκτίτη και καολινίτης) και το άμορφο υλικό.

α/α	Βάθος	Κλάσμα	Qz	PI	Kfs	Cal	Dol	Mic	тсі	α	Ορυκτολογία αργιλικών ορυκτών		ών	Amo
	(m)	(μm)	-							llt	Chl	Sme+I/S	Kln	
	640	2.000 > 63	20	3	6	57	2	1	1					10
11	35-2	63 - 2	30	7	4	12	19	7	3					17
	26	< 2	30	5			22			12	3	5,7	0,3	22
	653	2.000 > 63	27	12	16	29	4	1						11
12	48-2	63 - 2	39	9	5	3	21	9	5					10
	26	< 2	36	10	4	5	16			12	2,7	6,4	0,9	8
	675	2.000 > 63	62	5	17	1	1	1						13
13	70-2	63 - 2	48	9	14		11	6	8					5
	26	< 2	41	14	19		5			5	3,5	3,2	0,3	10
	695	2.000 > 63	46	5	36	1	1	1	1					9
14	91-2	63 - 2	47	9	12		6	6	10					9
	26	< 2	41	11	13		3			6	5,2	3,3	0,5	16
	720	2.000 > 63	67	13	6		2	1						11
15	10-2	63 - 2	55	11	13		4	6	3					8
	27	< 2	43	10	12		5			8	5,1	6,6	1,3	9
	760	2.000 > 63	65	6	10	8	4	1						6
16	55-2	63 - 2	38	8	9		9	16	12					8
-	27	< 2	43	7	7		1			22	3,7	11,2	0,1	6
	777	2.000 > 63	41	12	31	2	3	1	1					9
17	70-2	63 - 2	38	9	8		13	10	9					13
	27	< 2	40	8	9					19	6,1	7,5	0,4	10

Πίνακας 4.5. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των κλασμάτων (μm) των δειγμάτων που αναλύθηκαν.

	803	2.000 > 63	57	7	21	4	1	1	1					8
18	97-2	63 - 2	34	8	12		20	7	10					8
	2.79	< 2	36	11	13		1			14	10	6,4	0,6	8
	20	2.000 > 63	54	12	19		3	1						11
19	l0-28	63 - 2	34	11	9		20	6	11					8
	281	< 2	36	11	15		3			8	6,7	6	0,3	14
	840	2.000 > 63	67	7	16		2	1						7
110	30-28	63 - 2	28	7	7		21	5	11					21
	28	< 2	39	12	16		4			10	7,3	6	0,7	4
	855	2.000 > 63	48	16	29		1	1	1					4
111	50-2	63 - 2	26	7	5		19	9	26					8
	28	< 2	33	9	11		4			24	7,2	5,2	0,6	6
	870	2.000 > 63	57	9	22		3	1	1					7
l12	60-2	63 - 2	25	7	4		25	7	20					11
	28	< 2	33	9	9		3			21	8,2	5,1	0,7	11
	920	2.000 > 63	53	8	25	1	1	2	1					9
113	10-2	63 - 2	46	16	5		6	5	10					11
	29	< 2	30	14	9		3			13	13,2	6,3	0,5	11
	940	2.000 > 63	70	8	12		1	2	2					5
114	30-2	63 - 2	41	7	8		7	8	14					16
	29	< 2	32	10	12		3			22	6,3	9,4	0,3	5
	960	2.000 > 63	67	8	12		3	4	1					5
115	48-2	63 - 2	36	7	7		8	11	8					24
	29	< 2	34	10	9					23	7.4	8.4	0.2	7

Qz: Χαλαζίας, PI: Πλαγιόκλαστα, Kfs: Κ-ούχοι άστριοι, Cal: Ασβεστίτης, Dol: Δολομίτης, Chl: Χλωρίτης, Mic: Μαρμαρυγίες (ιλλίτης στο κλάσμα αργίλου), TCI: Ολικά αργιλικά ορυκτά στο κλάσμα της άμμου και της ιλύος, Sme+I/S: (σμεκτίτης + μικτή δομή ιλλίτη/σμεκτίτη), Kln: Καολινίτης, Amo: Άμορφο υλικό. Συντομογραφίες των κύριων φάσεων σύμφωνα με Whitney & Evans (2010).

Συγκεκριμένα, ο χαλαζίας στο κλάσμα της άμμου (2.000 – 63 μm) κυμαίνεται μεταξύ 20% κ.β. (δείγμα **I1**) και 70% κ.β. (δείγμα **I14**). Στο κλάσμα της ιλύος (63 – 2 μm) κυμαίνεται μεταξύ 25% κ.β. (δείγμα **I12**) και 55% κ.β. (δείγμα **I5**), ενώ στο κλάσμα της αργίλου (< 2 μm) κυμαίνεται μεταξύ 30% κ.β. (δείγματα **I1** και **I13**) και 43% κ.β. (δείγματα **I5** και **I6**).

Τα πλαγιόκλαστα στο κλάσμα της άμμου (2.000 – 63 μm) κυμαίνονται μεταξύ 3% κ.β. (δείγμα **I1**) και 16% κ.β. (δείγμα **I11**). Στο κλάσμα της ιλύος (63 – 2 μm) κυμαίνονται μεταξύ 8% κ.β. (δείγματα **I11, I12** και I14) και 18% κ.β. (δείγμα **I13**), ενώ στο κλάσμα της αργίλου (<2 μm) κυμαίνονται μεταξύ 7% κ.β. (δείγματα **I1** και **I6**) και 16% κ.β. (δείγμα **I13**).

Οι Κ-άστριοι στο κλάσμα της άμμου (2.000 – 63 μm) κυμαίνονται μεταξύ 6% κ.β. (δείγματα **Ι1** και **Ι5**) και 36% κ.β. (δείγμα **Ι4**). Στο κλάσμα της ιλύος (63 – 2 μm) κυμαίνονται μεταξύ 4% κ.β. (δείγματα **Ι1** και **Ι12**) και 14% κ.β. (δείγμα **Ι3**), ενώ στο κλάσμα της αργίλου (<2 μm) κυμαίνονται μεταξύ 0% κ.β. (δείγμα **Ι1**) και 19% κ.β. (δείγμα **Ι3**).

Ο ασβεστίτης στο κλάσμα της άμμου (2.000 – 63 μm) κυμαίνεται μεταξύ 0% κ.β. (δείγματα **I5**, **I9**, **I10**, **I11**, **I12**, **I14** και **I15**) και 57% κ.β. (δείγμα **I1**). Στο κλάσμα της ιλύος (63 – 2 μm) κυμαίνεται μεταξύ 0% κ.β. (δείγματα **I3 έως I15**) και 12% κ.β. (δείγμα **I1**). Τέλος, στο κλάσμα της αργίλου (<2 μm) δεν υπάρχει καθόλου παρουσία ασβεστίτη σε κανένα δείγμα.

Ο δολομίτης, στο κλάσμα της άμμου (2.000 – 63 μm) κυμαίνεται μεταξύ 1% κ.β. (δείγματα **I3**, **I4**, **I8**, **I11**, **I13** και **I14**) και 4% κ.β. (δείγματα **I2** και **I6**). Στο κλάσμα της ιλύος (63 – 2 μm) κυμαίνεται μεταξύ 4% κ.β. (δείγμα **I5**) και 25% κ.β. (δείγμα **I12**), ενώ στο κλάσμα της αργίλου (<2 μm) κυμαίνεται μεταξύ 0% κ.β. (δείγματα **I7** και **I15**) και 22% κ.β. (δείγμα **I1**).

Οι μαρμαρυγίες, στο κλάσμα της άμμου (2.000 – 63 μm) κυμαίνονται μεταξύ 1% κ.β. (δείγματα **I1** έως **I12**) και 2% κ.β. (δείγμα **I15**). Στο κλάσμα της ιλύος (63 – 2 μm) κυμαίνονται μεταξύ 5% κ.β. (δείγματα **I10** και **I13**) και 16% κ.β. (δείγμα **I6**). Στο κλάσμα της αργίλου (<2 μm), το ποσοστό των μαρμαρυγιών αναφέρεται ως ιλλίτης, η διακύμανση του οποίου παρουσιάζεται παρακάτω.

Το σύνολο των αργιλικών ορυκτών υπολογίστηκε στα κλάσματα της άμμου και της ιλύος, ενώ στο κλάσμα της αργίλου έγινε λεπτομερής ανάλυση των ορυκτών αυτών. Έτσι στο κλάσμα της άμμου (2.000 – 63 μm) το ποσοστό του συνόλου των αργιλικών ορυκτών κυμαίνεται μεταξύ 0% κ.β. (δείγματα **I3** και **I15**) και 2% κ.β. (δείγματα **I14**), ενώ σε κάποια δείγματα δεν έχουν παρουσία. Στο κλάσμα της ιλύος (63 – 2 μm) κυμαίνονται μεταξύ 3% κ.β. (δείγματα **I1** και **I5**) και 26% κ.β. (δείγμα **I11**).

Ο ιλλίτης στο κλάσμα της άμμου και της ιλύος δεν έχει παρουσία, ενώ στο κλάσμα της αργίλου (<2 μm) κυμαίνεται μεταξύ 5% κ.β. (δείγμα **I3**) και 24% κ.β. (δείγμα **I11**).

Όσον αφορά το χλωρίτη, στο κλάσμα της άμμου και της ιλύος δεν έχει παρουσία, ενώ στο κλάσμα της αργίλου (<2 μm) κυμαίνεται μεταξύ 2,7% κ.β. (δείγμα **I2**) και 13,2% κ.β. (δείγμα **I13**).

Ο σμεκτίτης και η μικτή δομή ιλλίτη/σμεκτίτη, στο κλάσμα της άμμου (2.000 – 63 μm) καθώς και στο κλάσμα της ιλύος (63 – 2 μm) δεν έχει παρουσία. Στο κλάσμα της αργίλου (<2 μm) κυμαίνεται μεταξύ 4% κ.β. (δείγματα **I3** και **I14**) και 12% κ.β. (δείγμα **I6**). Ο καολινίτης, στο κλάσμα της άμμου (2.000 – 63 μm) καθώς και στο κλάσμα της ιλύος (63 – 2 μm) δεν έχει παρουσία. Στο κλάσμα της αργίλου (<2 μm) κυμαίνεται μεταξύ 0,1% κ.β. (δείγμα **I5**).

Τέλος, το άμορφο υλικό που μετρήθηκε στο κλάσμα της άμμου (2.000 – 63 μm), κυμαίνεται μεταξύ 4% κ.β. (δείγμα **I1**) και 13% κ.β. (δείγμα **I3**). Στο κλάσμα της ιλύος (63 – 2 μm) κυμαίνεται μεταξύ 5% κ.β. (δείγμα **I3**) και 24% κ.β. (δείγμα **I15**). Τέλος, στο κλάσμα της αργίλου (<2 μm) κυμαίνεται μεταξύ 4% κ.β. (δείγμα **I10**) και 22% κ.β. (δείγμα **I1**).

Συγκεντρωτικά, στον πίνακα 4.6 παρουσιάζεται η συνολική ορυκτολογική σύσταση των εξεταζόμενων δειγμάτων όπως προέκυψε από τη σύνθεση της ορυκτολογικής σύστασης των κλασμάτων (πίνακα 4.5) και τη σχετική αναλογία των λιθολογικών κλασμάτων (πίνακα 4.3). Στα σχήματα 4.8 έως 4.11 παρουσιάζεται η κατά βάθος κατανομή των ορυκτών συστατικών του πίνακα 4.6.

α/α	Βάθος (m)	Qz	Fps (PL + K)	Cal +Dol	Mic + Cl	Amo
11	2.635-2.640	25	9	44	8	14
12	2.648-2.653	30	24	31	5	10
13	2.670-2.675	60	23	3	2	12
14	2.691-2.695	45	37	3	5	10
15	2.710-2.720	59	21	3	7	10
16	2.755-2.760	52	16	8	18	7
17	2.770-2.777	41	32	6	11	10
18	2.797-2.803	54	28	6	5	8
19	2.810-2.820	50	28	6	5	11
110	2.830-2.840	64	22	3	3	8
111	2.850-2.855	46	42	2	5	4
112	2.860-2.870	52	29	5	6	8
113	2.910-2.920	50	29	3	8	10
114	2.930-2.940	61	19	2	10	7
115	2.948-2.960	45	17	4	20	14

Πίνακας 4.6. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Συντομογραφίες όπως στον πίνακα 4.5.

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 4.6, ο χαλαζίας κυμαίνεται μεταξύ 25% κ.β. (δείγμα **Ι1**) και 64% κ.β. (δείγμα **Ι10**). Οι άστριοι (πλαγιόκλαστα και καλιούχοι) κυμαίνονται μεταξύ

9% κ.β. (δείγμα **I1**) και 42% κ.β. (δείγμα **I11**) με σαφή επικράτηση των Κ-αστρίων (πίνακας 4.5). Τα ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτης και δολομίτης) εμφανίζουν έντονη διακύμανση στις τιμές τους, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 2% κ.β. (δείγματα **I11** και **I14**) και 44% κ.β. (δείγμα **I1**). Οι μαρμαρυγίες και τα αργιλικά ορυκτά κυμαίνονται από 2% κ.β. (δείγμα **I3**) έως 20% κ.β. (δείγμα **I15**). Τέλος, το άμορφο υλικό κυμαίνεται από 4% κ.β. (δείγμα **I11**) έως 14% κ.β. (δείγματα **I1** και **I15**).



Σχήμα 4.8. Κατανομή κατά βάθος (m) του Σχήμα 4.9. Κατανομή κατά βάθος (m) των χαλαζία (% κ.β.) στο ολικό δείγμα.

Όπως προκύπτει από το σχήμα 4.8, ο χαλαζίας παρουσιάζει μία αυξητική τάση με το βάθος. Οι τιμές του κυμαίνονται σε υψηλά ποσοστά. Σύμφωνα με τον *Tucker (2001)* συναντάται σε υψηλές ποσότητες στους ψαμμίτες με ποσοστό περίπου 65%, στους αργιλικούς σχιστόλιθους βρίσκεται σε ποσοστό περίπου 30%, ενώ στα σύγχρονα πελαγικά ιζήματα δεν ξεπερνά το 5%. Το μέσο μέγεθος των κόκκων του χαλαζία στους ψαμμίτες είναι 2Φ, στους αργιλικούς σχιστόλιθους 5Φ, ενώ στα πελαγικά ιζήματα 6Φ *(Blatt et al., 1972)*. Η προέλευση των κόκκων χαλαζία στα κλαστικά ιζήματα είναι κυρίως τα γρανιτικά, γνευσιακά και σχιστολιθικά πετρώματα. Στην παρούσα περιοχή μελέτης και με βάση την γεωλογική δομή της υδρολογικής λεκάνης του ποταμού Νέστου, τα πετρώματα που τροφοδότησαν τη θαλάσσια λεκάνη Πρίνου – Καβάλας είναι οι πυριγενείς όγκοι, οι γνεύσιοι και οι σχιστόλιθοι που κυριαρχούν στην περιοχή. Η συνολική έκταση τροφοδοσίας των πλούσιων σε χαλαζία πετρωμάτων καλύπτει μία περιοχή περίπου 1.529 km² ή 71,9% της συνολικής υδρολογικής λεκάνης του ς τελευταίους να αποσυσσωματώνονται έντονα, εξαιτίας της απόσάθρωσης, της μεταφοράς, της απόθεσης και τελικά της διαγένεσης (*Tucker, 2001, Τσιραμπίδης, 1983*).

Οι άστριοι (πλαγιόκλαστα και καλιούχοι, σχήμα 4.9), συναντώνται στους ψαμμίτες σε ποσοστό 10 – 15% περίπου, στους αργιλικούς σχιστόλιθους 4% περίπου και στα σύγχρονα ωκεάνια ιζήματα το ποσοστό τους δεν ξεπερνά το 1% (*Blatt et al., 1972*). Στην παρούσα μελέτη οι καλιούχοι άστριοι είναι αφθονότεροι από τα πλαγιόκλαστα, γεγονός που δείχνει ότι αυτοί είναι σταθερότεροι και ανθεκτικότεροι από τα πλαγιόκλαστα (*Tucker, 2001, Τσιραμπίδης, 1983*). Γενικά, οι άστριοι υδρολύονται έντονα κατά τη διάρκεια της ιζηματογένεσης και μετατρέπονται σε αργιλικά ορυκτά, κυρίως καολινίτη. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια της διαγένεσης είναι δυνατόν να διαλυθούν και να δώσουν τη θέση τους σε αργιλικά ορυκτά ή/και ασβεστίτη, όπως περιγράφεται στον πίνακα 1.1. Τέλος, η πηγή τροφοδοσίας των αστρίων, κυρίως των καλιούχων (ως σταθερότερων αστρίων με τα πλαγιόκλαστα) προέρχεται από γρανίτες και γνεύσιους. Στην παρούσα περιοχή μελέτης και με βάση την υδρολογική λεκάνη του ποταμού Νέστου, τα πετρώματα που τροφοδότησαν τη θαλάσσια λεκάνη είναι κυρίως τα πλουτωνικά και όχι τα ηφαιστειακά πετρώματα (δεν αναγνωρίστηκε πουθενά σανίδινο) και οι οφθαλμογνεύσιοι, γνεύσιοι και σχιστόλιθοι.

Τα ανθρακικά ορυκτά, ασβεστίτης και δολομίτης (σχήμα 4.10) παρουσιάζουν έντονη μεταβολή με το βάθος και αυτό οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα των πρώτων δύο δειγμάτων (**I1** με 44% κ.β. και **I2** με 31% κ.β.) και το χαμηλό ποσοστό τους στα επόμενα 13 δείγματα. Όσον αφορά τους κλαστικούς κόκκους ασβεστίτη και δολομίτη, αυτοί μπορούν να υπάρχουν σε ψαμμίτες, ανάλογα με την πηγή τροφοδοσίας. Γενικά όμως οι κλαστικοί ανθρακικοί κόκκοι παρουσιάζουν χαμηλή περιεκτικότητα στους ψαμμίτες (*Tucker, 2001*). Στην προκειμένη περίπτωση, η πηγή τροφοδοσίας είναι τα μάρμαρα της ευρύτερης λεκάνης του Νέστου που καλύπτουν μία έκταση 432,1 km² ή 20,3% της συνολικής έκτασης.

51

Τέλος, οι μαρμαρυγίες παρουσιάζουν έντονη διακύμανση με το βάθος (σχήμα 4.11). Συγκεκριμένα, στα 13 δείγματα που χαρακτηρίζονται ψαμμίτες, το ποσοστό είναι μικρότερο από αυτό που εμφανίζεται στα 2 δείγματα των πηλόλιθων. Έτσι, η διακύμανση στους ψαμμίτες είναι από 2% κ.β. (δείγμα **I3**) έως 11% κ.β. (δείγμα **I7**) . Αντίθετα, παρατηρείται έντονη αύξηση στους πηλόλιθους με τα ποσοστά στα 2 δείγματα να ανέρχονται σε 18% κ.β. (δείγμα **I6**) και 20% κ.β. (δείγμα **I20**). Η πηγή τροφοδοσίας των μαρμαρυγιών, αλλά και των φυλλοπυριτικών ορυκτών ποικίλλει και μπορεί αυτά να προέρχονται είτε από τα πετρώματα της υδρολογικής λεκάνης του Νέστουν, είτε διαμέσου αυθιγένεσης κατά τη διάρκεια των διαγενετικών διεργασιών που έλαβαν χώρα εντός τη λεκάνης Πρίνου – Καβάλας.



Σχήμα 4.10. Κατανομή κατά βάθος (m) του Σχήμα 4.11. Κατανομή κατά βάθος (m) των ασβεστίτη και του δολομίτη (% κ.β.) στο ολικό μαρμαρυγιών και των αργιλικών ορυκτών (% κ.β.) δείγμα..

Στα σχήματα 4.12 – 4.14 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά περιθλασιογράμματα, τυχαία προσανατολισμένα, των δειγμάτων **Ι1** (πλούσιο σε ανθρακικά ορυκτά), **Ι6** (πλούσιο σε μαρμαρυγίες και αργιλικά ορυκτά) και **Ι11** (πλούσιο σε χαλαζία και άστριους). Το σύνολο

των περιθλασιγραμμάτων των εξεταζόμενων δειγμάτων, συμπεριλαμβανομένης και της ορυκτολογίας των αργιλικών ορυκτών, παρατίθεται στο παράρτημα.



Σχήμα 4.12. Περιθλασιόγραμμα τυχαία προσανατολισμένου παρασκευάσματος ακτίνων-Χ του δείγματος Ι1.



Σχήμα 4.13. Περιθλασιόγραμμα τυχαία προσανατολισμένου παρασκευάσματος ακτίνων-Χ του δείγματος Ι6.



Σχήμα 4.14. Περιθλασιόγραμμα τυχαία προσανατολισμένου παρασκευάσματος ακτίνων-Χ του δείγματος I11.

Επίσης, στα σχήματα 4.15 – 4.17 παρουσιάζεται η ορυκτολογία των αργιλικών ορυκτών για τα συγκεκριμένα δείγματα, όπως αυτή προέκυψε από την εξέταση, παράλληλα προσα-νατολισμένων, γλυκοποιημένων και πυρωμένων στους 550 °C για δύο ώρες, δειγμάτων με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ.



Σχήμα 4.15. Περιθλασιόγραμμα κλάσματος <2 μm του δείγματος I1. Συντομογραφίες: Ι=ιλλίτης, S=σμεκτίτης, K= καολινίτης, Ch= χλωρίτης και I/S= μικτή δομή ιλλίτη – σμεκτίτη.



Σχήμα 4.16. Περιθλασιόγραμμα κλάσματος <2 μm του δείγματος Ι6. Συντομογραφίες όπως στο σχ. 4.16.



Σχήμα 4.17. Περιθλασιόγραμμα κλάσματος <2 μm του δείγματος l11. Συντομογραφίες όπως στο σχ. 4.16.

4.2.2 Ταξινόμηση ψαμμιτών

Από τη λιθολογική ταξινόμηση των εξεταζόμενων δειγμάτων προέκυψε ότι 13 από τα 15 δείγματα ταξινομούνται στη γενική κατηγορία των **άμμων** και 2 από τα 15 στη γενική κατηγορία των **πηλών**. Επομένως, για την ορυκτολογική ταξινόμηση θα ακολουθηθεί για την πρώτη ομάδα δειγμάτων η ταξινόμηση των ψαμμιτών, ενώ για τη δεύτερη ομάδα αυτή των πηλολίθων.

Ο συνηθέστερος τρόπος ταξινόμησης των ψαμμιτικών πετρωμάτων γίνεται με τριγωνικά διαγράμματα όπου οι τρεις κορυφές κατέχονται από το χαλαζία, τους αστρίους και τα θραύσματα. Προκύπτει μία πληθώρα πεδίων και η ονοματολογία τους ποικίλλει. Στους ψαμμίτες γενικά επικρατούν δύο κύριες ομάδες ανάλογα με τα ιστολογικά του χαρακτηριστικά, οι αρενίτες και οι βάκες. Οι αρενίτες αποτελούνται σχεδόν εξ' ολοκλήρου από κλαστικούς κόκκους και περιέχουν ελάχιστο ή καθόλου υλικό πλήρωσης. Σύμφωνα με τους Pettijohn et al. (1987) το υλικό πλήρωσης είναι οι λεπτομερείς κλαστικοί κόκκοι με μέγεθος <30 μm. Ανάλογα με την επικράτηση των αστρίων ή των θραυσμάτων οι αρενίτες ονομάζονται αρκόζες ή λιθαρενίτες, αντίστοιχα, ενώ τέλος, πλούσιοι σε χαλαζία αρενίτες ταξινομούνται ως υπαρκόζες και υπολιθαρενίτες, αντίστοιχα. Αντίθετα, οι βάκες αποτελούν την κατηγορία των ψαμμιτών μεταξύ αρενιτών και πηλολίθων και εμφανίζουν πολύ σημα-ντικό ποσοστό υλικού πλήρωσης (15 έως 50%). Η ερμηνεία της προέλευσης του υλικού πλήρωσης στους βάκες αποτελεί πολλές φορές σημαντικό πρόβλημα και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το υλικό αυτό μπορεί να προέρχεται και από διαγενετικές διεργασίες όπως ο θρυμματισμός προϋπαρχόντων ασταθών κόκκων (Tucker, 2001, Τσιραμπίδης, 2008). Η συνηθέστερη κατηγορία βακών είναι οι γραουβάκες που και αυτοί με τη σειρά τους διαιρούνται στους αστριούχους ή λιθικούς με βάση το ποσοστό των αστρίων ή των θραυσμάτων, αντίστοιχα.

Η ταξινόμηση των ψαμμιτών, εκτός από τα ιστολογικά κριτήρια, μπορεί να γίνει και μόνο με ορυκτολογικά κριτήρια, ανεξαρτήτως της παρουσίας ή όχι υλικού πλήρωσης. Στη συγκεκριμένη διατριβή ειδίκευσης, έγινε ταξινόμηση των ψαμμιτικών δειγμάτων κατά *Williams et al. (1954), Williams et al, (1982) και Pettijohn et al. (1987)* λαμβάνοντας υπόψη τόσο την ορυκτολογική σύσταση, όσο και το υλικό πλήρωσης με διαφορετικά όρια σε κάθε ταξινόμηση, καθώς και κατά *McBride (1963)* και *Folk et al. (1970)* λαμβάνοντας υπόψη μόνο την ορυκτολογική σύσταση.

Σύμφωνα με τους Williams et al. (1954) για την ταξινόμηση των ψαμμιτών λαμβάνεται υπόψη αρχικά το υλικό πλήρωσης με όριο το 15% και κατόπιν σε τριγωνικά διαγράμματα με κορυφές το χαλαζία, τους αστρίους και τα θραύσματα, γίνεται η αναλυτική ταξινόμηση.



Σχήμα 4.18. Ταξινόμηση των εξεταζόμενων ψαμμιτών κατά Williams et al. (1954).

Στα τριγωνικά διαγράμματα του σχήματος 4.18 παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εξεταζόμενων ψαμμιτικών δειγμάτων. Τα δείγματα **Ι1, Ι2, Ι4, Ι5, Ι7, Ι9, Ι13** και **Ι14** ταξινομούνται ως *βάκες*, ενώ τα δείγματα **Ι3, Ι8, Ι10, Ι11** και **Ι12** ως *αρενίτες* με βάση το υλικό πλήρωσης. Ως υλικό πλήρωσης (<30 μm) λαμβάνεται υπόψη το ποσοστό της αργίλου και το μισό ποσοστό της ιλύος (πίνακα 4.3). Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα **Ι1** και **Ι2** ταξινομούνται ως *λιθικοί βάκες*, τα δείγματα **Ι4, Ι7, Ι9** και **Ι13** ως *αρκοζικοί βάκες* και τέλος τα δείγματα **Ι5** και **Ι14** ως *αστριούχοι βάκες*. Αντίθετα, τα δείγματα των αρενιτών ταξινομούνται πιο αναλυτικά ως *αρκοζικοί αρενίτες* τα **Ι3, Ι8, Ι11** και **Ι2**, ενώ ως *αστριούχος αρενίτης* το **Ι10**.

Σύμφωνα με τον *Mc Bride (1963)* για την ταξινόμηση των ψαμμιτών δεν λαμβάνεται υπόψη το υλικό πλήρωσης και αυτή γίνεται σε τριγωνικά διαγράμματα με κορυφές το χαλαζία, τους αστρίους και τα θραύσματα. Στο τριγωνικό διάγραμμα του σχήματος 4.19 παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εξεταζόμενων ψαμμιτικών δειγμάτων.



Σχήμα 4.19. Ταξινόμηση εξεταζόμενων ψαμμιτών κατά Mc Bride (1963).

Αναλυτικότερα, ως υποαρκόζης χαρακτηρίζεται το δείγμα **Ι10**, ενώ ως λιθικός υποαρκόζης χαρακτηρίζονται τα δείγματα **Ι5** και **Ι14**. Επιπλέον, ως αρκόζης χαρακτηρίζονται

τα δείγματα **Ι3**, **Ι4** και **Ι11**, ενώ ως *λιθικός αρκόζης* χαρακτηρίζονται τα δείγματα **Ι7**, **Ι8**, **Ι9**, **Ι12** και **Ι13**. Τέλος, ως *αστριούχος λιθαρενίτης* χαρακτηρίζονται τα δείγματα **Ι1** και **Ι2**.

Η ταξινόμηση των ψαμμιτών κατά Folk et al. (1970) είναι η πιο συνηθισμένη λαμβάνοντας υπόψη μόνο την ορυκτολογική σύσταση των κλαστικών κόκκων. Πρόκειται για μία ιδιαίτερα αναλυτική ταξινόμηση με τριγωνικά διαγράμματα ανάλογα με τη σύσταση των κλαστικών κόκκων. Στο τριγωνικό διάγραμμα του σχήματος 4.20, παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εξεταζόμενων ψαμμιτικών δειγμάτων. Σύμφωνα με αυτή:

- Τα δείγματα **Ι3**, **Ι4**, **Ι10** και **Ι11** είναι αστριοαρενίτες,
- Τα δείγματα 15, 17. 18, 19, 112, 113 και 114 είναι λιθικοί αστριοαρενίτες,
- Το δείγμα Ι2 είναι αστριούχος λιθαρενίτης και
- Το δείγμα Ι1 είναι λιθαρενίτης.

Σε περαιτέρω ανάλυση, οι *Folk et al. (1970)* διαχωρίζουν τους αστριοαρενίτες με βάση τη σύσταση των αστρίων, αν είναι δηλαδή Κ–αστριοαρενίτες ή πλαγιοκλαστικοί και τους ταξινομούν σε νέο τριγωνικό διάγραμμα. Ομοίως οι *λιθαρενίτες* διαχωρίζονται σε νέο τριγωνικό διάγραμμα με βάση τις αναλογίες των ιζηματογενών, των πυριγενών και των μεταμορφωμένων θραυσμάτων, ενώ περαιτέρω ανάλυση των ιζηματογενών θραυσμάτων οδηγεί εκ νέου στο διαχωρισμό τους σε ψαμμιτικούς – πηλολιθικούς, ασβεστιτικούς και κερατολιθι-κούς *αρενίτες*. Τα εξεταζόμενα δείγματα, που με βάση την ταξινόμηση κατά *Folk et al. (1970)*, εμπίπτουν στους *αστριοαρενίτες* και *λιθαρενίτες* διαχωρίζονται επιπλέον ως εξής: τα δείγματα **Ι3**, **Ι4**, **Ι10** και **Ι11** ανήκουν στους *Κ–αστριοαρενίτες* (με σχετική αναλογία Κ–αστρίων σε σχέση με τα πλαγιόκλαστα, 74%, 82%, 69% και 63%, αντίστοιχα), ενώ το δείγμα **Ι1** που ταξινομήθηκε ως *λιθαρενίτης*, περαιτέρω ταξινομείται ως *ασθεστολιθαρενίτης*. Η ταξινόμηση αυτή του δείγματος **Ι1** δείχνει τη διάβρωση, για τη συγκεκριμένη περίοδο απόθεσης, πετρωμάτων πλούσιων σε ανθρακικά ορυκτά, όπως είναι τα μάρμαρα της Ροδόπης, που σε ποσοστό 20,3% καλύπτουν την λεκάνη απορροής του Νέστου.

Σύμφωνα με την νεότερη ταξινόμηση κατά Williams et al. (1982), το όριο του υλικού πλήρωσης για τη διάκριση αρενιτών-βακών είναι πολύ χαμηλότερο σε σύγκριση με την προηγούμενη ταξινόμησή τους και ανέρχεται στο 5%. Σύμφωνα με αυτή την παραδοχή και λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα του πίνακα 4.3 όλα τα εξεταζόμενα ψαμμιτικά δείγματα ταξινομούνται καταρχήν ως βάκες. Κατόπιν στο τριγωνικό διάγραμμα με κορυφές το χαλαζία, τους αστρίους και τα θραύσματα, γίνεται η αναλυτική τους ταξινόμηση.

62



Σχήμα 4.20. Ταξινόμηση των εξεταζόμενων ψαμμιτών κατά Folk et al. (1970).

Σύμφωνα με την ταξινόμηση του σχήματος 4.21, οι βάκες χωρίζονται σε *αστριούχους* (δείγματα **I3, I4, I5, I7, I8, I9, I10, I11, I12, I13** και **I14**) και σε *λιθικούς* (δείγματα **I1** και **I2**).



Σχήμα 4.21. Ταξινόμηση εξεταζόμενων ψαμμιτών κατά Williams et al. (1982).

Σύμφωνα με το τριγωνικό διάγραμμα κατά *Pettijohn (1987)*, στο σχήμα 4.22 (πάνω) τα εξεταζόμενα δείγματα ανήκουν στο τέταρτο πεδίο και στους αρκοζικούς αρενίτες. Συγκεκριμένα, τα δείγματα **I3**, **I10** και **I11** χαρακτηρίζονται ως *αρκόζες*, ενώ τα δείγματα **I8** και **I12** ως λιθικοί *αρκόζες*.

Αντίθετα, σύμφωνα με το τριγωνικό διάγραμμα κατά *Pettijohn et al. (1987)* στο σχήμα 4.22 (κάτω) τα δείγματα **Ι4, Ι5, Ι7, Ι9, Ι13** και **Ι14** χαρακτηρίζονται ως *αστριούχοι γραουβάκες*, ενώ τα δείγματα **Ι1, Ι2** ανήκουν στους *λιθικούς γραουβάκες* και αυτό οφείλεται (σύμφωνα με τον πίνακα 4.4) στο υψηλό ποσοστό ασβεστίτη συν δολομίτη.



Σχήμα 4.22. Ταξινόμηση εξεταζόμενων ψαμμιτών κατά Pettijohn et al. (1987).

Δείγμα	Βάθος	Williams et al. (1954)	McBride (1963)	Folk et al. (1970)	Williams et al. (1982)	Pettijohn et al. (1987)
11	2.635-2.640	λιθικός βάκης	αστριούχος λιθαρενίτης	λιθαρενίτης	λιθικός βάκης	λιθικός γραουβάκης
12	2.648-2.653	λιθικός βάκης	αστριούχος λιθαρενίτης	αστριούχος λιθαρενίτης	λιθικός βάκης	λιθικός γραουβάκης
13	2.670-2.675	αρκοζικός αρενίτης	αρκόζης	αστριοαρενίτης	αστριούχος αρενίτης	αρκόζης-αρκοζικός αρενίτης
14	2.691-2.695	αρκοζικός βάκης	αρκόζης	αστριοαρενίτης	αστριούχος βάκης	αστριούχος γραουβάκης
15	2.710-2.720	αστριούχος βάκης	λιθικός υποαρκόζης	λιθικός αστριοαρενίτης	αστριούχος βάκης	αστριούχος γραουβάκης
16	2.755-2.760			Πηλόλιθος		
17	2.770-2.777	αρκοζικός βάκης	λιθικός αρκόζης	λιθικός αστριοαρενίτης	αστριούχος βάκης	αστριούχος γραουβάκης
18	2.797-2.803	αρκοζικός αρενίτης	λιθικός αρκόζης	λιθικός αστριοαρενίτης	αστριούχος αρενίτης	λιθ. αρκόζης-αρκοζ. αρενίτης
19	2.810-2.820	αρκοζικός βάκης	λιθικός αρκόζης	λιθικός αστριοαρενίτης	αστριούχος βάκης	αστριούχος γραουβάκης
110	2.830-2.840	αστριούχος αρενίτης	Υποαρκόζης	αστριοαρενίτης	αστριούχος αρενίτης	αρκόζης-αρκοζικός αρενίτης
111	2.850-2.855	αρκοζικός αρενίτης	αρκόζης	αστριοαρενίτης	αστριούχος αρενίτης	αρκόζης-αρκοζικός αρενίτης
112	2.860-2.870	αρκοζικός αρενίτης	λιθικός αρκόζης	λιθικός αστριοαρενίτης	αστριούχος αρενίτης	λιθ. αρκόζης-αρκοζ. αρενίτης
113	2.910-2.920	αρκοζικός βάκης	λιθικός αρκόζης	λιθικός αστριοαρενίτης	αστριούχος βάκης	αστριούχος γραουβάκης
114	2.930-2.940	αστριούχος βάκης	λιθικός υποαρκόζης	λιθικός αστριοαρενίτης	αστριούχος βάκης	αστριούχος γραουβάκης
115	2.948-2.960			Πηλόλιθος		

4.2.3 Ταξινόμηση πηλόλιθων

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως (σχήμα 4.12), τα δείγματα **I6** και **I15** χαρακτηρίζονται λιθολογικά κατά *Sheppard (1954)* ως μίγμα άμμου – ιλύος – αργίλου, ενώ κατά *Folk et al. (1970)* ως αμμοπηλώδη. Πρόκειται επομένως για δύο δείγματα που ανήκουν στη γενική ομάδα των λεπτομερών κλαστικών ιζηματογενών πετρωμάτων, δηλαδή τους πηλόλιθους.

Η ταξινόμηση των πηλολίθων μπορεί να γίνει είτε λαμβάνοντας υπόψη τα ιστολογικά χαρακτηριστικά τους (αναλογία μεγέθους κόκκων, βαθμός συμπαγοποίησης κ.α.) είτε χρησιμοποιώντας την ορυκτολογική σύσταση ολικού δείγματος. Στη συγκεκριμένη διατριβή έγινε ταξινόμηση των δύο λεπτομερών κλαστικών δειγμάτων (**I6** και **I15**) κατά *Ingram (1953), Folk (1965), Blatt & Murray (1980), Tucker (2001)* και *Potter et al. (2005),* λαμβάνοντας υπόψη τα ιστολογικά χαρακτηριστικά τους, ενώ κατά *Ganero – Diaz et al. (2013)* χρησιμοποιώντας την ορυκτολογική σύσταση ολικού δείγματος, όπως αυτή υπολογίστηκε για τα συγκεκριμένα δείγματα.

Στον πίνακα 4.8 παρουσιάζεται η ταξινόμηση των ιζηματογενών πετρωμάτων που περιέχουν >50% ιλύ ή/και άργιλο κατά *Ingram (1953)*. Από τον συγκεκριμένο πίνακα προκύπτει ότι τα δείγματα **I6** και **I15** λαμβάνοντας υπόψη τα λιθολογικά χαρακτηριστικά του πίνακα 4.2 από τον οποίο προκύπτει ότι επικρατεί η ιλύς, αλλά και τη μακροσκοπική εικόνα των θρυμμάτων τα οποία είναι συμπαγή και μαζώδη, ταξινομούνται ως ιλυόλιθοι.

Αναλογία λεπτομερών λιθολογικών κλασμάτων	Χωρίς ιδιαίτερα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά	Συμπαγής	Σχιστός / φυλλώδης
Τυχαία αναλογία ιλύος-αργίλου	Πηλώδες πέτρωμα	Πηλόλιθος	Σχιστοπηλός
Ιλύς > Άργιλος	Ιλυώδες πέτρωμα	Ιλυόλιθος	Σχιστή ιλύς
Άργιλος > Ιλύς	Αργιλώδες πέτρωμα	Άργιλος	Σχιστάργιλος

Πίνακας 4.8. Ταξινόμηση πετρωμάτων που περιέχουν >50% ιλύ ή/και άργιλο (Ingram 1953).

Στον πίνακα 4.9 παρουσιάζεται η ταξινόμηση των πηλόλιθων κατά Folk (1965). Από τον συγκεκριμένο πίνακα και λαμβάνοντας υπόψη τη σχετική αναλογία ιλύος-αργίλου, όπως προκύπτει από τα δεδομένα του πίνακα 4.2, αλλά και τη μακροσκοπική εικόνα των

εξεταζόμενων δειγμάτων προκύπτει ότι τα δείγματα **Ι6** (ιλύς 59%, άργιλος 41%) και **Ι15** (ιλύς 65%, άργιλος 35%) ταξινομούνται ως πηλόλιθοι.

Πίνακας 4.9. Διάκριση πηλωδών πετρωμάτων με βάση τη δομή και την υφή τους (Folk, 1965).

Αναλογία λεπτομερών λιθολογικών κλασμάτων	Μαλακός	Σκληρός	Σκληρός, φυλλώδης
>2/3 ιλύς	Ιλύς	Ιλυόλιθος	Σχιστή ιλύς
Ιλύς ≈ άργιλος	Πηλός	Πηλόλιθος	Σχιστοπηλός
>2/3 άργιλος	Άργιλος	Αργιλόλιθος	Σχιστάργιλος

Στον πίνακα 4.10 παρουσιάζεται ταξινόμηση των πηλόλιθων κατά *Blatt & Murray* (1980). Από τον συγκεκριμένο πίνακα προκύπτει ότι τα δείγματα **I6** και **I15** λαμβάνοντας υπόψη τη σχετική αναλογία ιλύος-αργίλου και τη μακροσκοπική τους εικόνα ταξινομούνται ως πηλόλιθοι.

Πίνακας 4.10. Ταξινόμηση των πηλόλιθων κατά Blatt & Murray (1980).

Αναλογία λεπτομερών λιθολογικών κλασμάτων	Κριτήρια μακροσκοπικής παρατήρησης	Φυλλώδης πηλόλιθος	Μη φυλλώδης πηλόλιθος	
>2/3 ιλύς	Άφθονη ιλύς ορατή με λούπα	Σχιστή ιλύς	Ιλυόλιθος	
2/3 < ιλύς > 1/3	Τραχεία επιφάνεια	Σχιστοπηλός	Πηλόλιθος	
>2/3 άργιλος	Λεία επιφάνεια	Σχιστάργιλος	Αργιλόλιθος	

Τέλος, στον πίνακα 4.11 παρουσιάζεται ταξινόμηση των πηλόλιθων κατά *Potter et al.* (2005). Από τη σχετική αναλογία ιλύος–αργίλου και τη μακροσκοπική τους εικόνα, προκύπτει ότι τα δείγματα **I6** και **I15** ταξινομούνται ως *πηλόλιθοι*.

Πίνακας 4.11. Ταξινόμηση των πηλόλιθων κατά Potter et al. (2005).

Ποσοστιαία κατ	ανομή κόκκων	αργίλου	0-32	33-65	66-100
Φυσική εμφάνιση			Τραχύς	Αμμώδης	Λιπαρός
Αποσκληρυμένοι	Στρώματα	>10mm	Στρωματώδης ιλυόλιθος	Πηλόλιθος	Αργιλόλιθος
	Φύλλα	<10mm	Φυλλώδης ιλυόλιθος	Σχιστοπηλός	Σχιστάργιλος

Στο σχήμα 4.23 παρουσιάζεται η ταξινόμηση κατά *Tucker (2001)* των πλούσιων σε πυρίτιο κλαστικών ιζηματογενών πετρωμάτων, λαμβάνοντας υπόψη τη σχετική αναλογία
των λιθολογικών κλασμάτων άμμου-ιλύος-αργίλου. Σύμφωνα με αυτό το διάγραμμα και λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα του πίνακα 4.2, τα εξεταζόμενα δείγματα **Ι6** και **Ι15** ταξινομούνται ως αμμώδεις πηλόλιθοι.



Σχήμα 4.23. Ταξινόμηση των εξεταζόμενων πηλόλιθων κατά Tucker (2001).

Στον πίνακα 4.12 παρουσιάζεται συγκεντρωτικά η ταξινόμηση των εξεταζόμενων πηλολιθικών δειγμάτων. Όπως προκύπτει από τον παρακάτω πίνακα, τα δείγματα **I6** και **I15**, σε 4 από τα 5 συστήματα, ταξινομούνται ως πηλόλιθοι.

Δείγματα	Ingram (1953)	Folk (1965)	Blatt & Murray (1980)	Tucker (2001)	Potter eτ al. (2005)
16	Ιλυόλιθος	Πηλόλιθος	Πηλόλιθος	Αμμώδης πηλόλιθος	Πηλόλιθος
115	Ιλυόλιθος	Πηλόλιθος	Πηλόλιθος	Αμμώδης πηλόλιθος	Πηλόλιθος

Πίνακας 4.12 Συγκεντρωτικά η ταξινόμηση των εξεταζόμενων πηλολιθικών δειγμάτων.

Σύμφωνα με τους *Ganero – Diaz et al. (2013),* οι οργανικοί πηλόλιθοι, οι οποίοι συχνά αναφέρονται ως σχιστοπηλοί, είναι λεπτομερή κλαστικά, ιζηματογενή πετρώματα που περιέχουν ολικό οργανικό άνθρακα (TOC) περισσότερο από 2% και εμφανίζουν πολύπλοκη ορυκτολογική σύσταση, αποτελούμενη τόσο από βιογενούς, όσο και από λιθογενούς προέλευσης πυριτικά και/ή ανθρακικά κλαστικά υλικά που έχουν υποστεί διαγένεση. Με βάση λοιπόν ορυκτολογικά κριτήρια, οι συγκεκριμένοι συγγραφείς ταξινομούν τους οργανικούς πηλόλιθους σύμφωνα με το τριγωνικό διάγραμμα του σχήματος 4.24 με κορυφές τα αργιλικά ορυκτά, τα ανθρακικά ορυκτά και το άθροισμα του χαλαζία, των αστρίων και των μαρμαρυγιών. Οπότε τα εξεταζόμενα δείγματα **Ι6** και **Ι15** χαρακτηρίζονται ως πλούσιοι σε άργιλο πυριτικοί πηλόλιθοι.



Σχήμα 4.24. Ταξινόμηση των εξεταζόμενων πηλόλιθων κατά Ganero-Diaz et al. (2013).

Στον πίνακα 4.13 δίνεται η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων **I6** και **I15** (πίνακας 4.6), η οργανική ύλη (πίνακας 4.1) και ο ολικός οργανικός άνθρακας που υπολογίστηκε με βάση την οργανική ύλη, σύμφωνα με τον *Αλεξιάδη (1972)*.

Δείγμα	Qz+Fps+Mic	Cal + Dol	Cl	ОМ	тос
16	78	9	13	3,9	2,2
115	79	5	16	4,2	2,3

Πίνακας 4.13. Συστατικά των εξεταζόμενων πηλολιθικών δειγμάτων.

Σύμβολα ορυκτών όπως στον πίνακα 4.5, ΟΜ: οργανική ύλη, TOC: ολικός οργανικός άνθρακας.

Από την αξιολόγηση των τιμών του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) προκύπτει ότι τα δείγματα **I6** και **I15** είναι οργανικοί πηλόλιθοι, ενώ από την προβολή των δεδομένων της ορυκτολογικής σύστασης στο σχήμα 4.24, προκύπτει ότι τα εξεταζόμενα δείγματα ταξινομούνται ως πλούσιοι σε αργιλικά ορυκτά πυριτικοί πηλόλιθοι.

Τα κύρια συστατικά των πηλόλιθων είναι τα αργιλικά ορυκτά με πιο συνηθισμένα μέλη τον ιλλίτη, ορυκτά της ομάδας του καολινίτη, ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών, χλωρίτες, καθώς και τις ενδοστρωματωμένες μορφές τους. Τα αργιλικά ορυκτά μπορεί να προέρχονται από τη διάβρωση ηπειρωτικής προέλευσης υλικού, το θρυμματισμό ασταθών κόκκων εντός της λεκάνης απόθεσης ή να σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της διαγένεσης.

Όσον αφορά τα υπόλοιπα ορυκτά που συναντώνται στους πηλόλιθους, υψηλή σχετικά συγκέντρωση παρουσιάζει ο χαλαζίας. Το μέγεθός του ποικίλλει από κοκκομετρία άμμου έως ιλύος. Ο αδρομερής χαλαζίας (μέγεθος άμμου) είναι αποστρογγυλεμένος σε αντίθεση με τον πιο λεπτομερή (μέγεθος ιλύος) που είναι τραχύς και γωνιώδης. Επίσης, ο λεπτόκοκκος χαλαζίας προέρχεται από την αιολική και υδατική αποσάθρωση. Επιπλέον, ο χαλαζίας στους πηλόλιθους μπορεί να είναι αποτέλεσμα διαγένεσης παρά κλαστικός. Οι τοπικές διακυμάνσεις του χαλαζία, όπως στο μέγεθος των κόκκων του αλλά και στην ποσο-στιαία αναλογία του μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παλαιογεωγραφικές μελέτες. Άλλα ορυκτά που εμφανίζονται σε μικρές περιεκτικότητες είναι οι άστριοι, οι οποίοι είναι γενικά ασταθείς στη μηχανική και χημική αποσάθρωση σε σχέση με το χαλαζία. Λόγω όμως της μικρότερης διαπερατότητας που έχουν οι πηλόλιθοι σε σχέση με τους ψαμμίτες, οι άστριοι είναι δυνατόν να διατηρούνται σε αυτά τα ιζήματα και το ποσοστό τους στο κλάσμα της άμμου και της ιλύος να χρησιμοποιείται για τη μελέτη της προέλευσης των ιζημάτων. Υπάρχουν και άλλα ορυκτά που συναντώνται, όπως ο μοσχοβίτης και ο βιοτίτης, με μικρές όμως συγκεντρώσεις. Ασβεστίτης είναι επίσης δυνατόν να περιέχεται και το ποσοστό του ποικίλει ανάλογα με την προσφορά οργανικής ύλης ή όχι. Εξαιτίας της διαγένεσης, υπάρχει περίπτωση εμφάνισης δολομίτη ή/και σιδερίτη ως κρυστάλλων συγκεντρωμένων σε κονδύλους. Σε τοπικές εμφανίσεις μπορούν να συγκεντρωθούν και άλλα ορυκτά, όπως γλαυκονίτης, αιματίτης, γύψος - ανυδρίτης και αλίτης. Τέλος, σημαντική παρουσία έχει η οργανική ύλη, ειδικά στους χαρακτηριστικούς μαύρου χρώματος πηλόλιθους. Αν αυτές οι συγκεντρώσεις είναι υψηλές, τότε είναι πιθανός ο σχηματισμός υδρογονανθράκων.

72

4.3 Χημικές αναλύσεις

Η χημική σύσταση αποτελεί το μέσο για την εύρεση της προέλευσης και των αποθετικών περιβαλλόντων στους ψαμμίτες. Η γεωχημεία επίσης συντελεί στην παροχή πληροφοριών που σχετίζονται με τη χημεία των κύριων στοιχείων, αλλά και των ιχνοστοιχείων, γεγονός που βοηθά στην ερμηνεία της τεκτονικής τοποθέτησης των ψαμμιτών.

Η ανάλυση της χημικής σύστασης χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, στα κύρια στοιχεία και στα ιχνοστοιχεία. Στην πρώτη περίπτωση, τα κύρια στοιχεία είναι σε αφθονία, η περιεκτικότητά τους μετριέται σε % κ.β. και παρουσιάζονται ως οξείδια. Στην δεύτερη περίπτωση, τα ιχνοστοιχεία είναι σε μικρότερες ποσότητες, η περιεκτικότητά τους υπολογίζεται σε μέρη εκατομμυριοστού (ppm) ή σε μέρη δισεκατομμυριοστού (ppb) και παρουσιάζονται ως στοιχεία. Όσον αφορά τα κύρια στοιχεία στα κλαστικά ιζηματογενή πετρώματα, αυτά μπορούν να ομαδοποιηθούν ανάλογα με το ποσοστό συμμετοχής τους. Το πυρίτιο είναι το κυρίαρχο οξείδιο που επικρατεί, ενώ στη δεύτερη ομάδα το αργίλιο, το ασβέστιο, το νάτριο, το κάλιο και το θείο συμμετέχουν σε αρκετό ποσοστό και τέλος το τιτάνιο, ο σίδηρος, το μαγγάνιο, το μαγνήσιο και ο φώσφορος συμμετέχουν στη χημική σύσταση με μικρή περιεκτικότητα.

4.3.1 Κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία

Στον πίνακα 4.13 παρουσιάζεται η χημική σύσταση των εξεταζόμενων ψαμμιτικών δειγμάτων. Επίσης, για συγκριτική αξιολόγηση δίνονται η παγκόσμία μέση σύσταση των ψαμμιτών (*Turekian & Wedepohl, 1961*) και η μέση σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού (*Taylor & McLennan, 1985*).

Το SiO₂ κυμαίνεται μεταξύ 30,89% κ.β. (δείγμα **I1**) και 78,98% (δείγμα **I3**). Το TiO₂ κυμαίνεται μεταξύ 0,05 και 0,31% κ.β. (δείγμα **I7**). Το Al₂O₃ κυμαίνεται μεταξύ 6,11% κ.β. (δείγμα **I1**) και 10,22% κ.β. (δείγμα **I7**). Το Fe₂O_{3t} κυμαίνεται μεταξύ του 0,68% κ.β. (δείγμα **I1**) και 2,44% κ.β. (δείγμα **I1**). Το MnO κυμαίνεται μεταξύ 0,02% κ.β. (δείγματα **I3**, **I4**, **I8**, **I10**, **I11** και **I13**) και 0,05% κ.β. (δείγμα **I1**). Το Na₂O κυμαίνεται μεταξύ 1,23% κ.β. (δείγμα **I1**) και 2,00% κ.β. (δείγμα **I1**). Το K₂O κυμαίνεται μεταξύ 1,74% κ.β. (δείγμα **I1**) και 3,41% κ.β. (δείγμα **I13**). Το P₂O₅ κυμαίνεται μεταξύ 0,02% κ.β. (δείγμα **I3**) και 0,14% κ.β. (δείγμα **I1**). Τέλος, το SO₃ κυμαίνεται μεταξύ 0,67% κ.β. (δείγμα **I3**) και 4,27% κ.β. (δείγμα **I7**).

είγμα	11	12	13	14	15	17	18	19	110	111	112	113	114	Π.Μ.Σ.Ψ.²
	30,89	55,62	78,98	73,81	69,34	52,12	73,54	67,43	76,45	76,28	72,81	71,06	68,78	78,73
	0,19	0,11	0,05	0,09	0,14	0,31	0,07	0,10	0,07	0,07	0,09	0,12	0,15	0,25
3	6,11	6,99	7,48	7,96	9,03	10,22	7,77	8,25	7,74	7,70	7,85	8,89	9,01	4,72
ßt	2,44	2,26	0,88	1,00	1,63	2,88	0,87	1,09	0,73	0,68	1,06	1,03	1,40	1,40
)	4,12	3,23	1,15	1,66	1,95	5 <i>,</i> 56	2,20	3,69	2,09	2,05	2,69	2,01	2,99	1,16
)	0,05	0,04	0,02	0,02	0,03	0,05	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	-
	26,01	12,89	2,90	4,43	5,11	6,51	4,38	5,12	3,11	3,07	4,07	4,36	3,98	5,47
)	1,23	1,66	1,77	1,83	1,92	1,92	1,71	1,86	1,67	1,63	1,73	1,96	2,00	0,44
	1,74	2,35	2,92	2,93	3,32	3,22	3,05	3,12	3,14	3,14	3,04	3,41	3,32	1,29
	0,14	0,09	0,02	0,04	0,05	0,10	0,03	0,05	0,03	0,03	0,04	0,05	0,05	0,04
	1,72	1,25	0,67	1,12	1,77	4,27	1,02	1,37	1,05	0,95	1,22	1,75	2,30	0,06
1	25,10	13,53	3,09	5,01	5,68	12,80	5,26	7,86	3,89	4,35	5,37	5,29	5,94	
.0	99,74	100,01	99,93	99,90	99,96	99,96	99,92	99,96	99,97	99,96	99,98	99,95	99,96	

14. Χημική ανάλυση κύριων στοιχείων (% κ.β.) των εξεταζόμενων ψαμμιτικών δειγμάτων.

λεια πύρωσης (1050 °C/2h), ²: Παγκόσμία μέση σύσταση ψαμμιτών *(Turekian & Wedepohl, 1961),* ³: Άνω ηπειρωτικός φλοιός *(Taylor & McLenno* 1995). Στο σχήμα 4.25 παρουσιάζεται η κατακόρυφη μεταβολή της συγκέντρωσης των κύριων στοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων. Διαπιστώνεται ότι αυτά ομαδοποιούνται σε 3 ομάδες οι οποίες δείχνουν και την κοινή προέλευση των συγκεκριμένων στοιχείων. Ομάδα 1 τα χαμηλής περιεκτικότητας TiO₂, Fe₂O_{3t}, MnO, MgO και P₂O₅. Ομάδα 2 τα μέσης περιεκτικότητας Al₂O₃, Na₂O, K₂O και SO₃ και ομάδα 3 το SiO₂. Εξαίρεση αποτελεί το CaO που στα δείγματα **Ι1** και **Ι2** εμφανίζει πολύ υψηλή συγκέντρωση, διαφορετικά παρουσιάζει την τάση της ομάδας 2.



Σχήμα 4.25. Μεταβολή της συγκέντρωσης των κύριων στοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων σε συσχέτιση με το βάθος.

Σε σύγκριση με την παγκόσμία μέση σύσταση των ψαμμιτών (*Turekian & Wedepohl, 1961*) τα εξεταζόμενα δείγματα είναι πολύ εμπλουτισμένα σε SO₃, εμπλουτισμένα σε Al₂O₃, K₂O, Na₂O και MgO και μη εμπλουτισμένα στα υπόλοιπα κύρια στοιχεία (σχήμα 4.26).



Σχήμα 4.26. Χημική σύσταση κύριων στοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων, κανονικοποιημένη ως προς την παγκόσμία μέση σύσταση των ψαμμιτών.

Συγκρινόμενα τα ίδια δείγματα με τη μέση σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού της γης (*Taylor & McLennan, 1985*) προκύπτει ότι αυτά είναι έντονα εμπλουτισμένα σε SO₃, μερικώς εμπλουτισμένα σε MgO και CaO και μη εμπλουτισμένα στα υπόλοιπα κύρια στοιχεία (σχήμα 4.27).



Σχήμα 4.27. Χημική σύσταση κύριων στοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων, κανονικοποιημένη ως προς τη μέση σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού.

Οι παραπάνω εμπλουτισμοί εξηγούνται από την ιδιαιτερότητα των γεωλογικών σχηματισμών που καλύπτουν τη λεκάνη απορροής του Νέστου ποταμού, που σε ποσοστά μεγαλύτερα του 70% αποτελούνται από πλουτωνικά, ηφαιστειακά ή μεταμορφωμένα πετρώματα. Εξαίρεση αποτελούν τα δείγματα **Ι1** και **Ι2** που εμφανίζουν σημαντική συμμετοχή ανθρακικού κλαστικού υλικού το οποίο αποδίδεται στην αποσάθρωση των ανθρακικών σχηματισμών (μάρμαρα) που σε ποσοστό 20,3% καλύπτουν τη λεκάνη απορροής του Νέστου ποταμού. Ακολούθησε η μεταφορά και απόθεση αυτών των υλικών στη λεκάνη Πρίνου-Καβάλας. Επιπλέον, ο έντονος εμπλουτισμός των εξεταζόμενων ψαμμιτικών δειγμάτων σε SO₃, εξηγείται από την παρουσία εντός της λεκάνης οργανικής ύλης η οποία έδωσε γένεση στους υδρογονάνθρακες. Αυτό επιβεβαιώνεται στο σχήμα 4.28 όπου παρουσιάζεται η πολύ καλή συσχέτιση (R²= 0.8884) της οργανικής ύλης των εξεταζόμενων ψαμμιτικών δειγμάτων με την περιεκτικότητά τους σε SO₃. Στη συσχέτιση αυτή δεν ελήφθησαν υπόψη τα δείγματα **Ι1** και **Ι2** τα οποία παρουσιάζουν ιδιαίτερα ιστολογικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά.



Σχήμα 4.28. Συσχέτιση της περιεχόμενης οργανικής ύλης με την περιεκτικότητα σε SO₃ των εξεταζόμενων ψαμμιτικών δειγμάτων.

Στον πίνακα 4.15 δίνεται η περιεκτικότητα των σημαντικότερων ιχνοστοιχείων των εξεταζόμενων ψαμμιτικών δειγμάτων. Επίσης, για συγκριτική αξιολόγηση δίνονται η παγκόσμία μέση σύσταση των ψαμμιτών (*Turekian & Wedepohl, 1961*) και η μέση σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού (*Taylor & McLennan, 1985*).

	11	12	13	14	15	17	18	19	110	111	112	113	114	Π.Μ.Σ.Ψ.¹	А.Н.Ф. ²
Ва	305	248	87	104	137	108	96	78	94	76	93	80	88	10	550
Со	1,95	2,58	1,24	2,12	2,48	1,61	1,76	1,35	1,45	0,58	1,54	2,16	1,94	0,3	10
Cr	10	9	6	5	6	14	5	5	6	9	6	9	14	35	35
Cu	3,68	7,56	2,17	2,69	3,1	2,23	0,99	0,6	1,39	0,47	2	0,62	3,53	-	25
Ga	0,3	0,49	0,46	0,58	0,76	0,98	0,56	0,7	0,53	0,39	0,5	0,68	0,68	12	17
Ni	2,54	1,42	0,51	0,67	1,14	4,09	1,29	0,76	0,59	0,69	0,64	0,76	1,51	2	20
Pb	15,94	11,84	4,69	5,95	7,86	4,77	4,01	3,02	2,59	3,05	5,81	3,69	3,01	7	20
Rb	6,11	8,35	11,35	11,79	13,32	13,46	11,76	12,26	11,95	11,9	11,84	13,26	13,13	60	112
Sr	54,84	40,66	18,39	20,14	21,7	21,8	18,83	26,11	19,12	17,49	19,85	27,59	28,86	20	350
Th	0,85	0,8	0,74	1,01	0,96	1,25	0,98	0,79	0,71	0,7	0,81	0,78	0,97	1,7	10,7
Y	0,36	0,32	0,37	0,44	0,53	0,65	0,48	0,34	0,32	0,35	0,32	0,53	0,56	40	22
Zn	9,5	6,58	1,23	3,11	3,51	8,77	2	2,41	1,54	1,17	1,76	1,89	2,46	16	71
Zr	174,5	202,5	181,2	172,6	172,7	160	165,2	160,8	170,3	165,5	151,1	168,1	163,4	220	190

Πίνακας 4.15. Κατανομή των σημαντικότερων ιχνοστοιχείων (ppm) στα εξεταζόμενα δείγματα ψαμμιτών.

¹: Παγκόσμία μέση σύσταση ψαμμιτών (Turekian & Wedepohl, 1961), ²: Άνω ηπειρωτικός φλοιός (Taylor & McLennan, 1985).

Σε σύγκριση με την παγκόσμία μέση σύσταση των ψαμμιτών (Turekian & Wedepohl, 1961) τα εξεταζόμενα δείγματα είναι πολύ εμπλουτισμένα στα στοιχεία Βa και Co και μη εμπλουτισμένα στα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία (σχήμα 4.29).



Σχήμα 4.29. Χημική σύσταση (ιχνοστοιχεία) των εξεταζόμενων δειγμάτων, κανονικοποιημένη ως προς την παγκόσμία μέση σύσταση των ψαμμιτών.

Συγκρινόμενα τα ίδια δείγματα με τη μέση σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού της γης (*Taylor & McLennan, 1985*) προκύπτει ότι αυτά δεν είναι εμπλουτισμένα σε κανένα ιχνοστοιχείο (σχήμα 4.30).



Σχήμα 4.30. Χημική σύσταση (ιχνοστοιχεία) των εξεταζόμενων δειγμάτων, κανονικοποιημένη ως προς τη μέση σύσταση του άνω ηπειρωτικού φλοιού.

Στον πίνακα 4.16 δίνεται η χημική σύσταση (κύρια στοιχεία και σημαντικότερα ιχνοστοιχεία) των εξεταζόμενων πηλολιθικών δειγμάτων. Επίσης, για συγκριτική αξιολόγηση δίνονται η παγκόσμία μέση σύσταση των σχιστόλιθων (Turekian & Wedepohl, 1961), η μέση σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού (Taylor & McLennan, 1985) και η παγκόσμία μέση σύσταση των δαθιάς θάλασσας (Turekian & Wedepohl, 1961).

Πίνακας 4.16. Κατανομή οξειδίων των κύριων στοιχείων (% κ.β.) και ιχνοστοιχείων (ppm) στους εξεταζόμενους πηλόλιθους.

Οξείδιο/Δείγμα	16	115	Π.Μ.Σ.Σ.²	А.Н.Ф. ³	Π.Μ.Σ.Α.Β.Θ.4
SiO ₂	48,49	54,76	15,62	65,89	53,48
TiO ₂	0,34	0,28	0,77	0,50	0,77
Al ₂ O ₃	10,34	10,54	15,12	15,19	15,87
Fe ₂ O _{3t}	3,25	2,42	6,75	5,00	8,36
MnO	0,07	0,04	0,13	2,21	0,87
MgO	7,01	4,80	2,49	0,08	3,48
CaO	6,18	7,11	3,09	4,20	4,06
Na ₂ O	1,84	2,10	1,29	3,90	5,39
K ₂ O	3,19	3,36	3,20	3,37	3,01
P ₂ O ₅	0,12	0,09	0,16	0,16	0,34
SO ₃	4,49	3,82	0,24	0,24⁵	0,13
L.O.I. ¹	14,65	10,66			
Σύνολο	99,96	99,97			
As	0,56	0,37	13	1,5	13
Ва	111	86,3	580	550	2300
Со	4,16	2	19	10	74
Cr	27,6	7	90	35	90
Cu	3,22	1,93	45	25	250
Ga	1,06	0,91	19	17	20
Ni	3,89	2,43	68	20	225
Pb	5,41	4,14	20	20	80
Rb	13,31	13,27	140	112	100
Se	0,16	0,04	0,6	50	0,17
Sr	18,83	32,12	300	350	180
Th	1,46	1,12	12	10,7	7
V	3,03	1,28	130	60	120
Y	0,72	0,7	26	22	90
Zn	11,31	4,43	95	71	165
Zr	144,2	142,7	160	190	150

¹L.O.I.: Απώλεια πύρωσης (1050 °C/2h), ²: Παγκόσμία μέση σύσταση σχιστόλιθων (Turekian & Wedepohl, 1961), ³: Άνω ηπειρωτικός φλοιός (Taylor & McLennan, 1985), ⁴: Παγκόσμία μέση σύσταση αργίλων βαθιάς θάλασσας (Turekian & Wedepohl, 1961), ⁵: Wedepohl (1995).

Το SiO₂ μετρήθηκε 48,49% κ.β. (δείγμα **I6**) και 54,76% (δείγμα **I15**). Το TiO₂ μετρήθηκε 0,28% κ.β. (δείγμα **I15**) και 0,34% κ.β. (δείγμα **I6**). Το Al₂O₃ μετρήθηκε 10,34% κ.β. (δείγμα **I6**) και 10,54% κ.β. (δείγμα **I15**). Το Fe₂O_{3t} μετρήθηκε 2,42% κ.β. (δείγμα **I15**) και 3,25% κ.β. (δείγμα **I6**). Το MnO μετρήθηκε τιμές 0,04% κ.β. (δείγμα **I15**) και 0,07% κ.β. (δείγμα **I6**). Το MgO μετρήθηκε 4,8% κ.β. (δείγμα **I15**) και 7,01% κ.β. (δείγμα **I6**). Το CaO μετρήθηκε 6,18% κ.β. (δείγμα **I6**) και 7,11% κ.β. (δείγμα **I15**). Το Na₂O μετρήθηκε 1,84% κ.β. (δείγμα **I6**) και 2,1% κ.β. (δείγμα **I15**). Το K₂O μετρήθηκε 3,19% κ.β. (δείγμα **I6**) και 3,36% κ.β. (δείγμα **I15**). Το P₂O₅ μετρήθηκε 0,09% κ.β. (δείγμα **I15**) και 4,49% κ.β. (δείγμα **I6**).



Σχήμα 4.31. Χημική σύσταση (κύρια στοιχεία) των εξεταζόμενων δειγμάτων, κανονικοποιημένη ως προς την παγκόσμία μέση σύσταση των σχιστόλιθων.

Στο σχήμα 4.31 παρουσιάζεται η κανονικοποίηση των οξειδίων (κύρια στοιχεία) των εξεταζόμενων δειγμάτων ως προς την παγκόσμία μέση σύσταση των σχιστόλιθων (*Turekian* & *Wedepohl, 1961*). Όπως προκύπτει από το παραπάνω διάγραμμα τα εξεταζόμενα πηλολιθικά δείγματα είναι πολύ εμπλουτισμένα στο SO₃, εμπλουτισμένα σε SiO₂, MgO, CaO και Na₂O και μη εμπλουτισμένα σε TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O_{3t}, MnO, K₂O και P₂O₅. Στο σχήμα 4.32 παρουσιάζεται η κανονικοποίηση των οξειδίων (κύρια στοιχεία) των εξεταζόμενων δειγμάτων ως προς τον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό *(Taylor & McLennan, 1985).* Όπως προκύπτει από το παρακάτω διάγραμμα τα εξεταζόμενα πηλολιθικά δείγματα είναι πολύ εμπλουτισμένα στο SO₃, εμπλουτισμένα σε MgO και CaO και μη εμπλουτισμένα σε SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O_{3t}, MnO, Na₂O, K₂O και P₂O₅.



Σχήμα 4.32. Χημική σύσταση (κύρια στοιχεία) των εξεταζόμενων δειγμάτων, κανονικοποιημένη ως προς τη μέση σύσταση του άνω ηπειρωτικού φλοιού.

Στο σχήμα 4.33 παρουσιάζεται η κανονικοποίηση των οξειδίων (κύρια στοιχεία)των εξεταζόμενων δειγμάτων ως προς την παγκόσμία μέση σύσταση των αργίλων βαθιάς θάλασσας (Turekian & Wedepohl, 1961). Όπως προκύπτει από το παρακάτω διάγραμμα τα εξεταζόμενα πηλολιθικά δείγματα είναι πολύ εμπλουτισμένα στο SO₃, εμπλουτισμένα σε MgO και CaO και μη εμπλουτισμένα σε SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O_{3t}, MnO, Na₂O, K₂O και P₂O₅.

Στα σχήματα 4.34, 4.35 και 4.36 παρουσιάζεται η κανονικοποίηση των ιχνοστοιχείων των εξεταζόμενων πηλολιθικών δειγμάτων ως προς την παγκόσμία μέση σύσταση των σχιστόλιθων (Turekian & Wedepohl, 1961), τον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό (Taylor & McLennan, 1985) και την παγκόσμία μέση σύσταση των αργίλων βαθιάς θάλασσας (Turekian & Wedepohl, 1961), αντίστοιχα. Όπως προκύπτει από την αξιολόγηση αυτών των διαγραμμάτων κανένα από τα ιχνοστοιχεία που μετρήθηκαν δεν είναι εμπλουτισμένο στα εξεταζόμενα δείγματα.



Σχήμα 4.33. Χημική σύσταση (κύρια στοιχεία) των εξεταζόμενων δειγμάτων, κανονικοποιημένη ως προς την παγκόσμία μέση σύσταση των αργίλων βαθιάς θάλασσας.



Σχήμα 4.34. Χημική σύσταση (ιχνοστοιχεία) των εξεταζόμενων δειγμάτων, κανονικοποιημένη ως προς την παγκόσμία μέση σύσταση των σχιστόλιθων.



Σχήμα 4.35. Χημική σύσταση (ιχνοστοιχεία) των εξεταζόμενων δειγμάτων, κανονικοποιημένη ως προς τη μέση σύσταση του άνω ηπειρωτικού φλοιού.



Σχήμα 4.36. Χημική σύσταση (ιχνοστοιχεία) των εξεταζόμενων δειγμάτων, κανονικοποιημένη ως προς την παγκόσμία μέση σύσταση των αργίλων βαθιάς θάλασσας.

4.3.2 Χημική ταξινόμηση

Οι ψαμμίτες, εκτός της ιστολογικής και ορυκτολογικής ταξινόμησης, μπορούν να ταξινομηθούν και χημικά με χρήση αναλύσεων των κύριων στοιχείων τους. Η χημική σύσταση ενός ψαμμίτη εξαρτάται από την ορυκτολογική του σύσταση, η οποία με τη σειρά της αντανακλά τις ιζηματογενείς διεργασίες που έλαβαν χώρα για το σχηματισμό του συγκεκριμένου πετρώματος, τη σύσταση του/των πρωτόλιθου/ων, καθώς και το γεωτεκτονικό καθεστώς στο οποίο συνέβησαν όλες αυτές οι διεργασίες. Έτσι, είναι δυνατόν να παρατηρείται μία ευρεία διακύμανση στην αναλογία των κύριων στοιχείων στη χημική σύσταση ενός ψαμμίτη και ανάλογα με την προέλευση του κλαστικού υλικού και το γεωτεκτονικό περιβάλλον να διακρίνονται πλούσιοι ή φτωχοί σε SiO₂, Al₂O₃, Na₂O ή K₂O ψαμμίτες (*Pettijohn et al., 1973*).

Μία πρώτη προσπάθεια γεωχημικής ταξινόμησης των ψαμμιτών έγινε από τους *Blatt et al. (1972)* λαμβάνοντας υπόψη, σε ένα τριγωνικό διάγραμμα, την αναλογία Fe₂O_{3t}+MgO, Na₂O και K₂O στις τρεις κορυφές αντίστοιχα. Με αυτή την ταξινόμηση οι ψαμμίτες ομαδοποιούνται σε σιδηρομαγνησιούχους – καλιούχους, νατριούχους και καλιούχους, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.37.



Σχήμα 4.37. Χημική ταξινόμηση ψαμμιτών κατά Blatt et al. (1972).

Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψη τα δεδομένα του πίνακα 4.13 και σύμφωνα με την προβολή των δειγμάτων στο τριγωνικό διάγραμμα (σχήμα 4.41), τα εξεταζόμενα δείγματα ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες, στους σιδηρομαγνησιούχους – καλιούχους ψαμμίτες και στους καλιούχους ψαμμίτες. Αναλυτικότερα τα δείγματα **Ι1**, **Ι2** και **Ι7** ανήκουν στους *σιδηρομαγνησιούχους – καλιούχους – καλιούχους ψαμμίτες*, ενώ τα δείγματα **Ι3**, **Ι4**, **Ι5**, **Ι8**, **Ι9**, **Ι10**, **Ι11**, **Ι12**, **Ι13** και **Ι14** ανήκουν στους *καλιούχους ψαμμίτες*. Κανένα δείγμα δεν ταξινομείται στους *νατριούχους ψαμμίτες*, γεγονός που δείχνει την επικράτηση των καλιούχων ορυκτών (π.χ. Κ–άστριοι και μαρμαρυγίες) σε βάρος των νατριούχων (π.χ. πλαγιόκλαστα).

Μεταβολές στην αναλογία των αλκαλίων Na₂O και K₂O μπορούν επιπλέον να χρησιμοποιηθούν για το διαχωρισμό και ταξινόμηση των ψαμμιτών κατ' ανάλογο τρόπο με την ορυκτολογική ταξινόμηση δεδομένου ότι η παρουσία των αλκαλίων συνδέεται απευθείας με την ορυκτολογική και ιστολογική ωριμότητα ενός ψαμμίτη (*Pettijohn et al., 1973*).

Επαναλαμβανόμενοι κύκλοι ιζηματογένεσης οδηγούν στο σχηματισμό ώριμων ψαμμιτών με σταδιακό εμπλουτισμό τους σε χαλαζία, δηλαδή στη χημική τους σύσταση θα εμφανίζεται υψηλό ποσοστό SiO₂, ενώ αντίθετα έντονες συνθήκες ιζηματογένεσης οδηγούν σε ανώριμους ψαμμίτες με χαμηλότερο SiO₂ και υψηλότερες αναλογίες αλκαλίων.

Οι Pettijohn et al. (1973) λαμβάνοντας υπόψη τις αναλογίες Si₂O/Al₂O₃ και Na₂O/K₂O σε λογαριθμική κλίμακα, ταξινόμησαν τους ψαμμίτες σε έξι ευδιάκριτες κατηγορίες όπως αυτές φαίνονται στο σχήμα 4.31. Λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα του πίνακα 4.14 και υπολογίζοντας τους λόγους log (Si₂O/Al₂O₃) και log (Na₂O/K₂O), έγινε ταξινόμηση σύμφωνα με το διάγραμμα του σχήματος 4.38 των εξεταζόμενων ψαμμιτικών δειγμάτων. Από αυτή προέκυψε ότι τα 11 από τα 13 δείγματα ψαμμιτών (I1, I2, I4, I5, I7, I8, I9, I10, I12, I13 και I14), ταξινομούνται ως λιθαρενίτες, ένα δείγμα (I11) ως αρκόζης και ένα δείγμα (I3) ως υπαρκόζης. Οι λιθαρενίτες είναι ουσιαστικά ανώριμες άμμοι και συνεπώς απαιτούνται ιδιαίτερες συνθήκες για το σχηματισμό τους, γεγονός που τους καθιστά πολύτιμους δείκτες για την αξιολόγηση της γεωτεκτονικής εξέλιξης μίας περιοχής και την εύρεση της προέλευσης του κλαστικού υλικού τους. Σύμφωνα με τους *Pettijohn et al. (1973)* οι λιθαρενίτες μπορεί να χαρακτηριστούν ως:

 Αλλουβιακοί ψαμμίτες που αποθέτονται ως λεπτές εναλλαγές στρωμάτων, στενά συνδεμένοι με μολασσικές λεκάνες. Το υλικό προέρχεται από τη διάβρωση του ανερχόμενου ορογενούς και αποτίθεται πλευρικά στη μολασσική λεκάνη.

- Αλλουβιακοί ψαμμίτες που αποθέτονται σε κράτονες από μεγάλους ποταμούς και το κλαστικό υλικό τους είναι κυρίως ηπειρωτικής προέλευσης, και
- Θαλάσσιοι τουρβιδίτες της Τριτογενούς περιόδου ή νεότεροι, καθώς επίσης και σύγχρονοι, που συνδέονται με ιζήματα βαθιάς θάλασσας.

Σύμφωνα με τους Prothero & Schwab (1996) οι λιθαρενίτες συναντώνται γεωτεκτονικά σε ένα ευρύ φάσμα ιζηματογενών αποθετικών περιβαλλόντων (ποτάμία, δελταϊκά και αλλουβιακά) που συνδέονται με ενεργά περιθώρια. Αυτό το τεκτονικό περιβάλλον είναι η πηγή των άφθονων θραυσμάτων, είτε μέσα από την ηφαιστειακή δραστηριότητα του τόξου, είτε από την αποσάθρωση πετρωμάτων σε επιφανειακές διαρρήξεις, ηπειρωτικές συγκρούσεις, τεκτονικές αναθολώσεις και υποβυθίσεις.



Σχήμα 4.38. Χημική ταξινόμηση ψαμμιτών κατά Pettijohn et al. (1973).

Σύμφωνα με τους *Pollak (1979)* και *Proedrou & Papaconstantinou (2004)*, οι ταμιευτήρες της ταφρογενούς λεκάνης Πρίνου – Καβάλας σχηματίστηκαν από τη δράση τουρβιδιτικών ρευμάτων (θαλάσσιο περιβάλλον, έντονη τροφοδοσία κλαστικού υλικού από τη χέρσο, μεγάλες κλίσεις εντός της λεκάνης), τα οποία μετέφεραν τα υλικά που είχαν

αποτεθεί στις παρυφές της λεκάνης κάτω από δελταϊκές – παραθαλάσσιες συνθήκες, στο κέντρο της λεκάνης.

Όπως αναφέρθηκε πριν ο λόγος Si₂O/Al₂O₃ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για την αξιολόγηση της ορυκτολογικής ωριμότητας ενός ψαμμίτη (*Pettijohn et al., 1973*), ενώ σύμφωνα με τον *Herron (1988)*, ο λόγος Fe₂O_{3t}/K₂O μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για τη διάκριση μεταξύ σταθερών και ασταθών ορυκτών. Συγκεκριμένα, χαμηλές αναλογίες Fe₂O_{3t} δείχνουν παρουσία σταθερών ορυκτών, ενώ υψηλές αναλογίες φανερώνουν την ύπαρξη ασταθών ορυκτών στη σύσταση ενός ψαμμίτη, που συνεπάγεται μικρή απόσταση μεταφοράς του κλαστικού υλικού και σημαντική συμμετοχή θραυσμάτων στη σύστασή του.

Λαμβάνοντας υπόψη αυτούς τους δύο λόγους, Si₂O/Al₂O₃ και Fe₂O_{3t}/K₂O, ο *Herron* (1988) ταξινόμησε χημικά τους ψαμμίτες και τους πηλόλιθους σύμφωνα με το σχήμα 4.39. Επιπλέον, κάθε μέλος αυτού του σχήματος ταξινομείται εκ νέου ως μη ασβεστιτικό (Ca < 4%), ασβεστιτικό (4 < Ca < 15%) και ανθρακικό (Ca > 15%).



Σχήμα 4.39. Χημική ταξινόμηση ψαμμιτών και πηλόλιθων κατά Herron (1988).

Λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα των πινάκων 4.15 και 4.16 και υπολογίζοντας τους λογαριθμικούς λόγους log(SiO₂/Al₂O₃) και log(Fe₂O_{3t}/K₂O), 11 από τα 15 εξεταζόμενα

δείγματα ταξινομούνται ως αρκόζες (I2, I3, I4, I5, I8, I9, I10, I11, I12, I13 και I14) και τα υπόλοιπα 4 ως βάκες (I1, I6, I7 και I15). Ιδιαίτερη εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι τα δύο δείγματα που ιστολογικά ταξινομήθηκαν ως πηλόλιθοι, χημικά ταξινομούνται ως βάκες. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην υψηλή συγκέντρωση του χαλαζία σε όλα τα λιθολογικά κλάσματα, που οδηγεί με τη σειρά του στην υψηλή συμμετοχή του SiO₂ στη χημική σύσταση του ολικού δείγματος με αποτέλεσμα ο λόγος SiO₂/Al₂O₃ να είναι αυξημένος. Επιπρόσθετα, συνυπολογίζοντας το ποσοστό του Ca από τους πίνακες 4.13 και I14 ταξινομούνται ως μη ασβεστιτικοί αρκόζες, το δείγμα I2 ως ασβεστιτικός αρκόζης, τα δείγματα I6, I7 και I15 ως ασβεστιτικοί βάκες και τέλος το I1 ως ανθρακικός βάκης.

Στον πίνακα 4.17 δίνεται συγκεντρωτικά η ταξινόμηση των εξεταζόμενων δειγμάτων με χημικά κριτήρια. Σύμφωνα με τους *Blatt et al. (1972)* παρατηρείται συγκέντρωση των δειγμάτων στους καλιούχους ψαμμίτες και μόλις τρία δείγματα στους σιδηρομαγνησιούχους–καλιούχους ψαμμίτες. Σύμφωνα με τους *Pettijohn et al. (1973)* όλα τα δείγματα ταξινομούνται ως λιθαρενίτες. Τέλος, σύμφωνα με τον *Herron (1988)*, τα δείγματα είναι σε καλή συμφωνία με την ταξινόμηση κατά *Blatt et al. (1972)* και αυτά που είναι πλούσια σε Kούχα ορυκτά (καλιούχοι ψαμμίτες) ταξινομούνται ως αρκόζες, ενώ τα υπόλοιπα ως βάκες.

Δείγμα	Blatt et al. (1972)	Pettijohn et al. (1973)	Herron (1988)
11	Σιδηρομαγνησιούχος-καλιούχος ψαμμίτης	Λιθαρενίτης	Βάκης
12	Σιδηρομαγνησιούχος-καλιούχος ψαμμίτης	Λιθαρενίτης	Αρκόζης
13	Καλιούχος ψαμμίτης	Λιθαρενίτης	Αρκόζης
14	Καλιούχος ψαμμίτης	Λιθαρενίτης	Αρκόζης
15	Καλιούχος ψαμμίτης	Λιθαρενίτης	Αρκόζης
16	-	-	Βάκης
17	Σιδηρομαγνησιούχος-καλιούχος ψαμμίτης	Λιθαρενίτης	Βάκης
18	Καλιούχος ψαμμίτης	Λιθαρενίτης	Αρκόζης
19	Καλιούχος ψαμμίτης	Λιθαρενίτης	Αρκόζης
110	Καλιούχος ψαμμίτης	Λιθαρενίτης	Αρκόζης
111	Καλιούχος ψαμμίτης	Λιθαρενίτης	Αρκόζης
l12	Καλιούχος ψαμμίτης	Λιθαρενίτης	Αρκόζης
113	Καλιούχος ψαμμίτης	Λιθαρενίτης	Αρκόζης
114	Καλιούχος ψαμμίτης	Λιθαρενίτης	Αρκόζης
I15	-	-	Βάκης

Πίνακας 4.17. Συνοπτική γεωχημική ταξινόμηση των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Σύμφωνα με τον Τσιραμπίδη (2008) οι αρκόζες είναι ψαμμίτες ηπειρωτικής προέλευσης. Βρίσκονται σε πολύ παχιά και σφηνοειδή στρώματα περιορισμένων περιοχών όπως σε ρηξιγενείς λεκάνες. Φανερώνουν περιβάλλον έντονου αναγλύφου και ισχυρής αποσάθρωσης πετρωμάτων των οποίων οι άστριοι δεν υποβλήθηκαν σε παρατεταμένη αποσάθρωση ή δε μεταφέρθηκαν σε μεγάλες αποστάσεις πριν από την ταφή τους.

Οι γραουβάκες είναι περισσότερο διαδομένοι στα παλαιότερα ιζηματογενή πετρώματα, όπου βρίσκονται συνήθως σε παχιές και εκτεταμένες αποθέσεις με αδιάκριτες στρώσεις. Φανερώνουν περιβάλλον, όπου η αποσάθρωση, μεταφορά, απόθεση και ταφή έγιναν τόσο ραγδαία που δεν πρόλαβε να συμβεί χημική αποσάθρωση. Οι γραουβάκες εναλλάσσονται συνήθως με θαλάσσιους πηλόλιθους και συνοδεύονται πολλές φορές από υποθαλάσσιες ροές λάβας και λεπτές στρώσεις κερατόλιθων. Είναι γενικά θαλάσσιας προέλευσης και πι-στεύεται ότι έχουν αποτεθεί από υποθαλάσσια τυρβώδη ρεύματα.

4.3.3 Προέλευση – Γεωτεκτονικό περιβάλλον

Πολύ σημαντικός παράγοντας στη μελέτη των ιζηματογενών πετρωμάτων είναι ο προσδιορισμός της πηγής προέλευσης, καθώς και το γεωτεκτονικό περιβάλλον απόθεσής τους. Αυτές οι διεργασίες συμπεριλαμβάνουν την πηγή προέλευσης των συστατικών τους από τα μητρικά πετρώματα, το μηχανισμό αποσάθρωσης και μεταφοράς αυτών στα αποθετικά περιβάλλοντα, καθώς και τις φυσικές και χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη θαπτική διαδικασία και τις διαγενετικές αλλαγές που υφίστανται τα κλαστικά υλικά κατά την ταφή και ανύψωσή τους. Στόχος αυτών των μελετών είναι η συμβολή τους στην εύρεση και εκμετάλλευση πιθανών οικονομικών κοιτασμάτων όπως είναι ταμιευτήρες πετρελαίου και φυσικού αερίου, διάφορες μεταλλοφορίες, υπόγειοι υδροφορείς κ.ά.

Η συσχέτιση της προέλευσης και του γεωτεκτονικού περιβάλλοντος με την παλαιογεωγραφία, δίνει σημαντικές πληροφορίες για την ερμηνεία του παλαιοκλίματος, τον τρόπο σχηματισμού των πετρωμάτων, τη λιθολογική και ορυκτολογική σύσταση των νεοσχηματιζόμενων ιζηματογενών πετρωμάτων και της τεκτονικής τοποθέτησής τους (*Boggs, 2009*).

Οι Roser & Korsch (1988) με τη χρήση των γεωχημικών δεδομένων σε δύο διακρίνουσες συναρτήσεις ΔΕ1 και ΔΕ2 διαχώρισαν τα μητρικά πετρώματα από τα οποία προέρχεται το κλαστικό υλικό των ψαμμιτών (σχήμα 4.37).

90

Διακρίνουσα συνάρτηση ΔΕ₁= -1.773*TiO₂ + 0.607*Al₂O₃ + 0.76*Fe₂O₃(t) - 1.5*MgO + 0.616*CaO + 0.509*Na₂O - 1.224*K₂O - 9.09.

Διακρίνουσα συνάρτηση ΔE₂ = 0.445*TiO₂ + 0.07*Al₂O₃ – 0.25*Fe₂O₃(t) – 1.142*MgO + 0.438*CaO + 1.475*Na₂O + 1.426*K₂O – 6.861.

Πιο συγκεκριμένα, το διάγραμμα αυτό χωρίζεται σε τέσσερεις επαρχίες, την όξινη πυριγενή, την ενδιάμεση πυριγενή, τη βασική πυριγενή και τη χαλαζιούχα ιζηματογενή. Από τα δεδομένα του πίνακα 4.14 υπολογίστηκαν οι τιμές των δύο διακρινουσών συναρτήσεων ΔΕ1 και ΔΕ2 για τα εξεταζόμενα ψαμμιτικά δείγματα. Η προβολή τους στο διάγραμμα των *Roser & Korsch (1988)* δείχνει ότι τα δείγματα **Ι3**, **Ι4**, **Ι5**, **Ι7**, **Ι8**, **Ι9**, **Ι10**, **Ι11**, **Ι12**, **Ι13** και **Ι14** ανήκουν στη χαλαζιούχα ιζηματογενή επαρχία.



Σχήμα 4.40. Μητρικά πετρώματα ψαμμιτών (Roser & Korsch, 1988).

Σύμφωνα με τον Laird (1972) τα ιζήματα που εντάσσονται στη χαλαζιούχα ιζηματογενή επαρχία προέρχονται από την έντονη διάβρωση γρανιτικών και γνευσιακών πετρωμάτων, ενώ σύμφωνα με τον Nathan (1976) πρόκειται για επανεπεξεργασμένες άμμους που είχαν αποτεθεί σε διαφορετική θέση και σταδιακά εμπλουτίστηκαν σε σταθερά ορυκτά όπως ο χαλαζίας. Τα αποτελέσματα αυτά (σχήμα 4.40) είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα γεωλογικά δεδομένα της λεκάνης απορροής του Νέστου ποταμού, όπου σε ποσοστό 71,9% καλύπτεται από πλουτωνικά, ηφαιστειακά και μεταμορφωμένα (κυρίως γνεύσιοι) πετρώματα.

Όσον αφορά το γεωτεκτονικό περιβάλλον σχηματισμού των ψαμμιτών υπάρχουν τρεις διαφορετικές προσεγγίσεις που στηρίζονται σε δεδομένα ορυκτολογικής σύστασης (*Dickinson et al., 1983 και Yerino & Maynard, 1984*) ή χημικής ανάλυσης κύριων στοιχείων (*Roser & Korsch, 1986*). Στις δύο πρώτες προσεγγίσεις χρησιμοποιείται τριγωνικό διάγραμμα με κορυφές το χαλαζία, τους αστρίους (Kf + Pl) και τα θραύσματα, ενώ στην τρίτη η περιεκτικότητα του ψαμμίτη σε SiO₂ και ο λογαριθμικός λόγος log(K₂O/Na₂O).

Στο σχήμα 4.41 παρουσιάζεται το τριγωνικό διάγραμμα του Dickinson (1983), όπου γίνεται διαχωρισμός του γεωτεκτονικού περιβάλλοντος σε τρεις γενικές κατηγορίες α) στο ηπειρωτικό τέμαχος που περιλαμβάνει τα πεδία του εσωτερικού κράτονα, του μεταβατικού ηπειρωτικού τεμάχους και του ανυψωμένου υποβάθρου, β) στο μαγματικό τόξο που περιλαμβάνει το αδιαμέλιστο, το μεταβατικό και το διαμελισμένο τόξο και γ) στο ανακυκλωμένο ορογενές.



Σχήμα 4.41. Γεωτεκτονικό περιβάλλον απόθεσης ψαμμιτών κατά Dickinson et al. (1983).

Λαμβάνοντας υπόψη την ορυκτολογική σύσταση (πίνακας 4.6) τα εξεταζόμενα ψαμμιτικά δείγματα προβάλλονται στο τριγωνικό διάγραμμα του σχήματος 4.45 ως εξής:

- δείγματα **I5, I8, I9, I10, I12, I13** και **I14**: ανακυκλωμένο ορογενές
- δείγματα Ι2, Ι4 και Ι7: διαμελισμένο τόξο
- δείγμα I3: μεταβατικό ηπειρωτικό περιθώριο
- δείγμα I11: ανυψωμένο υπόβαθρο
- δείγμα **Ι1**: μεταβατικό τόξο.

Στην πρώτη κατηγορία που αναφέρεται στα ηπειρωτικά τεμάχη (εσωτερικός κράτονας, μεταβατικό ηπειρωτικό περιθώριο και ανυψωμένο υπόβαθρο) η πηγή των ιζημάτων είναι η αποσάθρωση υλικών από κρατονικές περιοχές, ανυψώσεις που λαμβάνουν χώρα σε ηπειρωτικά μέρη και παραμορφώσεις μέσα στον ηπειρωτικό φλοιό. Χαρακτηριστικά η σύσταση αυτών των ιζημάτων είναι χαλαζιο-αστριούχα και φτωχή σε λιθικά θραύσματα. Οι κράτονες είναι γενικά πλούσιοι σε χαλαζία, στο μεταβατικό περιθώριο αυξάνεται η παρουσία των αστρίων και τελικά στο ανυψωμένο υπόβαθρο σχηματίζονται πολύ πλούσιες σε αστρίους άμμοι.

Στη δεύτερη κατηγορία, τα μαγματικά τόξα, η πηγή των ιζημάτων είναι κατά κύριο λόγο μαγματικής προέλευσης από καλύμματα ηφαιστειακής δράσης και πυριγενή πετρώματα (κυρίως γρανιτικά). Καταλαμβάνουν τα χαμηλότερα σημεία του διαγράμματος άρα είναι πλούσια σε αστρίους και λιθικά θραύσματα, όπως οι ηφαιστειοκλαστικές άμμοι.

Στην τρίτη κατηγορία, το ανακυκλωμένο ορογενές, η πηγή των ιζημάτων είναι ιζηματογενή πετρώματα, καθώς και φτωχά ταξινομημένα ηφαιστειακά υλικά και πιθανόν μεταμορφωμένα πετρώματα, τα οποία έχουν υποστεί διάβρωση από ορογενετικές ανυψώσεις και ρηξιγενείς ζώνες.

Στο σχήμα 4.42 παρουσιάζεται το γεωτεκτονικό περιβάλλον απόθεσης των σύγχρονων άμμων βαθιάς θάλασσας σύμφωνα με τους *Yerino & Maynard (1984)* λαμβάνοντας υπόψη σε ένα τριγωνικό διάγραμμα το χαλαζία, τους αστρίους και τα θραύσματα.

Λαμβάνοντας υπόψη την ορυκτολογική σύσταση (πίνακας 4.6) τα εξεταζόμενα ψαμμιτικά δείγματα προβάλλονται στο τριγωνικό διάγραμμα του σχήματος 4.46 κατά Yerino & Maynard (1984). Σύμφωνα με αυτό, τα δείγματα **Ι3**, **Ι4**, **Ι5**, **Ι7**, **Ι8**, **Ι9**, **Ι10**, **Ι11**, **Ι12**, **Ι13** και **Ι14** αποτέθηκαν σε ένα παθητικό περιθώριο, ενώ το δείγμα Ι2 ανήκει σε νησιωτικό οπισθοτόξο. Το δείγμα **Ι1** δεν ταξινομείται.

93



Σχήμα 4.42. Γεωτεκτονικό περιβάλλον απόθεσης ψαμμιτών σύμφωνα με Yerino & Maynard (1984).

Τέλος, στο σχήμα 4.43 παρουσιάζεται η γεωτεκτονική τοποθέτηση του περιβάλλοντος απόθεσης των ψαμμιτών και πηλόλιθων σύμφωνα με τους *Roser & Korsch (1986)* λαμβάνοντας υπόψη τη χημική σύσταση των ψαμμιτών σε SiO₂ και υπολογίζοντας το λογαριθμικό λόγο log(K₂O/Na₂O) από τα δεδομένα του πίνακα 4.14. Σύμφωνα με αυτή την προσέγγιση διακρίνονται τρία γεωτεκτονικά περιβάλλοντα, του μεταβατικού περιθωρίου, του ενεργού ηπειρωτικού περιθωρίου και του νησιωτικού περιθωρίου.

Με βάση το διάγραμμα των *Roser & Korsch (1986)* τα εξεταζόμενα δείγματα εντάσσονται κυρίως σε ένα γεωτεκτονικό περιβάλλον *ενεργού ηπειρωτικού περιθωρίου* (δείγματα **I3, I4, I5, I8, I9, I10, I11, I12, I13** και **I14)**. Τα **I2, I7** και **I15** ανήκουν στο *νησιωτικό περιθώριο*, ενώ τα δείγματα **I1** και **I6** δεν εντάσσονται σε κάποιο γεωτεκτονικό περιβάλλον, γιατί έχουν συγκέντρωση SiO₂ μικρότερη από 50%.

Στην πρώτη ζώνη του παθητικού ηπειρωτικού περιθωρίου οι σχηματισμοί προέρχονται από τη διάβρωση ηπειρωτικών τμημάτων και αποτίθονται σε διάφορους τύπους λεκανών, ενώ συνήθως πρόκειται για ώριμα ιζήματα. Στη δεύτερη ζώνη του ενεργού ηπειρωτικού περιθωρίου τα υλικά προέρχονται από διάφορες πηγές και αποτίθονται δίπλα στα περιθώρια ενεργών πλακών ή σε ρήγματα οριζόντιας μετατόπισης.



Σχήμα 4.43. Γεωτεκτονικό περιβάλλον απόθεσης ψαμμιτών και πηλόλιθων κατά Roser & Korsch (1986).

4.3 Διαγένεση και αργιλικά ορυκτά

Η διαγένεση ενός κλαστικού υλικού ξεκινά από τη στιγμή της απόθεσής του μέχρι την έναρξη της μεταμόρφωσης. Κατά τη διάρκεια της διαγένεσης συμβαίνουν μία σειρά από μεταβολές (βλέπε κεφ. 1) που οδηγούν τελικά το ανόργανο τμήμα των συστατικών ενός ιζήματος να δώσει ορυκτά με πιο σταθερή δομή και το οργανικό τμήμα να μετατραπεί σε υγρούς και σταδιακά αέριους υδρογονάνθρακες.

Οι σημαντικότερες αλλαγές που συμβαίνουν στις ορυκτολογικές φάσεις (σχήμα 1.4) είναι η προοδευτική μετατροπή του σμεκτίτη σε ιλλίτη ή χλωρίτη διαμέσου των μικτών δομών τους S/I και S/Ch, καθώς και η σταδιακή αύξηση της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη. Οι αλλαγές αυτές είναι εντονότερες στο κλάσμα της αργίλου (<2 μm) όπου η παρουσία των φυλλοπυριτικών ορυκτών είναι αυξημένη.

Στα σχήματα 4.44, 4.45, 4.46 και 4.47 παρουσιάζεται η κατά βάθος μεταβολή των ποσοστών του ιλλίτη, του χλωρίτη, του αθροίσματος σμεκτίτη + σμεκτίτη/ιλλίτη και του καολινίτη, στο κλάσμα της αργίλου, αντίστοιχα. Για κάθε διακύμανση υπολογίστηκε ο γραμμικός μέσος όρος που δείχνει την τάση κάθε ορυκτού με το βάθος.



Σχήμα 4.44. Κατανομή με το βάθος του ιλλίτη (% κ.β.) στο κλάσμα της αργίλου.

Σχήμα 4.45. Κατανομή με το βάθος του χλωρίτη (% κ.β.) στο κλάσμα της αργίλου.

Αναλυτικά, στο σχήμα 4.44 παρουσιάζεται η μεταβολή του ιλλίτη με το βάθος. Σύμφωνα με τον πίνακα 4.5, το ποσοστό του ιλλίτη στο κλάσμα της αργίλου κυμαίνεται από 5% κ.β. (δείγμα **I3**) έως 24% κ.β. (δείγμα **I11**), ενώ η γραμμή τάσης του με το βάθος είναι έντονα αυξητική.

Αντίστοιχα, στο σχήμα 4.45 παρουσιάζεται η μεταβολή του χλωρίτη με το βάθος. Σύμφωνα με τον πίνακα 4.5, το ποσοστό του χλωρίτη στο κλάσμα της αργίλου κυμαίνεται από 3% κ.β. (δείγμα **I1**) έως 13,2% κ.β. (δείγμα **I13**), ενώ η γραμμή τάσης του με το βάθος είναι και αυτή έντονα αυξητική.

Στο σχήμα 4.46 παρουσιάζεται η μεταβολή των διογκούμενων αργιλικών ορυκτών (σμεκτίτης + σμεκτίτης/ιλλίτης) με το βάθος. Σύμφωνα με τον πίνακα 4.5, το ποσοστό των διογκούμενων αργιλικών ορυκτών στο κλάσμα της αργίλου κυμαίνεται μεταξύ 3,2% κ.β. (δείγμα **I3**) και 11,2% κ.β. (δείγμα **I6**), ενώ η γραμμή τάσης του είναι ελαφρώς αυξητική με το βάθος.



Σχήμα 4.46. Κατανομή με το βάθος των Σχήμα 4.47. Κατανομή με το βάθος του διογκούμενων ορυκτών (% κ.β.) στο κλάσμα της καολινίτη (% κ.β.) στο κλάσμα της αργίλου. αργίλου.

Στο σχήμα 4.47 παρουσιάζεται η μεταβολή του καολινίτη με το βάθος. Σύμφωνα με τον πίνακα 4.5, το ποσοστό του καολινίτη στο κλάσμα της αργίλου κυμαίνεται από 0,1% κ.β. (δείγμα **I6**) έως 1,3% κ.β. (δείγμα **I5**), ενώ η γραμμή τάσης του με το βάθος είναι σαφώς πτωτική.

Σύμφωνα με τον Tucker (2001) η μετατροπή των διογκούμενων αργιλικών ορυκτών σε ιλλίτη απαιτεί την κυκλοφορία διαλυμάτων πλούσιων σε ιόντα K⁺, ξεκινά σε θερμοκρασίες 70 – 95 °C ανάλογα με τη γεωθερμική βαθμίδα και ολοκληρώνεται σε θερμοκρασίες έως 200 °C (πίνακας 1.1). Λαμβάνοντας υπόψη τη μέση γεωθερμική βαθμίδα (30 °C/Km), αυτό συνεπάγεται ένα μέσο βάθος ταφής και διαγένεσης 2–3 Km. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και βάθη ο καολινίτης μετατρέπεται σε ιλλίτη και χλωρίτη. Οι παρατηρήσεις αυτές έρχονται σε πολύ καλή συμφωνία με τις τάσεις των διαγραμμάτων (σχήματα 4.44 – 4.47), δεδομένου ότι τα εξεταζόμενα δείγματα έχουν ληφθεί από βάθη 2.635 – 2.960 m.

4.4.1 Κρυσταλλικότητα του ιλλίτη

Επιπλέον σημαντικός δείκτης για την αξιολόγηση της εξέλιξης της διαγένεσης ενός κλαστικού υλικού είναι η αύξηση της κρυσταλλικότητας της δομής του ιλλίτη με το βάθος (*Tucker, 2001*). Η μεταβολή αυτή προσδιορίζεται με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ σε δείγματα του αργιλικού κλάσματος. Διάφορες τεχνικές έχουν κατά καιρό προτα-θεί, με σημαντικότερες αυτές των *Weaver (1960), Kubler (1967), των Weaver et al.* (1984), των Srodon & Eberl (1984) και των Jaboyedoff et al. (2001).

Ο Kübler (1967) χρησιμοποιεί για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη το πλήρες πλάτος στο μισό του μέγιστου ύψους (FWHM) της κορυφής του στα 10Å. Αυτή η μέτρηση γίνεται στο περιθλασιόγραμμα ακτίνων-Χ σε παράλληλα προσανατολισμένο δείγμα από το κλάσμα της αργίλου (<2 μm). Όσο οι τιμές του δείκτη Kübler μειώνονται, τόσο αυξάνει η κρυσταλλικότητα του ιλλίτη, άρα και το στάδιο της διαγένεσης και κατ' επέκταση και το στάδιο μεταμόρφωσης. Ο δείκτης επίσης έχει καλή συσχέτιση με τις αλλαγές που λαμβάνουν χώρα στο σύνολο των μεταμορφικών ορυκτών, αλλά και με την ωριμότητα του οργανικού υλικού (Kübler, 1967, Jaboyedoff & Thelin, 1996). Ο δείκτης του Kübler αποτελεί βελτίωση του δείκτη του Weaver (1960) ο οποίος πειραματικά είναι λιγότερο ακριβής στις μετρήσεις του. Κατά τον Weaver (1960) η κρυσταλλικότητα του ιλλίτη εκφράζεται από το λόγο του ύψους της κύριας κορυφής του ιλλίτη στα 10Å προς το ύψος στα 10,5Å. Ο τροποποιημένος δείκτης των Weaver et al. (1984) στην πραγματικότητα είναι παρόμοιος με το δείκτη Kübler (1967) εκφρασμένος σε mm και όχι σε μοίρες, ενώ ο τροποποιημένος δείκτης Kübler, σύμφωνα με τους Jaboyedoff et al. (2001) λαμβάνει υπόψη το λόγο του πλάτους στο μισό του ύψους της κορυφής (FWHM) του ιλλίτη στα 10Å σε παράλληλα προσανατολισμένα και γλυκοποιημένα δείγματα και είναι αυτός που πλέον χρησιμοποιείται. Τέλος, οι Srodon & Eberl (1984) αξιολόγησαν τη διαγένεση των αργιλικών ορυκτών υπολογίζοντας το λόγο της έντασης των κορυφών (001) και (003) του ιλλίτη σε παράλληλα προσανατολισμένα δείγματα προς τις αντίστοιχες κορυφές σε γλυκοποιημένα δείγματα.



Σχήμα 4.48. Κατανομή με το βάθος της Σχήμα 4.49. Κατανομή με το βάθος της Σχήμα 4.5 κρυσταλλικότητας του ιλλίτη κατά Weaver κρυσταλλικότητας του ιλλίτη κατά Weaver et κρυσταλλικ (1960) al. (1984) al. (2001)

Σύμφωνα με τον Weaver (1960) η σταδιακή αύξηση του λόγου Ι10Å/ Ι10,5Å με το βάθος ενταφιασμού ενός ιζήματος είναι ένδειξη της εξέλιξης της διαγένεσης και της στα-διακής μετάβασης από τη θαπτική διαγένεση στην αγχιμεταμόρφωση. Από το σχήμα 4.48 προκύπτει ότι ο δείκτης Weaver προοδευτικά αυξάνεται με το βάθος, δηλαδή η κορυφή d001 στα 10Å του ιλλίτη γίνεται σταδιακά ισχυρότερη και πιο οξεία. Στην τελευταία στήλη του πίνακα 4.18 δίνεται το πλάτος της κορυφής του ιλλίτη στα 10Å, στο μισό του ύψους της εκφρασμένης σε mm. Σύμφωνα με τους Weaver et al. (1984) η διαγένεση των εξεταζόμενων δειγμάτων βρίσκεται στο μέσο στάδιο (μέση διαγένεση) με τιμές που κυμαίνονται από 5,33 (δείγμα **I11**) έως 8,41 (δείγμα **I4**) και με μέση τιμή 6,9 mm, πολύ κοντά στην τιμή 7,2 mm που δίνουν οι Weaver et al. (1984) για τη μέση διαγένεση (σχήμα 4.49). Εξαίρεση απότελούν τα δείγματα 112 και 113 που δείχνουν τιμές 3,16 και 3,25 mm αντίστοιχα και ανήκουν σε ιλλίτες που έχουν υποστεί τελική διαγένεση ή αγχιμεταμόρφωση. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην τροφοδοσία κλαστικού υλικού από τη διάβρωση μεταμορφωμένων πετρωμάτων πλούσιων σε φυλλοπυριτικά ορυκτά. Οι κορυφές του ιλλίτη σταδιακά με τη μετάβαση από τη διαγένεση στη μεταμόρφωση γίνονται περισσότερο οξύληκτες. Η πρωτογενής προέλευση του μαρμαρυγία ενισχύεται και από τη σημαντική παρουσία κλαστικού χλωρίτη στα συγκεκριμένα δείγματα, με τιμές 8 και 13% αντίστοιχα (πίνακας 4.5).

Η κατά βάθος διακύμανση του δείκτη κρυσταλλικότητας του ιλλίτη (σχήμα 4.50) κατά Jaboyedoff et al. (2001) δείχνει μία ελαφριά μείωση, δηλαδή μία σταδιακή μείωση του πλάτους της (001) κορυφής του ιλλίτη στο μισό του ύψους της τόσο στα παράλληλα προσανατολισμένα, όσο και στα γλυκοποιημένα δείγματα. Οι τιμές του δείκτη αυτού κυμαίνονται μεταξύ 1,24 (δείγμα **I13**) και 2,11 (δείγμα **I8**), ενώ οι τιμές Δ2θ κυμαίνονται μεταξύ 0,178 (δείγμα **I12**) και 0,483 (δείγμα **I6**) στα παράλληλα προσανατολισμένα.

Στον πίνακα 4.17 δίνονται τα αποτελέσματα του υπολογισμού της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη, σύμφωνα με τις μεθόδους Weaver (1960), Weaver et al. (1984) και Jaboyedoff et al. (2001)-τροποποιημένος Kübler.

Δείγμα	Βάθος (m)	Weaver (1960)	Jaboyedoff et al. (2001)	Weaver et al. (1984) (mm)
11	2.638	1.18	1.57	6.22
12	2.651	1.13	1.55	7.32
13	2.673	1.21	1.50	6.1
14	2.693	1.06	1.54	8.41
15	2.715	1.32	1.31	5.35
16	2.758	1.11	1.58	8.59
17	2.774	1.10	1.42	7.66
18	2.800	1.14	2.11	7.06
19	2.815	1.14	1.44	6.56
110	2.835	1.21	1.60	5.96
111	2.853	1.32	1.61	5.33
112	2.865	1.73	1.34	3.16
113	2.915	1.51	1.24	3.25
114	2.935	1.23	1.59	6.92
115	2.954	1.16	1.45	7.86

Πίνακας 4.18. Συγκεντρωτικά η κρυσταλλικότητα του ιλλίτη στα εξεταζόμενα δείγματα.

Στο σχήμα 4.51 παρουσιάζεται συνοπτικά η συσχέτιση των ορυκτολογικών μεταβολών που παρατηρούνται στα συστατικά ενός κλαστικού ιζηματογενούς πετρώματος με το βαθμό – στάδιο της διαγένεσης και τη γένεση των υδρογονανθράκων.

Λαμβάνοντας υπόψη τη λεπτομερή ορυκτολογική αξιολόγηση του αργιλικού κλάσματος των εξεταζόμενων δειγμάτων, της τροποποίησης του βαθμού της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη, καθώς και το βαθμό της διαγένεσης που αυτή δείχνει, διαπιστώνουμε ότι τα εξεταζόμενα δείγματα βρίσκονται στο **στάδιο 3 της διαγένεσης** του σχήματος 4.51. Το στάδιο αυτό, όσον αφορά τη δυναμική γένεσης υδρογονανθράκων, συμπίπτει με το «**παράθυρο πετρελαίου**» και συγκεκριμένα με τις συνθήκες 120 – 150 °C περίπου.



Σχήμα 4.51. Συσχέτιση ορυκτολογίας και διαγένεσης με τη δημιουργία ορυκτών καυσίμων (Jaboyedoff et al., 2001).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η λεκάνη Πρίνου – Καβάλας βρίσκεται γεωγραφικά νότια της πόλης της Καβάλας, έχει εμβαδόν 4 km², ανήκει στο νότιο περιθώριο της μάζας της Ροδόπης και φιλοξενεί κοιτάσματα υδρογονανθράκων σε ένα μέσο βάθος 2.700 m. Άρχισε να σχηματίζεται από ένα σύστημα μεγάλων ρηγμάτων με διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ και ΒΑ-ΝΔ κατά το Κάτω Μειόκαινο και σταδιακά πληρωνόταν με κλαστικά υλικά που μετέφερε ο ποταμός Νέστος μέχρι το Πλειόκαινο – Πλειστόκαινο. Στον ελληνικό χώρο η λεκάνη του Νέστου αποτελείται σε ποσοστό 92,2% από πυριγενή πετρώματα, μάρμαρα και λοιπά μεταμορφωμένα πετρώματα τα υλικά αποσάθρωσης των οποίων μεταφέρθηκαν από το υδρογραφικό δίκτυο του Νέστου ποταμού και αποτέθηκαν στις εκβολές του μέσα στις τεκτονικές τάφρους Πρίνου – Καβάλας και Νέστου – Ανατολικής Θάσου. Με τη συμβολή της ενεργής τεκτονικής δραστηριότητας αποτέθηκε ένα σύνολο στρωμάτων με συνολικό πάχος μεγαλύτερο από 3.000 m.

Στην παρούσα διατριβή ειδίκευσης μελετήθηκαν οι διαγενετικές διεργασίες σε 15 δείγματα (Ι1 έως Ι15) που ελήφθησαν από τη γεώτρηση PA-35 και βάθη 2.635 – 2.960 m εντός του ταμιευτήρα της πετρελαιοφόρου λεκάνης Πρίνου – Καβάλας.

Τα δείγματα υπέστησαν χημικές κατεργασίες κατά Jackson, πριν την ιστολογική, ορυκτολογική και χημική τους μελέτη, ενώ σε ειδικά παρασκευάσματα μελετήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ η ορυκτολογία ολικού δείγματος και αργιλικών ορυκτών. Ταξινομήθηκαν τα εξεταζόμενα δείγματα λιθολογικά, ορυκτολογικά και χημικά, ενώ από τη συνδυασμένη αξιολόγηση της ορυκτολογικής σύστασης και της χημικής ανάλυσης εκτιμήθηκε η προέλευση των κλαστικών συστατικών και το γεωτεκτονικό περιβάλλον απόθεσής τους. Επιπλέον, έγινε σύγκριση της χημικής σύστασης κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων με τη μέση σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού, των ψαμμιτών, των σχιστόλιθων και των αργίλων βαθιάς θάλασσας προκειμένου να διαπιστωθεί εάν αυτά είναι εμπλουτισμένα και σε ποια χημικά στοιχεία. Τέλος, από τη συνολική αξιολόγηση των ιστολογικών, ορυκτολογικών και χημικών χαρακτηριστικών των εξεταζόμενων δειγμάτων και ιδιαίτερα της ορυκτολογίας των αργιλικών ορυκτών και της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη έγινε εκτίμηση του βαθμού της διαγένεσής τους και πως αυτός συνδέεται με τη γένεση των υδρογονανθράκων της πετρελαιοφόρου λεκάνης Πρίνου-Καβάλας.

Όσον αφορά τα συγκολλητικά υλικά, μετρήθηκαν τα ανθρακικά άλατα, η οργανική ύλη (συμπεριλαμβανομένου και του MnO2) και τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου. Διαπιστώθηκε ότι επικρατούν τα ανθρακικά άλατα με ποσοστό που φτάνει το 14,3% κ.β. του ολικού δείγματος, ακολουθεί η οργανική ύλη με ποσοστό που φτάνει το 4,5% κ.β. και τέλος τα σιδηρούχα συγκολλητικά υλικά με ποσοστό που φτάνει το 3,4% κ.β. Η κατακόρυφη κατανομή των τριών συγκολλητικών ουσιών που μετρήθηκαν είναι παρόμοια. Οι κατανομές ελάχιστα διαφοροποιούνται στις ενδιάμεσες περιοχές τους, ενώ τα μέγιστα και τα ελάχιστα των καμπυλών ταυτίζονται. Αυτό το γεγονός πιθανόν αντικατοπτρίζει τη μεταβολή των συνθηκών ιζηματογένεσης (αποθετικό περιβάλλον, κλίμα) με συνθήκες έντονης τροφοδοσίας (ελάχιστα καμπυλών), να εναλλάσσονται με πιο ήπιες συνθήκες (μέγιστα καμπυλών), τη σύσταση και τον ιστό των ιζημάτων, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του νερού των πόρων και τέλος τις συνθήκες της διαγένεσης. Η προέλευση των ανθρακικών αλάτων αποδίδεται στην καταστροφή ασταθών κλαστικών υλικών, στη διαλυτοποίηση ασβεστόλιθων ή/και δολομιτών από τη γύρω περιοχή τροφοδοσίας της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας και στις αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της διαγένεσης όπως η μετατροπή του σμεκτίτη σε ιλλίτη, η διαλυτοποίηση των ασβεστούχων αστρίων και των σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών.

Τα δείγματα απαλλαγμένα από τα συγκολλητικά υλικά υποβλήθηκαν σε κλασματοποίηση για το διαχωρισμό των λιθολογικών κλασμάτων κόκκων άμμου, ιλύος και αργίλου. Διαπιστώθηκε ότι επικρατεί το κλάσμα της άμμου με ποσοστό που φτάνει το 90% κ.β. περίπου, ακολουθεί η ιλύς με ποσοστό που φτάνει το 47% κ.β. περίπου και τέλος η άργιλος με ποσοστό που φτάνει το 25% κ.β. περίπου. Τα δεδομένα της κλασματοποίησης χρησιμοποιήθηκαν για τη λιθολογική ταξινόμηση των εξεταζόμενων δειγμάτων κατά Sheppard (1954) και Folk et al. (1970). Σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά Sheppard (1954) τα δείγματα Ι3, Ι4, Ι8, Ι10, Ι11 και Ι12 χαρακτηρίζονται ως άμμοι με ποσοστό πάνω από 75% κλάσματος άμμου, τα δείγματα 11, 12, 17, 19, 113 και 114 ταξινομούνται ως ιλυώδεις άμμοι με ποσοστό κλάσματος άμμου 50 – 75%, το δείγμα 15 είναι αργιλώδης άμμος με 50 – 75% κλάσματος άμμου και τέλος τα δείγματα 16 και 115 ανήκουν στο μίγμα άμμου – ιλύος – αργίλου. Σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά Folk et al. (1970) τα δείγματα 11, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 110, 111, 112 ταξινομούνται ως πηλοαμμώδη (mS), τα δείγματα 19, 113 και 114 ανήκουν στην τάξη των ιλυοαμμωδών (zS), ενώ τα δείγματα Ι6 και Ι15 ταξινομούνται ως αμμοπηλώδη (sM). Συμπερασματικά, τα εξεταζόμενα δείγματα, λαμβάνοντας υπόψη και τις δύο
ταξινομήσεις, μπορούν να ομαδοποιηθούν ως εξής: Ομάδα-1 = άμμοι, δείγματα |1, |2, |3, |4, |5, |7, |8, |9, |10, |11, |12, |13 και |14, και Ομάδα-2 = πηλοί, δείγματα |6 και |15.

Η ορυκτολογική μελέτη έγινε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ και αφορούσε τόσο το ολικό κατά λιθολογικό κλάσμα δείγμα, όσο και τη διάκριση των αργιλικών ορυκτών στο κλάσμα της αργίλου. Ο διαχωρισμός έγινε σε ορυκτά ή ομάδες ορυκτών και περιλαμβάνει το χαλαζία, τους αστρίους (πλαγιόκλαστα και καλιούχους), τα ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτης και δολομίτης), το χλωρίτη, τους μαρμαρυγίες (ιλλίτης στο <2 μm κλάσμα), τα αργιλικά ορυκτά (σμεκτίτης, μικτή δομή ιλλίτη/σμεκτίτη και καολινίτης) και το άμορφο υλικό. Από τη σύνθεση των αποτελεσμάτων της λιθολογικής ταξινόμησης και της κατά κλάσμα ορυκτολογικής σύστασης, εξήχθηκε η συνολική ορυκτολογική σύσταση των εξεταζόμενων δειγμάτων, από την οποία διαπιστώθηκε η σημαντική παρουσία χαλαζία και αστρίων (πλαγιόκλαστα και καλιούχοι) που κυμαίνονται από 25 έως 64% κ.β. και 9 έως 42% κ.β., αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι μεταξύ των αστρίων παρατηρήθηκε σαφή επικράτηση των Κ-αστρίων. Τα ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτης και δολομίτης) εμφανίζουν έντονη διαφοροποίηση στις τιμές τους, οι οποίες κυμαίνονται από 2 έως 44% κ.β. με τάση επικράτησης στο κλάσμα της άμμου του ασβεστίτη και στα λεπτομερέστερα κλάσματα του δολομίτη. Οι μαρμαρυγίες και τα αργιλικά ορυκτά κυμαίνονται από 2 έως 20% κ.β., με σαφή επικράτηση στο αργιλικό κλάσμα του ιλλίτη, ακολουθούμενος από το χλωρίτη, τα διογκούμενα αργιλικά ορυκτά (σμεκτίτης + ιλλίτης/σμεκτίτης) και ελάχιστο καολινίτη. Τέλος, το άμορφο υλικό κυμαίνεται από 4 έως 14% κ.β.

Η προέλευση του χαλαζία και των αστρίων στα εξεταζόμενα κλαστικά ιζήματα είναι τα γρανιτικά, γνευσιακά και σχιστολιθικά πετρώματα που δομούν την υδρολογική λεκάνη του ποταμού Νέστου. Η συνολική έκταση τροφοδοσίας των πλούσιων σε χαλαζία και αστρίους πετρωμάτων καλύπτει μία περιοχή περίπου 72% της συνολικής υδρολογικής λεκάνης του Νέστου. Ιδιαίτερα για τους αστρίους πρέπει να σημειωθεί ότι τα πετρώματα που τροφοδότησαν τη λεκάνη Πρίνου-Καβάλας είναι κυρίως τα πλουτωνικά και όχι τα ηφαιστειακά εφόσον δεν αναγνωρίστηκε πουθενά σανίδινο. Τα ανθρακικά ορυκτά προέρχονται από τη διάβρωση των μαρμάρων της ευρύτερης λεκάνης του Νέστου που καλύπτουν μία έκταση περίπου 20% της συνολικής υδρολογικής λεκάνης του ποταμού. Τέλος, η πηγή τροφοδοσίας των μαρμαρυγιών, αλλά και των φυλλοπυριτικών ορυκτών ποικίλλει και μπορεί αυτά να προέρχονται είτε από τη διάβρωση των πετρωμάτων της υδρολογικής λεκάνης του Νέστου (πυριγενή και μεταμορφωμένα), είτε διαμέσου αυθιγένεσης κατά τη διάρκεια των διαγενετικών διεργασιών που έλαβαν χώρα εντός τη λεκάνης Πρίνου – Καβάλας.

Από τη λιθολογική ταξινόμηση προέκυψε ότι 13 από τα 15 δείγματα ταξινομούνται στη γενική κατηγορία των άμμων και 2 από τα 15 στη γενική κατηγορία των πηλών. Επομένως, για την ορυκτολογική ταξινόμηση θα ακολουθηθεί για την πρώτη ομάδα δειγμάτων η ταξινόμηση των ψαμμιτών, ενώ για τη δεύτερη ομάδα αυτή των πηλόλιθων.

Η ταξινόμηση των ψαμμιτικών δειγμάτων έγινε κατά Williams et al. (1954), Williams et al. (1982) και Pettijohn et al. (1987) λαμβάνοντας υπόψη τόσο την ορυκτολογική σύσταση, όσο και το υλικό πλήρωσης με διαφορετικά όρια σε κάθε ταξινόμηση, καθώς και κατά McBride (1963) και Folk et al. (1970) λαμβάνοντας υπόψη μόνο την ορυκτολογική σύσταση.

Σύμφωνα με τους Williams et al (1954) τα δείγματα 11, 12, 14, 15, 17, 19, 113 και 114 ταξινομούνται ως βάκες, ενώ τα δείγματα 13, 18, 110, 111 και 112 ως αρενίτες με βάση το υλικό πλήρωσης. Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα 11 και 12 ταξινομούνται ως λιθικοί βάκες, τα δείγματα 14, 17, 19 και 113 ως αρκοζικοί βάκες και τέλος τα δείγματα 15 και 114 ως αστριούχοι βάκες. Αντίθετα, τα δείγματα των αρενιτών ταξινομούνται πιο αναλυτικά ως αρκοζικοί αρενίτες τα 13, 18, 111 και 112, ενώ ως αστριούχος αρενίτης το 110.

Σύμφωνα με τον *McBride (1963)*, ως υποαρκόζης χαρακτηρίζεται το δείγμα I10, ενώ ως λιθικός υποαρκόζης τα δείγματα I5 και I14. Επιπλέον, ως αρκόζης χαρακτηρίζονται τα δείγματα I3, I4 και I11, ενώ ως λιθικός αρκόζης τα δείγματα I7, I8, I9, I12 και I13. Τέλος, ως αστριούχος λιθαρενίτης χαρακτηρίζονται τα δείγματα I1 και I2.

Σύμφωνα με τους *Folk et al. (1970)* τα δείγματα Ι3, Ι4, Ι10 και Ι11 είναι Κ-ούχοι αστριοαρενίτες, τα δείγματα Ι5, Ι7, Ι8, Ι9, Ι12, Ι13 και Ι14 λιθικοί αστριοαρενίτες, το δείγμα Ι2 αστριούχος λιθαρενίτης και το δείγμα Ι1 λιθαρενίτης.

Σύμφωνα με τη νεότερη ταξινόμηση κατά Williams et al. (1982) όλα τα εξεταζόμενα ψαμμιτικά δείγματα ταξινομούνται καταρχήν ως βάκες και συγκεκριμένα ως αστριούχοι βάκες τα δείγματα Ι3, Ι4, Ι5, Ι7, Ι8, Ι9, Ι10, Ι11, Ι12, Ι13 και Ι14 και ως λιθικοί βάκες τα δείγματα Ι1 και Ι2.

Σύμφωνα με τους *Pettijohn et al. (1987),* τα εξεταζόμενα δείγματα Ι3, Ι10 και Ι11 χαρακτηρίζονται ως αρκόζες, τα δείγματα Ι8 και Ι12 ως λιθικοί αρκόζες, τα δείγματα Ι4, Ι5, Ι7, Ι9, Ι13 και Ι14 ως αστριούχοι γραουβάκες, ενώ τα δείγματα Ι1, Ι2 ως λιθικοί γραουβάκες.

Η ταξινόμηση των εξεταζόμενων πηλολιθικών δειγμάτων έγινε κατά Ingram (1953), Folk (1965), Blatt & Murray (1980), Tucker (2001) και Potter et al. (2005), λαμβάνοντας υπόψη τα ιστολογικά χαρακτηριστικά τους, ενώ κατά Ganero–Diaz et al. (2013) χρησιμοποιώντας την ορυκτολογική σύσταση.

Σύμφωνα με τον Ingram (1953) τα εξεταζόμενα δείγματα ταξινομούνται ως ιλυολιθοι, σύμφωνα με τους Folk (1965), Blatt & Murray (1980) και Potter et al. (2005) ταξινομούνται ως πηλόλιθοι, ενώ σύμφωνα με τον Tucker (2001) ως αμμώδης πηλόλιθοι.

Σύμφωνα με τους Ganero–Diaz et al. (2013) τα εξεταζόμενα πηλολιθικά δείγματα χαρακτηρίζονται ως οργανικοί πηλόλιθοι και ταξινομούνται σύμφωνα με τα ορυκτολογικά τους χαρακτηριστικά ως πλούσιοι σε αργιλικά ορυκτά πυριτικοί πηλόλιθοι.

Όσον αφορά τη χημική σύσταση των εξεταζόμενων ψαμμιτικών δειγμάτων διαπιστώθηκε ότι αυτά είναι πλούσια σε SiO₂ με ποσοστό που φτάνει το 79% κ.β. περίπου και αποδίδεται κυρίως στην υψηλή παρουσία του χαλαζία. Ακολουθεί το Al₂O₃ με ποσοστά μέχρι 10% κ.β. περίπου που αποδίδεται στην παρουσία των αστρίων, ενώ τα υπόλοιπα κύρια στοιχεία μετρήθηκαν σε μικρότερα ποσοστά. Ιδιαίτερη εντύπωση προκαλεί η υψηλή παρουσία του SO₃ που μετρήθηκε μέχρι 4% κ.β., καθώς και η υψηλή παρουσία CaO στα δύο πρώτα δείγματα. Η κατακόρυφη μεταβολή της συγκέντρωσης των κύριων στοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων, οδήγησε στην ομαδοποίησή τους σε 3 ομάδες οι οποίες δείχνουν και την κοινή προέλευση των συγκεκριμένων στοιχείων. Στην ομάδα 1 με τα χαμηλής περιεκτικότητας στοιχεία Al₂O₃, Na₂O, K₂O CaO, και SO₃ και στην ομάδα 3 το SiO₂.

Επίσης, έγινε συγκριτική αξιολόγηση της χημικής σύστασης των εξεταζόμενων ψαμμιτικών δειγμάτων με την παγκόσμία μέση σύσταση των ψαμμιτών και η μέση σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού. Διαπιστώθηκε ότι στην πρώτη περίπτωση τα εξεταζόμενα δείγματα είναι πολύ εμπλουτισμένα σε SO₃, εμπλουτισμένα σε Al₂O₃, K₂O, Na₂O και MgO και μη εμπλουτισμένα στα υπόλοιπα κύρια στοιχεία, ενώ στη δεύτερη ότι είναι πολύ εμπλουτισμένα σε SO₃, μερικώς εμπλουτισμένα σε MgO και CaO και μη εμπλουτισμένα στα υπόλοιπα κύρια στοιχεία. Οι εμπλουτισμοί αυτοί εξηγούνται από την ιδιαιτερότητα των γεωλογικών σχηματισμών που καλύπτουν τη λεκάνη απορροής του Νέστου ποταμού, που σε ποσοστά μεγαλύτερα του 70% αποτελούνται από πλουτωνικά, ηφαιστειακά ή μεταμορφωμένα πετρώματα. Εξαίρεση αποτελούν τα δείγματα Ι1 και Ι2 που εμφανίζουν σημαντική συμμετοχή ανθρακικού κλαστικού υλικού το οποίο αποδίδεται στην αποσάθρωση, μεταφορά και απόθεση κλαστικών υλικών από τους ανθρακικούς σχηματισμούς (μάρμαρα) που σε ποσοστό 20% περίπου καλύπτουν τη λεκάνη απορροής του Νέστου ποταμού. Επιπλέον, ο έντονος εμπλουτισμός των εξεταζόμενων ψαμμιτικών δειγμάτων σε SO₃, εξηγείται από την παρουσία εντός της λεκάνης οργανικής ύλης η οποία έδωσε γένεση στους υδρογονάνθρακες. Αυτό επιβεβαιώνεται από την πολύ καλή συσχέτιση της οργανικής ύλης των εξεταζόμενων ψαμμιτικών δειγμάτων με την περιεκτικότητά τους σε SO₃.

Όσον αφορά την περιεκτικότητα των σημαντικότερων ιχνοστοιχείων των εξεταζόμενων ψαμμιτικών δειγμάτων προέκυψε ότι τα εξεταζόμενα δείγματα είναι πολύ εμπλουτισμένα στα στοιχεία Ba και Co και μη εμπλουτισμένα στα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία σε σύγκριση με την παγκόσμία μέση σύσταση των ψαμμιτών και δεν είναι εμπλουτισμένα σε κανένα ιχνοστοιχείο σε σύγκριση με τη μέση σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού.

Οι εξεταζόμενοι πηλόλιθοι αντίστοιχα, εμφανίζονται στα κύρια στοιχεία πολύ εμπλουτισμένοι σε SO₃, εμπλουτισμένοι σε SiO₂, MgO, CaO και Na₂O και μη εμπλουτισμένοι σε TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O_{3t}, MnO, K₂O και P₂O₅ ως προς την παγκόσμία μέση σύσταση των σχιστόλιθων. Ως προς τον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό είναι πολύ εμπλουτισμένοι σε SO₃, εμπλουτισμένοι σε MgO και CaO και μη εμπλουτισμένοι σε SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O_{3t}, MnO, K₂O και μη εμπλουτισμένοι σε SiO₃, εμπλουτισμένοι σε MgO και CaO και μη εμπλουτισμένοι σε SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O_{3t}, MnO, Na₂O, K₂O και P₂O₅. Τέλος, ως προς την παγκόσμία μέση σύσταση των αργίλων βαθιάς θάλασσας είναι πολύ εμπλουτισμένοι σε SO₃, Fe₂O_{3t}, MnO, Na₂O, K₂O και P₂O₅. ΤίO₂, Al₂O₃, Fe₂O_{3t}, MnO, Na₂O, K₂O και P₂O₅.

Όσον αφορά την περιεκτικότητα των ιχνοστοιχείων που μετρήθηκαν στα εξεταζόμενα πηλολιθικά δείγματα, κανένα από τα αυτά δεν είναι εμπλουτισμένο συγκρινόμενο με την παγκόσμία μέση σύσταση των σχιστόλιθων, τον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό και την παγκόσμία μέση σύσταση των αργίλων βαθιάς θάλασσας.

Η χημική σύσταση των ψαμμιτών είναι επιπλέον πολύ σημαντική για την χημική τους ταξινόμηση, την εύρεση της πηγής προέλευσης του κλαστικού υλικού και της σύστασης των πρωτόλιθων, αλλά και του γεωτεκτονικού περιβάλλοντος μέσα στο οποίο έλαβαν χώρα οι διεργασίες της ιζηματογένεσης.

Σύμφωνα με τη χημική ταξινόμηση ψαμμιτών κατά *Blatt et al. (1972)* τα δείγματα I1, I2 και I7 ανήκουν στους σιδηρομαγνησιούχους – καλιούχους ψαμμίτες, ενώ τα δείγματα I3, I4, I5, I8, I9, I10, I11, I12, I13 και I14 ανήκουν στους καλιούχους ψαμμίτες. Σύμφωνα με τη χημική ταξινόμηση ψαμμιτών κατά *Pettijohn et al. (1973)* 11 από τα 13 δείγματα ψαμμιτών (I1, I2, I4, I5, I7, I8, I9, I10, I12, I13 και I14), ταξινομούνται ως λιθαρενίτες, ένα δείγμα (I11) ως αρκόζης και ένα δείγμα (I3) ως υπαρκόζης. Σύμφωνα με τη χημική ταξινόμηση ψαμμιτών και σχιστόλιθων κατά *Herron (1988)* 11 από τα 15 εξεταζόμενα δείγματα ταξινομούνται ως αρκόζες (Ι2, Ι3, Ι4, Ι5, Ι8, Ι9, Ι10, Ι11, Ι12, Ι13 και Ι14) και τα υπόλοιπα 4 ως βάκες (Ι1, Ι6, Ι7 και Ι15).

Η πηγή προέλευσης του κλαστικού υλικού των εξεταζόμενων δειγμάτων προσδιορίστηκε με βάση το διάγραμμα των *Roser & Korsch (1988)* και διαπιστώθηκε ότι τα δείγματα Ι3, Ι4, Ι5, Ι7, Ι8, Ι9, Ι10, Ι11, Ι12, Ι13 και Ι14 προήλθαν από την επανεπεξεργασία χαλαζιούχων ιζηματογενών σχηματισμών, το δείγμα Ι2 από τη διάβρωση όξινων πυριγενών πετρωμάτων και το δείγμα Ι1 από τη διάβρωση ενδιάμεσων πυριγενών πετρωμάτων.

Η αξιολόγηση του γεωτεκτονικού περιβάλλοντος απόθεσης των εξεταζόμενων κλαστικών υλικών έγινε σύμφωνα με τις προσεγγίσεις των Dickinson (1983), Yerino & Maynard (1984) και Roser & Korsch (1986). Στην πρώτη προσέγγιση η πλειονότητα των εξεταζόμενων δειγμάτων τοποθετείται σε ένα περιβάλλον ανακυκλούμενου ορογενούς. Στη δεύτερη προσέγγιση τα περισσότερα δείγματα δείχνουν ένα περιβάλλον παθητικού περιθωρίου, ενώ σύμφωνα με την τρίτη προσέγγιση οι διεργασίες ιζηματογένεσης εξελίχθηκαν σε ένα ενεργό ηπειρωτικό περιθώριο.

Η διαγένεση ενός κλαστικού υλικού ξεκινά από τη στιγμή της απόθεσής του μέχρι την έναρξη της μεταμόρφωσης. Κατά τη διάρκεια της διαγένεσης συμβαίνουν μία σειρά από μεταβολές που οδηγούν τελικά το ανόργανο τμήμα των συστατικών ενός ιζήματος να δώσει ορυκτά με πιο σταθερή δομή και το οργανικό τμήμα να μετατραπεί σε υγρούς και σταδιακά αέριους υδρογονάνθρακες. Οι σημαντικότερες αλλαγές που παρατηρούνται στις ορυκτολογικές φάσεις είναι η προοδευτική μετατροπή του σμεκτίτη σε ιλλίτη ή χλωρίτη διαμέσου των μικτών δομών τους S/I και S/Ch, καθώς και η σταδιακή αύξηση της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη. Οι αλλαγές αυτές είναι εντονότερες στο κλάσμα του αργίλου (<2 μm), όπου η παρουσία των φυλλοπυριτικών ορυκτών είναι αυξημένη.

Ο βαθμός διαγένεσης ενός κλαστικού ιζηματογενούς πετρώματος προκύπτει τόσο από την αξιολόγηση της ορυκτολογικής σύστασης του αργιλικού κλάσματος, όσο και από τον υπολογισμό της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη.

Από την αξιολόγηση της ορυκτολογικής σύστασης των εξεταζόμενων δειγμάτων διαπιστώθηκε ότι ο ιλλίτης είναι η κύρια φάση και παρουσιάζει έντονα αυξητική τάση με το βάθος δειγματοληψίας με ποσοστά που μεταβάλλονται από 5 έως 24% κ.β. Ο χλωρίτης εμφανίζει την ίδια έντονα αυξητική συμπεριφορά με τον ιλλίτη, ενώ τα ποσοστά του κυμαίνονται μεταξύ 3 και 13% κ.β. περίπου. Τα διογκούμενα αργιλικά ορυκτά (σμεκτίτης +

σμεκτίτης/ιλλίτης) έχουν σαφώς διαφορετική εξέλιξη με το βάθος δειγματοληψίας σε σύγκριση με τα προηγούμενα, εμφανίζοντας μία πιο ήπια αυξητική τάση και ποσοστά που κυμαίνονται από 3 έως 11% κ.β., περίπου. Αντίθετη πορεία εμφανίζει η κατά βάθος κατανομή του καολινίτη με έντονα πτωτική τάση και πολύ μικρά ποσοστά που δεν ξεπερνούν το 1,3% κ.β. Ο ιλλίτης και ο χλωρίτης μπορεί να είναι αρχικά συστατικά του κλαστικού υλικού ή/και να προέρχονται από τη μετατροπή των διογκούμενων αργιλικών ορυκτών και του καολινίτη κατά τη διάρκεια της διαγένεσης. Λαμβάνοντας υπόψη τις συνθήκες σχηματισμού του ιλλίτη και τη μέση γεωθερμική βαθμίδα (30 °C/Km) προκύπτει ένα μέσο βάθος ταφής και διαγένεσης 2 – 3 km περίπου, παρατήρηση που βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με τα βάθη μεταξύ 2.635 και 2.960 m που έχουν ληφθεί τα εξεταζόμενα δείγματα.

Η κρυσταλλικότητα του ιλλίτη είναι βασικός δείκτης για τον προσδιορισμό του σταδίου της διαγένεσης. Αύξηση της κρυσταλλικότητάς του συνεπάγεται υψηλότερο βαθμό διαγένεσης. Ο υπολογισμός της κρυσταλλικότητας της δομής του ιλλίτη προσδιορίζεται με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X σε δείγματα του αργιλικού κλάσματος και επιτυγχάνεται με διάφορες τεχνικές που έχουν κατά καιρό προταθεί, με σημαντικότερες αυτές των Weaver (1960), Kubler (1967), Weaver et al. (1984), Srodon & Eberl (1984) και Jaboyedoff et al. (2001). Στα εξεταζόμενα δείγματα επιλέχθηκε να γίνει υπολογισμός της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη σύμφωνα με τις μεθόδους των Weaver (1960), Weaver et al. (1984) και Jaboyedoff et al. (2001). Από τη συνολική αξιολόγηση της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη σύμφωνα με το βάθος, ένδειξη σταδιακής αύξησης του βαθμού της διαγένεσης, ο οποίος προσδιορίστηκε ότι βρίσκεται στο μέσο στάδιο (μέση διαγένεση).

Λαμβάνοντας υπόψη τη λεπτομερή ορυκτολογική αξιολόγηση του αργιλικού κλάσματος των εξεταζόμενων δειγμάτων, της εξέλιξη της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη, καθώς και το βαθμό της διαγένεσης που αυτή δείχνει (μέση διαγένεση) διαπιστώνουμε ότι τα εξεταζόμενα δείγματα βρίσκονται στο στάδιο 3 της διαγένεσης. Το στάδιο αυτό, όσον αφορά τη δυναμική γένεσης υδρογονανθράκων, συμπίπτει με το «παράθυρο πετρελαίου», σε συνθήκες 120 – 150 °C και βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με τα δεδομένα της πετρελαιοφόρου λεκάνης Πρίνου – Καβάλας.

111

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή ειδίκευσης, μελετήθηκαν οι διαγενετικές διεργασίες σε 15 δείγματα που ελήφθησαν από τη γεώτρηση PA-35 και βάθη 2.635 – 2.960 m εντός των ταμιευτήρων της πετρελαιοφόρου λεκάνης Πρίνου – Καβάλας.

Η λεκάνη βρίσκεται γεωγραφικά νότια της πόλης της Καβάλας, έχει εμβαδόν 4 km², ανήκει στο νότιο περιθώριο της μάζας της Ροδόπης και φιλοξενεί κοιτάσματα υδρογονανθράκων. Άρχισε να σχηματίζεται από ένα σύστημα μεγάλων ρηγμάτων με διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ και ΒΑ-ΝΔ κατά το Κάτω Μειόκαινο και σταδιακά πληρωνόταν με κλαστικά υλικά που μετέφερε ο ποταμός Νέστος μέχρι το Πλειόκαινο - Πλειστόκαινο. Τα υλικά αποσάθρωσης τα οποία μεταφέρθηκαν από το υδρογραφικό δίκτυο του Νέστου και αποτέθηκαν στις εκβολές του μέσα στην τεκτονική τάφρο Πρίνου – Καβάλας αποτελούνται από πυριγενή πετρώματα, μάρμαρα και μεταμορφωμένα πετρώματα, σε ποσοστό 92,2%. Με τη συμβολή της ενεργής τεκτονικής δραστηριότητας αποτέθηκε ένα σύνολο στρωμάτων με συνολικό πάχος μεγαλύτερο από 3.000 m.

Αρχικά τα δείγματα υπέστησαν χημικές κατεργασίες κατά Jackson, ενώ στη συνέχεια παρασκευάστηκαν, δείγματα κόνεως για τη μελέτη της ορυκτολογίας ολικού δείγματος και αργιλικών ορυκτών με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ, υαλοποιημένα δισκία για τη μελέτη της χημικής σύστασης των κύριων στοιχείων και πεπεισμένα δισκία για τα ιχνοστοιχεία με την μεθόδο της περιθλασιμετρίας φθορισμού ακτίνων-Χ. Τα δείγματα απαλλαγμένα από τα συγκολλητικά υλικά υποβλήθηκαν σε κλασματοποίηση για το διαχωρισμό των λιθολογικών κλασμάτων κόκκων άμμου, ιλύος και αργίλου. Με βάση την ιστολογική, ορυκτολογική και χημική μελέτη κατασκευάστηκαν διαγράμματα με τη λιθολογική, ορυκτολογική και χημική ταξινόμηση, ενώ από τη συνδυασμένη αξιολόγηση της ορυκτολογικής σύστασης και της χημικής ανάλυσης εκτιμήθηκε η προέλευση των κλαστικών συστατικών και το γεωτεκτονικό περιβάλλον απόθεσής τους. Επιπλέον, έγινε σύγκριση της χημικής σύστασης κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων των δειγμάτων με τη μέση σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού, των ψαμμιτών, των σχιστόλιθων και των αργίλων βαθιάς θάλασσας για να διαπιστωθεί τυχόν εμπλουτισμός. Επίσης, από τη συνολική αξιολόγηση των ιστολογικών, ορυκτολογικών και χημικών χαρακτηριστικών των εξεταζόμενων δειγμάτων και κυρίως της ορυκτολογίας των αργιλικών ορυκτών έγινε εκτίμηση της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη και του βαθμού της διαγένεσης. Τέλος, μελετήθηκε η συσχέτιση των διαγενετικών διεργασιών, δηλαδή της μετατροπής των αργιλικών ορυκτών και σε ποιες θερμοκρασίες αυτές έλαβαν χώρα, με τη γένεση των υδρογονανθράκων της πετρελαιοφόρου λεκάνης Πρίνου – Καβάλας.

SUMMARY

Study of the diagenetic processes into the reservoirs of the oil field of Prinos-Kavala basin (Greece)

Ioakeimidis Ioakeim, Geologist

In the present thesis, diagenetic processes were studied in 15 samples taken from PA-35 well and drilling depths 2,635 – 2,960 m within the reservoirs of Prinos – Kavala oil field.

The basin is located geographically south of the city of Kavala, it covers an area of 4 km², belongs to the southern margin of the Rhodopi mass and hosts hydrocarbon deposits. This basin began to form from a major fault system with NW-SE and NE-SW directions during the Lower Miocene and gradually was filled with clastic materials carried by the Nestos River until the Plio-Pleistocene. Weathering materials which were transferred from the hydrographic network of Nestos and dropped at the mouth in the tectonic ditch Prinos – Kavala consist of igneous rocks, metamorphic rocks and marbles, at a rate of 92.2%. With the contribution of the active tectonic activity deposited a set of layers with thicknesses greater than 3,000 m.

Initial samples were chemical treated according to Jackson techniques and then powdered samples were prepared for mineralogical study using the X-ray diffraction method in random, oriented, glycolated and heated samples and also for chemical analysis of major and trace elements in vitrified and pressed pellets, respectively, using the X-ray fluorescence method. The samples, free of cement materials, submitted to fractionation to separate the lithological grain fractions of sand, silt and clay. Based on textural, mineralogical and chemical study, diagrams for the mineralogical and chemical classification of the studied materials were prepared, while from the combined evaluation of mineralogical composition and chemical analysis, the origin of clastic fragments and geotectonic environment of deposition were estimated. Moreover, a comparison was made between the chemical composition of major and trace elements of the studied samples and the average compositions of upper continental crust, sandstones, shales and deep sea clays in order to determine any enrichment. Also, from the overall assessment of textural, mineralogical and chemical characteristics of the studied samples, and especially the mineralogy of clay minerals and the crystallinity of illite, the degree of diagenesis was estimated. Finally, this thesis deals with the correlation of the diagenetic processes, i.e. the transformation of clay minerals at temperatures in which it took place, with the genesis of hydrocarbons in the Prinos – Kavala oil field.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Bailey, SW., 1966. The status of clay mineral structures. Proceedings of the 14th National Conference on Clays and Clay Minerals. New York: Pergamon Pr., p. 1-23.
- Bjorlykke, K., 1983. Diagenetic reactions in sandstones, in Sediment Diagenesis, pp. 169-213 NATO Advanced Study Inst. (A. Parker & B.W. Sellwood, editors). Reidel Publ. Co., Reading, U.K.
- Bizon, G., 1978. Micropaleontology, Palynology and stratigraphy of Peramos 2 and S. Kavala
 4. Unpublished reports, Paris.
- Blatt, H., Middleton, G. and Murray, R., 1972. Origin of sedimentary rocks. Prentice Hall, Inc, N. Jersey.
- Blatt, H., Middleton, G. and Murray, R., 1980. Origin of sedimentary rocks (sec. edt). Prentice Hall, Inc, N. Jersey.
- Boggs, S.Jr., 2009. Petrology of Sedimentary Rocks, Second Edition, University of Oregon.
- Burley, S.D., Kantorowicz, J.D. & Waugh, B. 1985. Clastic Diagenesis. In: Sedimentology: Recent Developments and Applied Aspects (Eds. P. J. Brenchley & B. J. P. Williams).
 Special Publication 18, Geological Society of London, Bath, pp. 189 – 226.
- Christofides, G. Pécskay, Z., Eleftheriadis, G., Soldatos, T. and Koroneos, A., 2004. The Tertiary Evros volcanic rocks (Thrace, Northeastern Greece): Petrology and K/Ar geochronology, Geologica Carpathica 55, 397-409.
- Christofides, G., Koroneos, A., Soldatos, T., Eleftheriadis, G. and Kilias, A., 2001. Eocene magmatism (Sithonia and Elatia plutons) in the Internal Hellenides and implications for Eocene-Miocene geological evolution of the Rhodope Massif (Northern Greece). Acta Vulcanologica, 13(1-2), 73-89.
- Christofides, G., Soldatos, T., Eleftheriadis, G. and Koroneos, A., 1998. Chemical and isotopic evidence for source contamination and crustal assimilation in the Hellenic Rhodope plutonic rocks. Acta Vulcanologica, 10 (2), 305-318.
- Clayton, C.J., 1994, Microbial and organic processes, in Parker, A. and B.W. Sellwood (eds.), Quantitative Diagenesis: Recent Developments and Applications to Reservoir Geology: Kluwer, Dordrecht, pp. 125–160.

- Dickinson, W.R., 1985. Interpreting provenance relations from detrital modes of sandstones. In: Provenance of arenites (Ed. G. G. Zuffa). Reidel, Dordrecht, pp. 333-361.
- Dickinson, W.R., Beard, L.S., Brakenridge, G.R., Erjavec, J.L., Ferguson, R.C., Inman, K.F., Knepp, R.A., Lindberg, F.A. and Ryberg, P.T., 1983. Provenance of North American sandstones in relation to tectonic setting: Geological Society of America Bulletin, 94, 222 - 235.
- Doebl, F., 1977. Micropaleontology and Biofacies of Ammodhis 1, W. Thassos 1, Prinos 4, Peramos 1 and S. Kavala 4. Unpublished reports, Kassel.

Folk, R.L., 1965. Petrology of Sedimentary Rocks, Hemphill.

- Folk, R.L., Andrews, P.B. and Lewis, D.W., 1970. Detrital sendimentary rock classification and nomenclature for use in N. Zealand. N. Z. J. Geol. Geophys., vol. 13, p. 937 968.
- Foscolos, A.E. and Kodama H., 1974. Diagenesis of clays minerals from Lower Cretaceous shales of northeastern British Columbia. Clays Clay Miner., 22, 19 335.
- Ganero-Diaz, E., Camron, K. Miller and R. Lewis, 2013. sCore: A Mineralogy Based Classification Scheme for Organic Mudstones.
- Georgakopoulos, A., 1992. History, status and future considerations of hydrocarbon exploration in Greece, First Break, 10(11), 413-416.
- Georgakopoulos, A., Papaconstantinou, C. and Papaioannou, Ch., 1995. Natural gas storage in the South Kavala Field: geological and seismological characteristics, Petroleum Geoscience, 1, 129 – 133.
- Grathoff, H.G. and Moore, M.D., 1996. Illite polytype quantification using WILDFIRE© calculated X-ray diffraction patterns. Clays and Clay Minerals, 44(6), 835-842.
- Herron, M.M., 1988. Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data.
- Horton, D. 1983. Argillic alteration associated with the amethyst vein system, Creede Mining District, Colorado [dissertation]. Champaign/Urbana, IL: Univ. of Illinois. 337 p.
- Hower, J., Eslinger, E.V., Hower, M.E. and Perry, E.A., 1976. The mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment. 1. Geol. Soc. Amer. Bull., 87, 727 757.
- Hsü, K. J.1972. Origin of Saline Giants: A critical review after the discovery of the Mediterranean Evaporite. Earth Sci. Rev., 8, 371 396.
- Ingram, R.L., 1953. Fissility of mudrocks. Bull. Geol. Soc. Am., 64, 869-878.

- Jaboyedoff, M., Bussy, F., Kübler, B. and Thelin, Ph., 2001. Illite "Crystallinity" Revisited, Clays and Clays Minerals, Vol. 49(2), 156-167.
- Jaboyedoff, M., Thélin, P., 1996. New data on the low-grade metamorphism in the Briançonnais domain of the Pealps, western Switzerland. European Journal of Mineralogy, 8, 577-592.

Jackson, M.L., 1974. Soil chemical analysis. Adv. Course. Madison, Wiscosin.

- Kilias, A.A. and Mountrakis, D.M., 1998. Tertiary extension of the Rhodope massif associated with granite emplacement (Northern Greece), Acta Vulcanologica, vol. 10(2), 331-337.
- Kilias, A.A., Falalakis, G. and Mountrakis, D.M., 1999. Cretaceous Tertiary structures and kinematics of the Serbomacedonian metamorphic rocks and their relation to the exhumation of the Hellenic hinterland (Macedonia, Greece), International Journal of Earth Sciences, 88, 513-531.
- Kübler, B., 1967. La crystallinité de l'illite et les zones tout à fait supérieures du metamorphisme. In Etages tectoniques, Colloque de Neuchâtel 1966, Edition de la Baconnière, Neuchâtel, Switzerland, pp. 105-121.
- Laird, M.G., 1972. Sedimentology of the Greenland Group in the Paparoa Range, West Coast, South Island, N.Z., Journal of Geology and Geophysics 15, 372-393.
- Levinson, A.A., 1955. Studies in the mica group: polytypism among illites and hydrous micas. Am Mineral 40, 41-49.
- McBride, E.F., 1963. A classification of common sandstones. J. Sediment. Petrol., 33, 664-669.
- Morad, S., 1998 (a). Carbonate cementation in sandstones: distribution patterns and geochemical evolution. In: Carbonate Cementation in Sandstones (Morad S., ed.).
 Special publication 26, International Association of Sedimentologists. Blackweel Science, Oxford, pp. 1–26.
- Morad, S., 1998(b). Carbonate Cementation in Sandstones. Special publication 26, International Association of Sedimetologists. Blackweel Science, Oxford 511 p
- Mücke, A., 1994. Post-diagenetic ferruginization of sedimentary rocks, including a comparative study of reddening of red beds. In: Diagenesis IV (Eds K. H. Wolf & G. V. Chilingarian). Elsevier, Amsterdam, pp. 361-423.
- Nathan, S., 1976. Geochemistry of the Greenland Group (Early Ordovician), New Zealand. New Zealand Journal of Geology and Geophysics, 19(5), 683-706

- Pe-Piper, G. and Piper, D.J.W., 2002. The igneous rocks of Greece: The anatomy of an orogen. Gebrüder Borntraeger, Berlin, 573p.
- Pettijohn, E.J., Potter, P.E. and Siever, R. 1973. Sand and Sandstone. Springer-Verlag, Berlin. 618 pp.
- Pettijohn, E.J., Potter, P.E. and Siever, R. 1987. Sand and Sandstone. 2nd Edn., Springer-Verlag, Berlin. 553 pp.
- Pollak, W.H., 1979. Structural and lithological development of the Prinos Kavala basin, Sea of Thrace, Greece. Annales Géologiques des Pays Hellèniques, Tome hors series II, p. 1003-11.
- Potter, P.E. Maynard, J.B. and Depetris, P.J., 2005. Mud and Mudstone. Springer-Verlag, Berlin.
- Proedrou, P., 1979. The evaporites formation in the Nestos. Prinos; Orabel in the Northern Aegean Sea. Annales Géologiques des Pays Hellèniques, Tome hors series II: 1013 -1020.
- Proedrou, P. and Papaconstantinou, C.M., 2004. Prinos basin a model for oil exploration. Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, pp.
- Prothero, D.R. and Schwab, F., 1996. Sedimentary Geology. An Introduction to Sedimentary Rocks and Stratigraphy, W.H. Freeman, New York, 575 p.
- Reynolds, R.C. and Hower, J., 1970. The nature of interlayering in mixed layer illite montmorillonites. Clays Clay Miner., 18, 25 36.
- Reynolds, R.C., Jr. and Thomson, C.H., 1993. Illite from the Potsdam sandstone of New York: A probable noncentrosymetric mica structure. Clays Clay Miner 41, 66-72.
- Roser, B.P. and Korsch, R.J., 1986. Determination of tectonic setting of sandstone-mudstone suites using SiO₂ content and K₂O/Na₂O ratio. J. Geol. 94, 5, 635–650.
- Roser, B.P. and Korsch, R.J., 1988. Provenance signatures of sandstone- mudstone suites determined using discriminant function analysis of major-element data. Chem. Geol. 67, 119–139.
- Shepard, F.P., 1954. Nomenclature Based on Sand-silt-clay Ratios Journal of Sedimentary Petrology, 24 (3), 151-158.
- Srodon, J. and Eberl, D.D., 1984. Illite. In Micas, S. W. Bailey, ed., Mineralogical Society of America, pp. 495-544.

- Tanner, C.B. and Jackson, M.L., 1947. Nomographs of sandimentation time for soil parpicles under gravity or centrifugal acceleration. Soil Sci. Soc. Proc. Am., p. 60-65.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M., 1985. The Continental Crust, its composition and evolution, an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. Blackwell, Oxford, p. 312.
- Tissot, B.P. and Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence. Springer Verlag, Berlin.
- Tsirambides, A., Georgakopoulos, A. and Filippidis, S., 1998. Prinos Basin: Sedimentological study of drill cuttings for carbonate origin. Thessaloniki, June 1998. Technical report.

Tucker, M.E., 2001. Sedimentary petrology, 3rd Edition, Blackwell Science Ltd.

- Turekian, K.K. and Wedepohl, K.H., 1961. Distribution of the Elements in some major units of the Earth's crust. Geological Society of America Bulletin, 72, 175-192.
- Vergilov, V., Kozuharov, D., Bojanov, I. Mavroudciev, B. and Kozuharova, E., 1963. Notes on the pre-Paleozoic metamorphic complexes in the Rhodope Massiv. Bull. "Strassimir Dimitrov". Inst. Geol., 12, 187 – 211.
- Weaver, C.E. and associates, 1984. Shale slate Metamorphism in Southern Appalachians. Elsevier, p. 239, New York.
- Weaver, C.E. and Broekstra, B.R., 1984. Illite-mica. In: Weaver CE et al., editors. Shale slate metamorphism in the Southern Appalachians. Developments in Petrology 10, 67-97, Elsevier Science, Amsterdam.
- Weaver, C.E., 1960. Possible uses of clay minerals in search for oil, A. A. P. G., 44, 1505-1518.
- Wentworth, C.K., 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. J. Geol., 30, p. 377-392.
- Whitney, L.D and Evans, W.B., 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. American Mineralogist, 95, 185–187.
- Williams, H., Turner, F.J. and Gilbert, C.M., 1954. Petrology. Freeman, San Francisco, p. 406.
- Williams, H., Turner, F.J. and Gilbert, C.M, 1982. Petrography: An Introduction to the Study of Rocks in Thin Sections, 2nd ed.: W. H. Freeman, San Francisco, CA.
- Yerino, L.N. and Maynard, J.B., 1984. Petrography of modern marine sands from Peru Chile trench and adjacent areas. Sedimentology 31, 83-89.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΓΛΩΣΣΑ

Αλεξιάδης, Κ.,1972. Φυσική και χημική ανάλυση του εδάφους, Θεσσαλονίκη, Α.Π.Θ.

- Γεωργακόπουλος, Α., 1998. Μελέτη μητρικών πετρωμάτων της πετρελαιοφόρου λεκάνης Πρίνου – Καβάλας με μεθόδους οργανικής γεωχημείας, Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. ΧΧΧΙΙΙ, σελ. 325 – 333, Πρακτικά 8^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου, Πάτρα, Μάιος 1998.
- Παπαστέργιος, Γ.Κ., 2008. Περιβαλλοντική γεωχημική μελέτη εδαφών και ιζημάτων σε παράκτιες περιοχές ανατολικά της Καβάλας και κατασκευή γεωχημικών χαρτών με χρηση GIS, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας ΑΠΘ, 224 σ.
- Προέδρου, Π., 2001. Κοίτασμα Αερίου Νοτίου Καβάλας Ταφρογενής Λεκάνη Πρίνου, Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. ΧΧΧΙV, σελ. 1221 – 1228, Πρακτικά 9^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001.
- Τσιραμπίδης, Α.Ε., 1983. Κοκκομετρική, Ορυκτολογική και οξυγονοϊσοτοπική μελέτη νεογενών ιζημάτων από πυρήνες γεωτρήσεων στο δέλτα του Νέστου. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

Τσιραμπίδης, Α.Ε., 2008. Ιζηματογενή πετρώματα, Εκδόσεις Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη, σ. 317.

Χιώτης, Ε., 1993. Μελέτη μηχανισμού γένεσης της λεκάνης Νέστου – Πρίνου Νέες προοπτικές ερευνών για υδρογονάνθρακες. Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, XXVIII/2, 525 – 534, Πρακτικά 6^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Μάιος 1992.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



Περιθλασιόγραμμα τυχαία προσανατολισμένου παρασκευάσματος ακτίνων-Χ του δείγματος Ι2 με την ορυκτολογία των κλασμάτων της άμμου, της ιλυός και της αργίλου.



Περιθλασιόγραμμα τυχαία προσανατολισμένου παρασκευάσματος ακτίνων-Χ του δείγματος Ι3 με την ορυκτολογία των κλασμάτων της άμμου, της ιλυός και της αργίλου.



Περιθλασιόγραμμα τυχαία προσανατολισμένου παρασκευάσματος ακτίνων-Χ του δείγματος Ι4 με την ορυκτολογία των κλασμάτων της άμμου, της ιλυός και της αργίλου.



Περιθλασιόγραμμα τυχαία προσανατολισμένου παρασκευάσματος ακτίνων-Χ του δείγματος Ι5 με την ορυκτολογία των κλασμάτων της άμμου, της ιλυός και της αργίλου.



Περιθλασιόγραμμα τυχαία προσανατολισμένου παρασκευάσματος ακτίνων-Χ του δείγματος Ι7 με την ορυκτολογία των κλασμάτων της άμμου, της ιλυός και της αργίλου.



Περιθλασιόγραμμα τυχαία προσανατολισμένου παρασκευάσματος ακτίνων-Χ του δείγματος Ι8 με την ορυκτολογία των κλασμάτων της άμμου, της ιλυός και της αργίλου.



Περιθλασιόγραμμα τυχαία προσανατολισμένου παρασκευάσματος ακτίνων-Χ του δείγματος Ι9 με την ορυκτολογία των κλασμάτων της άμμου, της ιλυός και της αργίλου.



Περιθλασιόγραμμα τυχαία προσανατολισμένου παρασκευάσματος ακτίνων-Χ του δείγματος I10 με την ορυκτολογία των κλασμάτων της άμμου, της ιλυός και της αργίλου.



Περιθλασιόγραμμα τυχαία προσανατολισμένου παρασκευάσματος ακτίνων-Χ του δείγματος I12 με την ορυκτολογία των κλασμάτων της άμμου, της ιλυός και της αργίλου.



Περιθλασιόγραμμα τυχαία προσανατολισμένου παρασκευάσματος ακτίνων-Χ του δείγματος I13 με την ορυκτολογία των κλασμάτων της άμμου, της ιλυός και της αργίλου.



Περιθλασιόγραμμα τυχαία προσανατολισμένου παρασκευάσματος ακτίνων-Χ του δείγματος Ι14 με την ορυκτολογία των κλασμάτων της άμμου, της ιλυός και της αργίλου.



Περιθλασιόγραμμα τυχαία προσανατολισμένου παρασκευάσματος ακτίνων-Χ του δείγματος Ι15 με την ορυκτολογία των κλασμάτων της άμμου, της ιλυός και της αργίλου.



Περιθλασιόγραμμα κλάσματος < 2 μm του δείγματος I2.



Περιθλασιόγραμμα κλάσματος < 2 μm του δείγματος I3.



Περιθλασιόγραμμα κλάσματος < 2 μm του δείγματος Ι4.



Περιθλασιόγραμμα κλάσματος < 2 μm του δείγματος I5.



Περιθλασιόγραμμα κλάσματος < 2 μm του δείγματος I7.



Περιθλασιόγραμμα κλάσματος < 2 μm του δείγματος Ι8.



Περιθλασιόγραμμα κλάσματος < 2 μm του δείγματος I9.


Περιθλασιόγραμμα κλάσματος < 2 μm του δείγματος Ι10.



Περιθλασιόγραμμα κλάσματος < 2 μm του δείγματος I12.



Περιθλασιόγραμμα κλάσματος < 2 μm του δείγματος |13.



Περιθλασιόγραμμα κλάσματος < 2 μm του δείγματος I14.



Περιθλασιόγραμμα κλάσματος < 2 μm του δείγματος I15.