



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

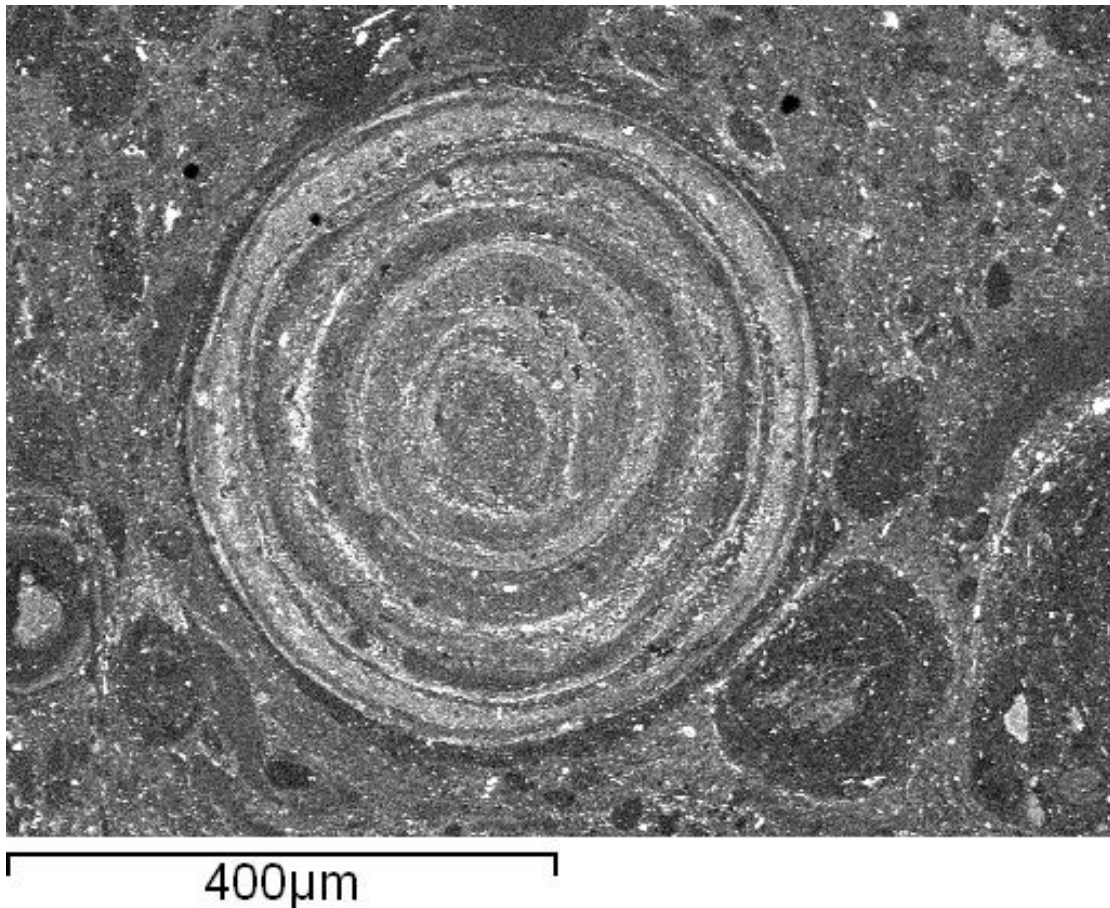
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ- ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ- ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΣΤΥΛΙΑΝΗ Τ. ΜΠΡΑΓΟΥ

**ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ
ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΡΟΠΙΚΩΝ ΒΩΞΙΤΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2017



ΣΤΥΛΙΑΝΗ Τ. ΜΠΡΑΓΟΥ

ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΡΟΠΙΚΩΝ ΒΩΞΙΤΩΝ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας

Τομέας Ορυκτολογίας- Πετρολογίας- Κοιτασματολογίας

9/10/2017

Επιβλέπων καθηγητής: Κλέοπας Μ. Μιχαηλίδης

Εξεταστές:

Επίκουρος Καθηγητής Καντηράνης Νικόλαος

Επίκουρος Καθηγητής Μέλφος Βασίλειος

Επίκουρη Καθηγήτρια Παπαδοπούλου Λαμπρινή

© Στυλιανή Τ. Μπράγου / Styliani T. Bragou



STYLIANI T. BRAGOU

**COMPARATIVE MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL STUDY IN
GREEK AND TROPICAL BAUXITES**

Submitted at Faculty of Geology
Dept. of Mineralogy- Petrology- Economic Geology

9/10/2017



Τομέας Ορυκτολογίας- Πετρολογίας- Κοιτασματολογίας, 2017

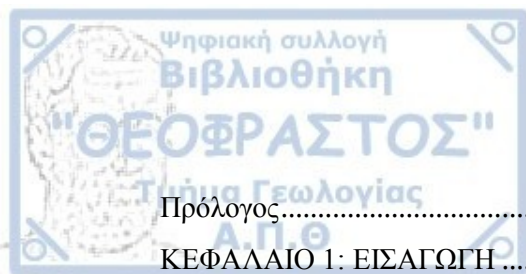
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved.

ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΡΟΠΙΚΩΝ ΒΩΞΙΤΩΝ

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. Ερωτήσεις που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται στη συγγραφέα.

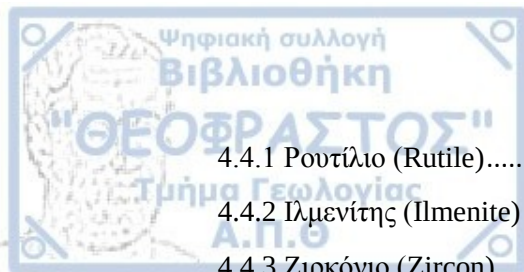
Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τη συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ..

Εικόνα εξωφύλλου: φωτογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από το σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο όπου παρουσιάζεται ωόλιθος με χαρακτηριστικές εναλλαγές κατά μήκος της διαμέτρου του.



Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	8
1.1 Γενικά στοιχεία για τους βωξίτες.....	8
1.2 Ταξινόμηση βωξιτών.....	8
1.2.1 Ταξινόμηση βωξιτών με βάση την ηλικία σχηματισμού τους.....	8
1.2.2 Ταξινόμηση με βάση την ορυκτολογική τους σύσταση.....	9
1.2.3 Ταξινόμηση βωξιτών με βάση τον τρόπο γένεσής τους.....	9
1.2.4 Ταξινόμηση βωξιτών με βάση τα πετρώματα στα οποία βρίσκονται.....	11
1.2.5 Ταξινόμηση κατά Bardossy (1964).....	11
1.2.6 Ταξινόμηση κατά Valetton (1972).....	12
1.2.7 Ταξινόμηση με βάση την τιμή του λόγου $Al_2O_3:SiO_2$	13
1.3 Ορυκτολογία βωξιτών.....	13
1.3.1 Κύρια ορυκτά συστατικά.....	13
1.3.2 Δευτερεύοντα ορυκτά συστατικά των βωξιτών.....	16
1.4 Ιστολογικά χαρακτηριστικά βωξιτών.....	17
1.4.1 Ιστοί των βωξιτών.....	17
1.4.2 Υφές των βωξιτών.....	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	20
2.1 Γενικά.....	20
2.2 Στρωματογραφία της ζώνης Παρνασσού- Γκιώνας.....	20
2.3 Τεκτονική της ζώνης Παρνασσού- Γκιώνας.....	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	24
3.1 Γενικά.....	24
3.2 Παρατήρηση λεπτών και στιλπνών τομών με τη χρήση μικροσκοπίου διερχομένου και ανακλωμένου φωτός.....	24
3.3 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope- SEM).....	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	26
4.1 Γενικά.....	26
4.2 Μακροσκοπική εξέταση βωξιτών.....	26
4.3 Μικροσκοπική εξέταση βωξιτών.....	28
4.3.1 Γενικά στοιχεία για την μικροσκοπική εξέταση.....	28
4.3.2 Μικροσκοπική περιγραφή ελληνικών βωξιτών.....	29
4.3.3 Μικροσκοπική περιγραφή τροπικών βωξιτών.....	32
4.4 Ορυκτοχημεία.....	33



4.4.1 Ρουτίλιο (Rutile).....	33
4.4.2 Ιλμενίτης (Ilmenite).....	34
4.4.3 Ζιρκόνιο (Zircon)	36
4.4.4 Ορυκτά της ομάδας των σπινελλίων- Χρωμίτης (Chromite)	37
4.5 Χημικές αναλύσεις ωολίθων στους ελληνικούς βωξίτες.....	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	46
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	49
ABSTRACT	50
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	51

Πρόλογος

Οι βωξίτες ως υπολειμματικοί σχηματισμοί αποτελούν σχεδόν τη μοναδική πηγή αλουμινίου. Για πολλές δεκαετίες η οικονομία της Ελλάδας, αλλά και του μεγαλύτερου συνόλου της Ευρώπης βασιζόταν στην εκμετάλλευση των βωξιτών με σκοπό την παραγωγή αλουμινίου. Εξαιτίας της πολυπλοκότητας δημιουργίας τους, οι βωξίτες ακόμα και σήμερα κεντρίζουν το ενδιαφέρον πολλών κοιτασματολόγων.

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται τις διαφορές μεταξύ των ελληνικών και τροπικών βωξιτών. Βασίζεται σε δείγματα ελληνικών βωξιτών που προέρχονται από τις μεταλλευτικές εταιρίες ΔΕΛΦΟΙ ΔΙΣΤΟΜΟΝ και ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΙ ΒΩΞΙΤΕΣ. Οι εταιρίες αυτές εκμεταλλεύονται τα κοιτάσματα βωξιτών στην περιοχή της Στερεάς Ελλάδας και στην ζώνη Παρνασσού- Γκιώνας, με σκοπό την παραγωγή αλουμινίου. Τα δείγματα των τροπικών βωξιτών είναι προϊόντα εισαγωγής της μεταλλουργικής εταιρείας ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΟΣ και προέρχονται από τη Βραζιλία και τη Γκάνα με σκοπό την βελτίωση της ποιότητας του αργιλίου και κατ' επέκταση και του αλουμινίου.

Η ιδέα για την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας ήταν του αποχωρήσαντα λόγω συνταξιοδότησης Καθηγητή Κλέοπα Μιχαηλίδη, ο οποίος επέβλεπε την εργασία καθόλη τη διάρκειά της. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κύριο Κλέοπα Μιχαηλίδη για την ευκαιρία που μου έδωσε να συνεργαστώ μαζί του. Η συνεργασία μας ήταν άριστη, με πολλή κατανόηση και βοήθεια για όλους τους μήνες που εργαστήκαμε μαζί.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης την Επίκουρη Καθηγήτρια Παπαδοπούλου Λαμπρινή, για την άμεση ανταπόκρισή της και τη βοήθειά της στην επεξεργασία των χημικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν με το σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, καθώς και για την εξέταση της παρούσας εργασίας.

Ένα ευχαριστώ αξίζει και στους δύο άλλους εξεταστές μου, Επίκουρο Καθηγητή Βασίλη Μέλφο και Επίκουρο Καθηγητή Νικόλαο Καντηράνη για τις πολύτιμες συμβουλές τους κατά τη διόρθωση της εργασίας.

Θέλω να ευχαριστήσω όλους τους καθηγητές του Τομέα Ορυκτολογίας- Πετρολογίας- Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας ΑΠΘ για όλη την στήριξη και το υλικό που μου πρόσφεραν για την εκπόνηση της συγκεκριμένης εργασίας.

Τέλος, ένα ευχαριστώ αξίζει και στους γονείς και φίλους που με βοήθησαν και με στήριξαν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά στοιχεία για τους βωξίτες

Ο όρος βωξίτης χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1821 από τον Γάλλο γεωλόγο Pierre Berthier για να περιγράψει τους υπολειμματικούς σχηματισμούς που βρέθηκαν στην πόλη Μπω (Les Baux-de-Provence) της νότιας Γαλλίας. Οι βωξίτες είναι μεταλλεύματα πλούσια σε αργίλιο (Al). Αποτελούνται από ορυκτά του αργιλίου, κυρίως υδροξείδια, όπως ο γκιβίτης (gibbsite), το διάσπορο (diaspore) και ο μπαιμίτης (boehmite). Άλλα συστατικά τους είναι τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου, τα οξείδια του τιτανίου, καθώς και διαφορετικά πυριτικά ορυκτά, όπως και ελεύθερο κρυσταλλικό ή και άμορφο διοξείδιο του πυριτίου. Ως υπολειμματικοί σχηματισμοί, προκύπτουν από αποσάθρωση πετρωμάτων, πλούσιων σε αργιλοπυριτικά ορυκτά με χαμηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο και συνήθως χωρίς ελεύθερο χαλαζία. Τέτοια πετρώματα είναι τα ενδιάμεσα πυριγενή (ποσοστό SiO_2 54-66%) που αποτελούνται σε μεγάλο ποσοστό από αστρίους ή/και αστριοειδή, αλλά και ανθρακικά πετρώματα που περιέχουν υψηλά ποσοστά αργιλικών ορυκτών, όπως οι αργιλομιγείς ασβεστόλιθοι. Σε μικρότερο βαθμό, βωξίτες μπορεί να προκύψουν και από αποσάθρωση όλων των όξινων μέχρι και βασικών πυριγενών πετρωμάτων.

1.2 Ταξινόμηση βωξιτών

Υπάρχουν διαφορετικές απόψεις για την ταξινόμηση των βωξιτών. Κατά καιρούς πολλοί όπως οι Bushinsky (1958), Valetton (1972) και Bardossy (1982), έχουν προτείνει διάφορους τρόπους ταξινόμησης των βωξιτών. Οι προτάσεις αυτές οδήγησαν στην ταξινόμηση των βωξιτών με βάση:

- i. την ηλικία σχηματισμού των βωξιτών
- ii. την ορυκτολογική τους σύσταση
- iii. τον τρόπο σχηματισμού τους
- iv. τα πετρώματα στα οποία βρίσκονται τα κοιτάσματα
- v. τα ποσοστά σε υδροξείδια και οξείδια του σιδήρου, τα κλαστικά υλικά, τα ορυκτά της αργίλου και τα ορυκτά του αργιλίου (Bardossy, 1964)
- vi. τα σιδηρούχα ορυκτά, τα ορυκτά της αργίλου και τα ορυκτά του αργίλου (Valetton, 1972)
- vii. την τιμή του λόγου $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$

Από τα παραπάνω οι 3 πρώτες ταξινομήσεις είναι οι κυριότερες και είναι αυτές που θα αναλυθούν στη συνέχεια.

1.2.1 Ταξινόμηση βωξιτών με βάση την ηλικία σχηματισμού τους

Οι βωξίτες σε παγκόσμιο επίπεδο διαχωρίζονται με βάση την ηλικία τους σε:

1. Παλαιοζωικούς

2. Μεσοζωικούς
3. Καινοζωικούς

1.2.2 Ταξινόμηση με βάση την ορυκτολογική τους σύσταση

Τα βασικά συστατικά των βωξιτών είναι ο γκιψίτης, το διάσπορο και ο μπαιμίτης. Έτσι ο διαχωρισμός με βάση την ορυκτολογική σύσταση των βωξιτών περιλαμβάνει:

1. Γκιψιτικούς βωξίτες
2. Διασπορικούς βωξίτες
3. Μπαιμιτικούς βωξίτες

1.2.3 Ταξινόμηση βωξιτών με βάση τον τρόπο γένεσής τους

Οι βωξίτες μπορούν να σχηματιστούν κυρίως από τη χημική αποσάθρωση προϋπαρχόντων πετρωμάτων που περιέχουν αργιλοπυριτικά ορυκτά. Γι' αυτό το λόγο διακρίνονται σε:

1. Σύγχρονους βωξίτες
2. Απολιθωμένους βωξίτες οι οποίοι μπορεί να είναι
 - i. Αυτόχθονοι
 - ii. Αλλόχθονοι (ή δευτερογενείς)

1.2.3.1 Σύγχρονοι βωξίτες

Οι βωξίτες οι οποίοι βρίσκονται ακόμα στο στάδιο σχηματισμού, δηλαδή υφίστανται ακόμα την διαδικασία της αποσάθρωσης και δεν αποτελούν πλήρως ολοκληρωμένα κοιτάσματα ονομάζονται σύγχρονοι. Αυτοί εντοπίζονται στη ζώνη γύρω από τον Ισημερινό, όπου επικρατούν οι κατάλληλες κλιματικές συνθήκες για αποδέσμευση του πυριτίου (Si) από αργιλοπυριτικές ενώσεις και απόθεση υδροξυλιούχων ορυκτών του αργιλίου (Al).

1.2.3.2 Απολιθωμένοι βωξίτες

Μετά το σχηματισμό ικανού πάχους βωξίτη, για να μπορέσει αυτός να διατηρηθεί στο πέρασμα του γεωλογικού χρόνου, πρέπει να καλυφθεί από έναν νεότερο σχηματισμό συνήθως ένα ιζηματογενές πέτρωμα. Με αυτόν τον τρόπο μπορούν να διατηρηθούν τα βωξιτικά κοιτάσματα παλαιότερων γεωλογικών εποχών. Οι βωξίτες αυτού του τύπου ονομάζονται απολιθωμένοι. Οι συγκεκριμένοι βωξίτες έχουν παλαιογεωγραφική και παλαιοκλιματική σημασία και διακρίνονται σε αυτόχθονους και σε αλλόχθονους βωξίτες.

i. Αυτόχθονοι βωξίτες

Αυτού του τύπου οι βωξίτες βρίσκονται εκεί όπου έχουν σχηματιστεί (in situ).

Τρόπος γένεσης κοιτασμάτων βωξίτη

Οι συνθήκες που ευνοούν τη χημική αποσάθρωση των πετρωμάτων που οδηγεί το σχηματισμό βωξιτών είναι το θερμό και υγρό κλίμα (τροπικό κλίμα), η έντονη βλάστηση, το ήπιο μορφολογικό ανάγλυφο, η μεγάλη διαπερατότητα και ο ρηχός υδροφόρος ορίζοντας (Valeton, 1972 & Μιχαηλίδης et al., 2016). Έτσι, ενώ επικρατούν οι συνθήκες τροπικού κλίματος το νερό της βροχής είναι όξινο ($\text{pH}=5,5-6,5$) και πλούσιο σε οξυγόνο. Το pH του νερού μπορεί να γίνει ακόμα πιο όξινο φτάνοντας και την τιμή 3,5, λόγω του διοξειδίου του άνθρακα και των χουμικών οξέων που προκύπτουν στους ανώτερους ορίζοντες του εδάφους και ιδιαίτερα στη ζώνη των ριζών της βλάστησης. Τα διάφορα στοιχεία που ελευθερώνονται από τα πετρογενετικά ορυκτά κατά την αποσάθρωση συμπεριφέρονται ανάλογα με το pH και το Eh του περιβάλλοντος, καθώς και το ιοντικό δυναμικό τους. Τα στοιχεία με ιοντικό δυναμικό μέχρι και 3 (K, Na, Ca, Co, Mn, Ni, Fe^{2+} , Mg) εισχωρούν στο νερό διάλυσης και ή κατευθύνονται προς τα βαθύτερα σημεία ή απομακρύνονται με τα επιφανειακά νερά τελείως από την περιοχή.

Το αργίλιο (Al^{3+}) διαλύεται σε όξινο περιβάλλον με pH κάτω από 4 ή σε περιβάλλον με pH πάνω από 9. Στις ενδιάμεσες τιμές pH το αργίλιο καταβυθίζεται ως κολλοειδές $\text{Al}(\text{OH})_3$ γιατί έχει ιοντικό δυναμικό 6. Στα αρχικά στάδια της χημικής αποσάθρωσης το πυρίτιο (Si) και το αργίλιο (Al) που ελευθερώνονται μπορούν να καταβυθιστούν μαζί. Αν το αργίλιο καταβυθίζεται ταυτόχρονα με το πυρίτιο τότε δημιουργείται ένα αργιλοπυριτικό σύμπλοκο που έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ορυκτών της αργίλου, δηλαδή καολινίτη, μοντμοριλλονίτη. Με την πρόοδο της αποσάθρωσης και κάτω από συνθήκες έντονης υγρασίας και υψηλής θερμοκρασίας που δημιουργεί το τροπικό κλίμα τα ορυκτά της αργίλου διασπώνται, ελευθερώνεται το αργίλιο (Al) ως κολλοειδές $\text{Al}(\text{OH})_3$ και στη συνέχεια δίνει τα ορυκτά γκιψίτη, μπαιμίτη και διάσπορο. Το πυρίτιο (Si) μετακινείται γρήγορα σε ιοντική μορφή αλλά και σε κολλοειδή μορφή.

Συμπερασματικά, όταν το κλίμα είναι τροπικό, δηλαδή επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες και έντονες βροχοπτώσεις, το πυρίτιο απομακρύνεται και δημιουργούνται οι βωξίτες, γι' αυτό και οι σύγχρονοι βωξίτες εντοπίζονται στη ζώνη του Ισημερινού.

ii. Αλλόχθονοι βωξίτες

Τέτοιου τύπου είναι οι βωξίτες που προέρχονται από μεταφορά του μανδύα αποσάθρωσης και απόθεσή του σε άλλη θέση.

Τρόπος γένεσης αλλόχθονων βωξιτών

Μια μεταβολή στην βιολογική ισορροπία λόγω αλλαγής κλίματος ή μια τεκτονική μετακίνηση των βωξιτών είχε ως αποτέλεσμα την έναρξη μιας νέας περιόδου, η οποία ονομάζεται περίοδος ρηξιστασίας. Κατά την περίοδο αυτή έχου-

με μεταφορά των αρχικών υλικών του μανδύα της αποσάθρωσης ή των κοιτασμάτων και απόθεση σε άλλες διαφορετικές θέσεις. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται οι αλλόχθονοι ή δευτερογενείς βωξίτες.

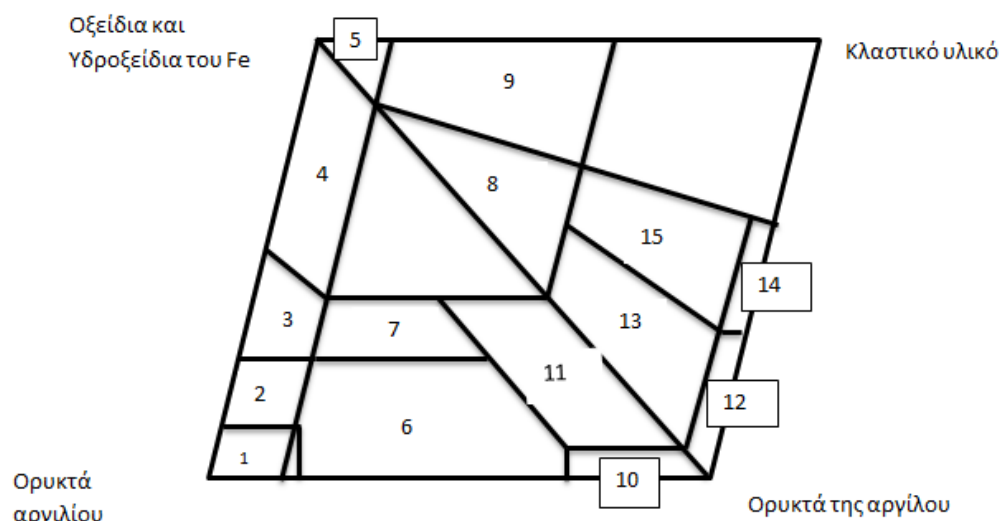
1.2.4 Ταξινόμηση βωξιτών με βάση τα πετρώματα στα οποία βρίσκονται

Οι βωξίτες διακρίνονται σε:

1. Βωξίτες σε εκρηξιγενή ή μεταμορφωμένα πετρώματα
2. Βωξίτες σε ανθρακικά ιζήματα
3. Βωξίτες σε κλαστικά ιζήματα
4. Βωξίτες σε ιζήματα είτε αυτά είναι κλαστικά, είτε ανθρακικά

1.2.5 Ταξινόμηση κατά Bardossy (1964)

Ο Bardossy ταξινομεί τους βωξίτες με βάση τα ποσοστά σε υδροξείδια και οξείδια σιδήρου, τα κλαστικά υλικά, τα ορυκτά της αργίλου και τα ορυκτά του αργιλίου (Σχ.1.1).



Σχήμα 1.1: Ταξινόμηση βωξιτών κατά Bardossy (1964)

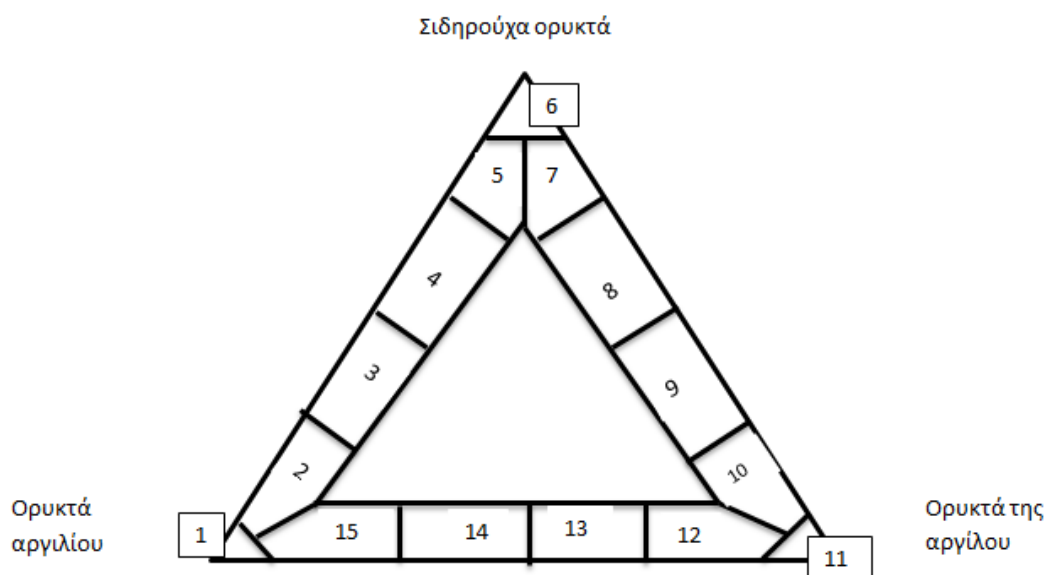
Με βάση λοιπόν το Σχήμα 1.1, έχουμε τις εξής κατηγορίες:

1. Βωξίτες φτωχοί σε σίδηρο (Fe)
2. Βωξίτες
3. Βωξίτες πλούσιοι σε σίδηρο (Fe)
4. Βωξιτικά σιδηρούχα (Fe) μεταλλεύματα
5. Σιδηρούχα (Fe) μεταλλεύματα (οξείδια)
6. Αργιλικό βωξίτες
7. Αργιλικό βωξίτες πλούσιοι σε σίδηρο (Fe)

8. Αργιλικά σιδηρούχα (Fe) μεταλλεύματα
9. Αμμούχα σιδηρούχα (Fe) μεταλλεύματα
10. Βωξιτικοί άργιλοι
11. Βωξιτικοί άργιλοι πλούσιοι σε σίδηρο (Fe)
12. Άργιλοι
13. Άργιλοι πλούσιοι σε σίδηρο (Fe)
14. Αμμούχοι άργιλοι
15. Αμμούχοι άργιλοι πλούσιοι σε σίδηρο (Fe)

1.2.6 Ταξινόμηση κατά Valeton (1972)

Η ταξινόμηση κατά Valeton διαχωρίζει τους βωξίτες και τα αργιλικά πετρώματα με βάση τα σιδηρούχα ορυκτά, τα ορυκτά της αργίλου και τα ορυκτά του αργιλίου (Σχ.2).



Σχήμα 1.2: Ταξινόμηση κατά Valeton (1972)

Με βάση το Σχήμα 1.2 προκύπτουν οι εξής κατηγορίες:

1. Βωξίτες
2. Βωξίτες πλούσιοι σε σίδηρο (Fe)
3. Σιδηρούχοι βωξίτες
4. Βωξιτικά σιδηρούχα (Fe) μεταλλεύματα
5. Σιδηρούχα μεταλλεύματα πλούσια σε αργίλιο (Al)
6. Σιδηρούχα μεταλλεύματα

7. Σιδηρούχα μεταλλεύματα πλούσια σε πυρίτιο (Si)
8. Σιδηρομεταλλεύματα με αργιλικά ορυκτά
9. Σιδηρούχες άργιλοι
10. Άργιλοι πλούσιοι σε σίδηρο (Fe)
11. Άργιλοι
12. Άργιλοι με υψηλό ποσοστό αργιλίου (Al)
13. Βωξιτικές άργιλοι
14. Αργιλικό βωξίτες
15. Βωξίτες πλούσιοι σε πυρίτιο (Si)

1.2.7 Ταξινόμηση με βάση την τιμή του λόγου $Al_2O_3:SiO_2$

Η ταξινόμηση αυτή έγινε κυρίως για βιομηχανικούς σκοπούς έτσι ώστε να υπολογίζονται οι τιμές που επηρεάζουν οικονομικά την παραγωγή στην μεταλλουργική διαδικασία. Σύμφωνα με την ταξινόμηση αυτή, οι βωξίτες κατατάσσονται σε τέσσερις κατηγορίες:

- i. Κατηγορία Α: $Al_2O_3:SiO_2 > 50$
- ii. Κατηγορία Β: $45 < Al_2O_3:SiO_2 < 50$
- iii. Κατηγορία Γ: $40 < Al_2O_3:SiO_2 < 45$
- iv. Κατηγορία Δ: $Al_2O_3:SiO_2 < 40$

1.3 Ορυκτολογία βωξιτών

Η ορυκτολογική σύσταση των βωξιτών διαφέρει ανάλογα με το μητρικό πέτρωμα από το οποίο προέκυψαν και τον τρόπο σχηματισμού τους. Κυριότερο συστατικό των βωξιτών είναι το υδροξείδιο του αργιλίου. Άλλα στοιχεία τα οποία συμμετέχουν στην σύσταση τους είναι ο σίδηρος, το πυρίτιο, το τιτάνιο και το ασβέστιο. Παρακάτω αναλύονται οι ορυκτολογικές φάσεις οι οποίες εμπεριέχονται γενικά στους βωξίτες.

1.3.1 Κύρια ορυκτά συστατικά

I. Μπαιμίτης (Boehmite)

Ο χημικός τύπος του μπαιμίτη είναι $\gamma-AlO(OH)$ (Deer et al., 1992). Κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα. Η κρυσταλλική του δομή περιλαμβάνει διπλά επίπεδα από οκτάεδρα στο κέντρο των οποίων υπάρχουν ιόντα αργιλίου (Al), ενώ τα επίπεδα από μόνα τους συνδυάζονται σε οκταεδρικές αλυσίδες. Έχει χρώμα λευκό έως τεφρό, ενώ υπάρχουν φορές που κιτρινίζει ή κοκκινίζει. Έχει σκληρότητα 3 (κλίμακα Mohs). Παρουσιάζει λεπτόκκοκα συσσωματώματα σε πισσόλιθους.

II. Διάσπορο (Diaspore)

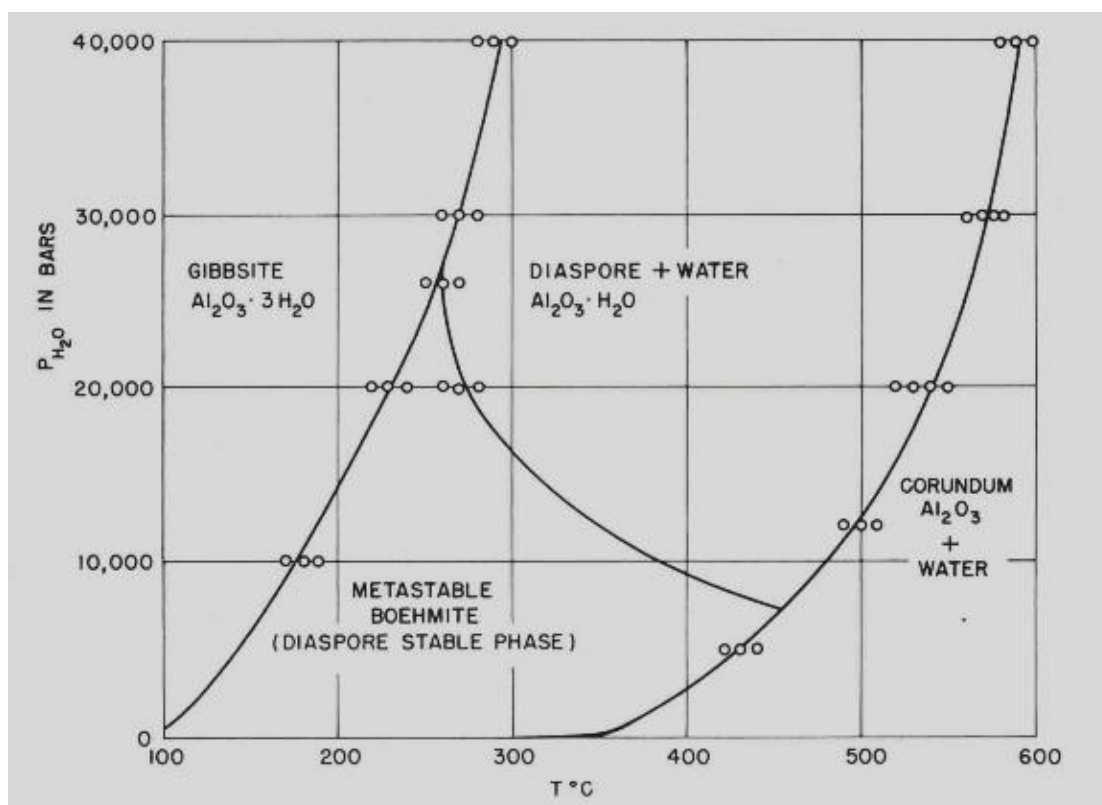
Ο χημικός τύπος του διάσπορου είναι $\alpha\text{-AlOOH}$ (Deer et al., 1992). Ονομάζεται και ένυδρη α -αλουμίνα με χημικό τύπο $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ αν και στην δομή του δεν περιέχει καθόλου νερό. Το διάσπορο κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα, όπως και ο μπαιμίτης. Η δομή του βασίζεται σε επίπεδα από ιόντα οξυγόνου, η αλληλουχία των οποίων δημιουργεί μια εξαγωνική (κλειστή) δομή. Τα ιόντα του αργιλίου (Al) κατέχουν οκταεδρικές θέσεις μεταξύ των επιπέδων σχηματίζοντας οκτάεδρα. Ως ορυκτό είναι ισόμορφο με το μπαιμίτη. Επιπλέον, το διάσπορο παρουσιάζει παρόμοια δομή με τον γκαιτίτη $[\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})]$. Παρατηρούμε ότι ο μπαιμίτης και το διάσπορο έχουν σχεδόν ίδιο χημικό τύπο, ανήκουν στο ίδιο σύστημα κρυστάλλωσης, όμως η βασική τους διαφορά είναι η τοποθέτηση των ιόντων οξυγόνου. Στο διάσπορο η τοποθέτηση των οξυγόνων είναι εξαγωνική, σε αντίθεση με το μπαιμίτη στον οποίο τα ιόντα του οξυγόνου έχουν μια κυβική διάταξη παρόμοια με αυτή των σπινελίων. Το χρώμα του ποικίλλει από λευκό έως γκριζόλευκο, ενώ έχουν βρεθεί και κρύσταλλοι διασπόρου χρώματος καστανού. Το διάσπορο είναι υψηλής σκληρότητας (περίπου 6,5-7 της κλίμακας Mohs).

III. Γκιψίτης ή Υδραργυλίτης ή Γουσίτης (Gibbsite)

Ο χημικός τύπος του γκιψίτη είναι $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Deer et al., 1992) και αποτελεί ένα από τα πιο διαδεδομένα υδροξείδια του αργιλίου. Ανήκει στο μονοκλινές σύστημα κρυστάλλωσης. Στη δομή του παρατηρείται ένα πλέγμα με ιόντα αργιλίου (Al), το οποίο βρίσκεται μεταξύ 2 επιπέδων από εξαγωνικές ομάδες ιόντων υδροξυλίου. Στην ιδανική μορφή του γκιψίτη τα οξυγόνα της βάσης του ενός επιπέδου τοποθετούνται ακριβώς πάνω από τα οξυγόνα της κορυφής του από κάτω επιπέδου. Ωστόσο, τις περισσότερες φορές η δομή του γκιψίτη είναι παραμορφωμένη σε σχέση με την ιδανική με αποτέλεσμα να προκύπτει έτσι ένα μονοκλινές πολύεδρο. Επομένως, μπορεί να εμφανίζει κρυστάλλους ψευδοεξαγωνικούς, λεπιδοειδείς ή και βελονοειδείς. Το χρώμα του ποικίλλει από λευκό έως γκριζό και ανοικτό ερυθρό έως ανοικτό πράσινο. Έχει χαμηλή σκληρότητα (2,5-3 στην κλίμακα Mohs). Ο γκιψίτης σχηματίζεται σε λατεριτικές συνθήκες εξαλλοίωσης αργιλικών ορυκτών. Γίνεται φανερό ότι οι ισχυρές βροχοπτώσεις, η υψηλή θερμοκρασία αλλά και η υγρασία ευνοούν τον σχηματισμό του συγκεκριμένου ορυκτού. Επιπλέον, ο γκιψίτης υπάρχει σε κοιτάσματα σμύριδας, τα οποία προέρχονται από μεταμόρφωση βωξιτών. Έχει διαπιστωθεί ότι ο γκιψίτης μπορεί να εμφανίζεται και σε φλέβες και κοιλάτες σε περιοχές γρανιτικών διεισδύσεων ως τελικό προϊόν κρυστάλλωσης.

Διάγραμμα φάσεων $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$

Η ορυκτολογική σχέση μεταξύ των τριών αυτών ορυκτών έχει ερευνηθεί και έχει διαπιστωθεί ότι η μετατροπή από το ένα ορυκτό στο άλλο γίνεται με ιδιαίτερα αργό ρυθμό (Allen, 1952). Στο διάγραμμα φάσεων (Σχ.1.3) παρατηρούμε ότι ο γκιψίτης είναι σταθερός σε χαμηλές θερμοκρασίες μέχρι και 130°C , σε οποιαδήποτε τιμή πίεσης. Αν ο γκιψίτης θερμανθεί θα προκύψει γ-αλουμίνα, δηλαδή μπαιμίτης. Ο μπαιμίτης είναι το ενδιάμεσο στάδιο μεταξύ γκιψίτη και διάσπορου και είναι σταθερός σε θερμοκρασίες από 130°C έως 300°C και για μεγάλες πιέσεις. Με την αύξηση της θερμοκρασίας θα προκύψει το διάσπορο, το οποίο είναι σταθερό σε θερμοκρασία περίπου 300°C και $385\text{-}400^\circ\text{C}$ και σε υψηλές πιέσεις όπως και ο μπαιμίτης. Αν η θερμοκρασία ξεπεράσει τους 450°C τότε θα σχηματιστεί κορούνδιο. Παρόλη τη δημιουργία του κορούνδιου το κρυσταλλικό σχήμα του διάσπορου θα διατηρηθεί. Η μετατροπή του γκιψίτη σε μπαιμίτη γίνεται στους 155°C , ενώ του δεύτερου σε διάσπορο είναι στους 300°C .



Σχήμα 1.3 : Διάγραμμα φάσεων $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ (George C. Kennedy)

Το υδροξείδιο του αργιλίου εμφανίζει και τρία πολύμορφα, τον μπαγιερίτη (bayerite), τον δοϊλεΐτη (doyleite) και τον νορνστραντίτη (nordstrandite). Ωστόσο, αν και συστατικά των βωξιτών, τα παραπάνω πολύμορφα εμφανίζονται σπάνια.

1.3.2 Δευτερεύοντα ορυκτά συστατικά των βωξιτών

Ορυκτά του σιδήρου

Αν και οι βωξίτες θεωρούνται μεταλλεύματα του αργιλίου λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε αυτό, τα ορυκτά του σιδήρου που περιλαμβάνονται στην σύστασή τους είναι σε αρκετές περιπτώσεις περισσότερα από αυτά του αργιλίου (πχ. σιδηρούχοι βωξίτες). Τα κυριότερα ορυκτά του σιδήρου που υπάρχουν στους βωξίτες είναι ο αιματίτης και ο γκαϊτίτης. Στους αλλόχθονους βωξίτες έχει παρατηρηθεί και η παρουσία σουλφιδίων του σιδήρου όπως είναι ο σιδηροπυρίτης.

I. Αιματίτης (Hematite)

Ο χημικός τύπος του αιματίτη είναι Fe_2O_3 (Deer et al., 1992). Ο αιματίτης είναι το πιο συχνά εμφανιζόμενο ορυκτό στους βωξίτες. Κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα. Περιλαμβάνει ιόντα οξυγόνου και ιόντα σιδήρου τα οποία είναι κάθετα συνδεδεμένα μεταξύ τους σε ένα τριαξονικό σύστημα. Ο αιματίτης έχει σκληρότητα 6,5 στην κλίμακα Mohs. Το χρώμα του ποικίλλει από μεταλλικό γκρι έως κιτρινέρυθρο σε συσσωματώματα. Πολλοί κρύσταλλοι αιματίτη παρουσιάζουν ιριδισμό σε παράλληλες λωρίδες. Ο αιματίτης σχηματίζεται από αφυδάτωση ένυδρων οξειδίων του σιδήρου που προήλθαν από την αποσάθρωση πρωτογενών σιδηρούχων ορυκτών. Η ιδανική του σύσταση είναι Fe_2O_3 αλλά μπορεί να περιέχει και μικρές περιεκτικότητες σε MnO και FeO .

II. Γκαϊτίτης (Goethite)

Ο χημικός τύπος του γκαϊτίτη είναι $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ή $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Deer, 1992). Ο γκαϊτίτης είναι ένα ένυδρο οξύδιο του σιδήρου και ανήκει στο ρομβικό σύστημα κρυστάλλωσης. Η δομή του είναι παρόμοια με αυτή του διασπορου (diaspore). Ουσιαστικά περιέχει ιόντα οξυγόνου (O) τα οποία έχουν μια εξαγωνική κλειστή σύνδεση με τα ιόντα του σιδήρου (Fe^{3+}) στα οκταεδρικά διάκενα. Το χρώμα του μπορεί να είναι κίτρινο, καστανό, καστανέρυθρο και μαύρο. Έχει μέτρια σκληρότητα 5,5 της κλίμακας Mohs.

Ορυκτά του τιτανίου

I. Ανατάσης (Anatase)

Ο ανατάσης έχει χημικό τύπο TiO_2 (Deer et al., 1992) και είναι το πιο συχνό ορυκτό του τιτανίου στους βωξίτες. Κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα. Ο ανατάσης αποτελείται από ιόντα τιτανίου (Ti) τα οποία περιβάλλονται από 6 ιόντα οξυγόνου (O^{2-}) και κάθε ένα από τα ιόντα του οξυγόνου βρίσκεται μεταξύ τριών ιόντων τιτανίου (Ti^{4+}). Είναι ένα χαμηλής θερμοκρασίας πολύμορφο του TiO_2 . Έχει διαπιστωθεί ότι ο ανατάσης με θέρμανση στους 910-915°C μετατρέπεται σε ρουτίλιο. Το χρώμα του είναι κυρίως καστανό. Η σκληρότητά του είναι 5,5- 6 της κλίμακας Mohs.

II. Ρουτίλιο (Rutile)

Ο χημικός τύπος του ρουτίλιου είναι TiO_2 (Deer et al., 1992) και κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα. Στη δομή του ρουτίλιου κάθε ιόν τιτανίου (Ti) περιβάλλεται από 6 ιόντα οξυγόνου στις γωνίες των ελαφρά πα-ραμορφωμένων οκταέδρων, ενώ κάθε ιόν οξυγόνου (O) περιβάλλεται από τρία ιόντα τιτανίου. Το ρουτίλιο έχει χρώμα καστανοκόκκινο και σκληρότητα 6-6,5 της κλίμακας Mohs. Πολλές φορές το ρουτίλιο μπορεί να περιέχει σίδηρο (Fe), νιόβιο (Nb) και ταντάλιο (Ta). Περισσότερα στοιχεία για το ρουτίλιο θα αναφερθούν στο κεφάλαιο της ορυκτοχημείας.

Πυριτικά ορυκτά

I. Ομάδα του Καολινίτη (Kaolinite)

Η ομάδα αυτή περιλαμβάνει διαφορετικά ορυκτά (καολινίτης, νακρίτης, δικίτης, αλλοϋσίτης, μετα-αλλοϋσίτης) που κρυσταλλώνονται είτε στο μονοκλινές είτε στο τρικλινές σύστημα κρυστάλλωσης. Ο καολινίτης έχει χημικό τύπο $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (Deer et al. 1992) Η δομή του είναι πολύπλοκη. Έχει χρώμα λευκό και σκληρότητα 1,5-2 της κλίμακας Mohs. Πολλές φορές ο καολινίτης μετατρέπεται σε γκιψίτη αναλόγως του pH και της συγκέντρωσης του διαλυμένου SiO_2 .

1.4 Ιστολογικά χαρακτηριστικά βωξιτών

Τα ιστολογικά χαρακτηριστικά των μεταλλευμάτων είναι πολύ σημαντικά καθώς εκφράζουν τη μορφή, το βαθμό κρυστάλλωσης και τον τρόπο σύνδεσης των ορυκτών που συνιστούν το μέταλλευμα. Οι υφές αναφέρονται κυρίως στον τρόπο με τον οποίο τα διάφορα ορυκτολογικά συστατικά του μεταλλεύματος διατάσσονται στο χώρο, καθώς και τη μορφή που προκύπτει τελικά από την πλήρωση του χώρου από αυτά. Με σκοπό την καλύτερη αναγνώριση, ταξινόμηση και χαρακτηρισμό των βωξιτών χρησιμοποιούνται πολλά είδη υφών και ιστών (Valeton, 1972)

1.4.1 Ιστοί των βωξιτών

Οι ιστοί των βωξιτών είναι 5: ο ωολιθικός ιστός, ο επίγειος ή γήινος ιστός, ο πορώδης ιστός, ο σκελετικός ιστός και τέλος ο κομβώδης ιστός.

- I. Ωολιθικός ιστός:** Ο ιστός αυτός χαρακτηρίζεται από πολλούς ωόλιθους, οι οποίοι καλύπτουν το μεγαλύτερο μέρος των βωξιτών. Οι ωόλιθοι μπορεί να αποτελούνται από ρυθμικές εναλλαγές ορυκτών ή να αποτελούνται (πιο σπάνιο) από ένα μόνο στοιχείο- ορυκτό.

II. Επίγειος ή γήινος ιστός: Ο ιστός αυτός χαρακτηρίζει τους βωξίτες που έχουν κυρίως ιζηματογενή προέλευση και είναι περισσότερο μαλακοί.

III. Πορώδης ιστός: Ένας βωξίτης χαρακτηρίζεται ως πορώδης, όταν ο ιστός του αποτελείται από κοιλότητες, οι οποίες προκαλούνται από συγκεκριμένες διαλύσεις σε επιφανειακές συνθήκες. Οι βωξίτες με πορώδη ιστό, συνήθως έχουν σπογγώδη υφή.

IV. Σκελετικός ιστός: Ο ιστός αυτός παρέχει στο βωξίτη την ιδιότητα να διατηρεί την μακροσκοπική υφή και εμφάνιση των μητρικών πετρωμάτων, από τα οποία προήλθε ο βωξίτης. Ο ιστός αυτός προκαλείται από τον σχετικό εμπλουτισμό λιγότερο διαλυτών στοιχείων. Θεωρείται ότι ο σκελετικός ιστός προέρχεται από υπολειμματικούς ιστούς των πυριγενών πετρωμάτων (πχ. Γρανιτικός ιστός).

V. Κομβώδης ιστός: Ο κομβώδης ιστός χαρακτηρίζει βωξίτες οι οποίοι μπορεί να περιλαμβάνουν μικρές συγκεντρώσεις με ποικίλες ορυκτολογικές συνθήκες, αλλά κυρίως αποτελούνται από γκιψίτη, ο οποίος διασκορπίζεται παντού στο πέτρωμα.

1.4.2 Υφές των βωξιτών

Εκτός από τους ιστούς υπάρχουν αρκετά είδη υφών για τους βωξίτες, όπως η ζελώδης υφή, η λατυποπαγής υφή, η ωολιθική υφή, η κυστική υφή και η σκωληκόμορφη υφή. Οι παραπάνω υφές χρησιμοποιούνται κυρίως για τους αυτόχθονους βωξίτες.

I. Ζελώδης (Gel like) υφή: Η υφή αυτή οδήγησε στην καταστροφή των υπολειμματικών υφών τοποθετώντας τις ίνες των ορυκτών σε σφαιρική ή συγκεντρική απόθεση. Υπάρχουν 2 τύποι ζελώδους υφής:

- ✓ η πυκνή υφή με αμελητέο πορώδες
- ✓ η σπογγώδης υφή με μεγάλο πορώδες. Οι πόροι διασπείρονται ακανόνιστα σε ολόκληρο το πέτρωμα.

II. Λατυποπαγής (Breccia like) υφή: Οι υφές τέτοιου είδους προκαλούν την καταστροφή των πρωτογενών υφών. Έτσι παρατηρούνται θραύσματα από τις υπολειμματικές υφές που παρέμειναν εκεί από διάφορα αρχικά πετρώματα στις αντίστοιχες περιβαλλοντικές συνθήκες.

III. Ωολιθική ή πισσολιθική υφή: Οι υφές αυτού του τύπου χαρακτηρίζονται ως μεικτές – συμπτυγμένες υφές. Ανάλογα με το μέγεθος των ωολίθων υπάρχουν 3 διαφορετικές κατηγορίες:

- ✓ ωολιθική : με μέγεθος των σφαιριδίων $< 2\text{mm}$
- ✓ πισσολιθική : με μέγεθος των σφαιριδίων $2-20\text{mm}$
- ✓ συγκριματική: με μέγεθος των σφαιριδίων $> 20\text{mm}$

Οι ωόλιθοι, όπως αναφέρονται, αποτελούν σφαιρικές δομές μεγέθους μικρότερου των 2mm . Οι κόκκοι αυτοί είναι δυνατόν να αποτελούνται από ένα ορυκτό, είτε από συγκεντρικούς φλοιούς εναλλασσόμενης σύστασης.

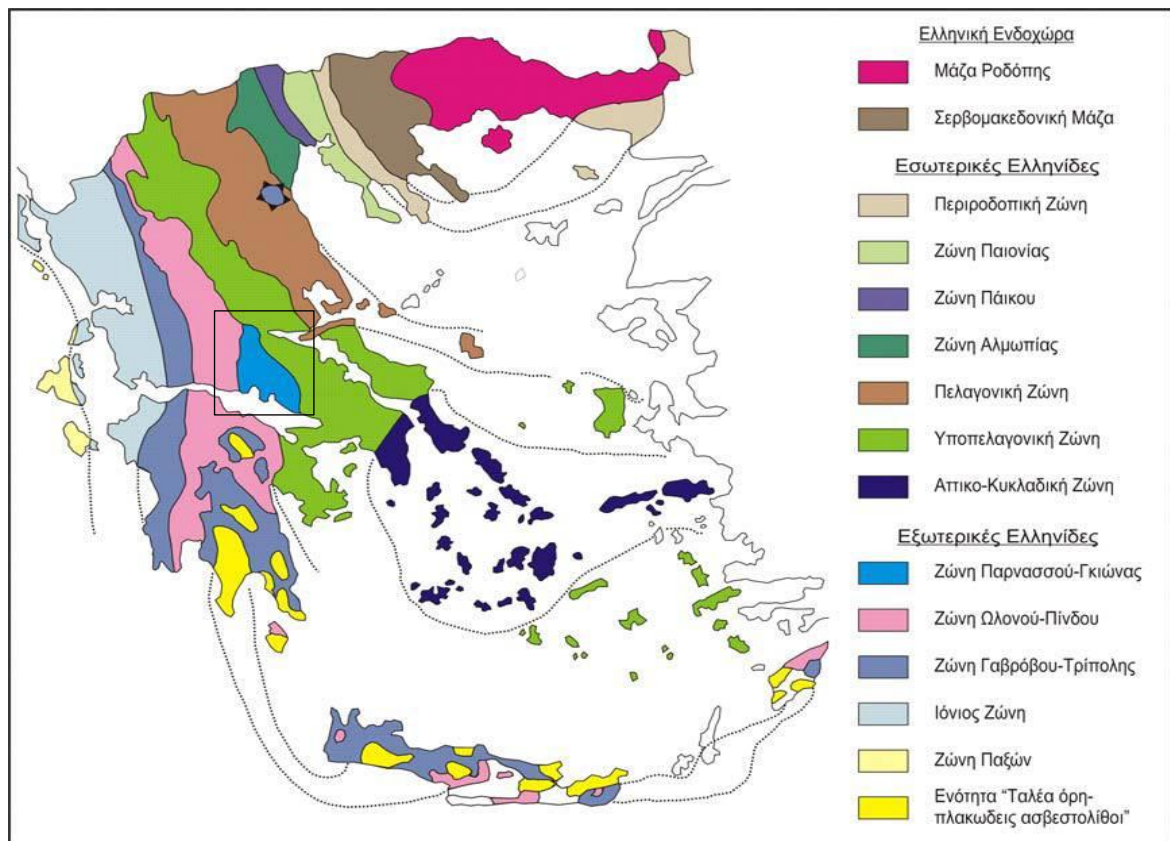
IV. Σκωληκόμορφη υφή: Η υφή προέρχεται από τη σκαπτική πανίδα.

V. Κυστική υφή: Πρόκειται για συστήματα φλεβών ή σωλήνων τα οποία αναπτύσσονται κυρίως σε 2 φάσεις, όπως η αλιτική ή πυριτική φάση και η σιδηρούχα φάση. Διαχωρίζεται από την ζελώδη υφή και διακρίνεται ξεκάθαρα από την σκωληκόμορφη υφή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Γενικά

Οι βωξίτες υπάρχουν σε διάφορα μέρη της Ελλάδας (Χάρτης 2.1). Κυρίως όμως οι βωξίτες εμφανίζονται στην ζώνη Παρνασσού- Γκιώνας (εξωτερικές ελληνίδες). Η ζώνη αυτή θεωρείται ως ύβωμα, το οποίο περιβάλλεται από την κατωφέρεια της Υποπελαγονικής ζώνης και την αύλακα της Πίνδου. Περιορίζεται στην κεντρική Στερεά Ελλάδα. Η ζώνη Παρνασσού- Γκιώνας αποτελεί μια μικρή ζώνη η οποία χάνεται στο Βορρά κάτω από τις εσωτερικές ελληνίδες. Νότια της Ελλάδας μπορεί να θεωρηθεί ότι η ζώνη εμφανίζεται ελάχιστα στη Νάξο λόγω κάποιων βωξιτικών κοιτασμάτων που έχουν βρεθεί εκεί, χωρίς όμως να έχουν γίνει περαιτέρω έρευνες. Αξίζει να αναφερθούμε στην άποψη ότι η ζώνη Παρνασσού- Γκιώνας θεωρείται παρόμοια με την ζώνη Υψηλού Καρστ της Γιουγκοσλαβίας με κοινό γνώρισμα τα κοιτάσματα βωξιτών στους καρστικοποιημένους ασβεστόλιθους.

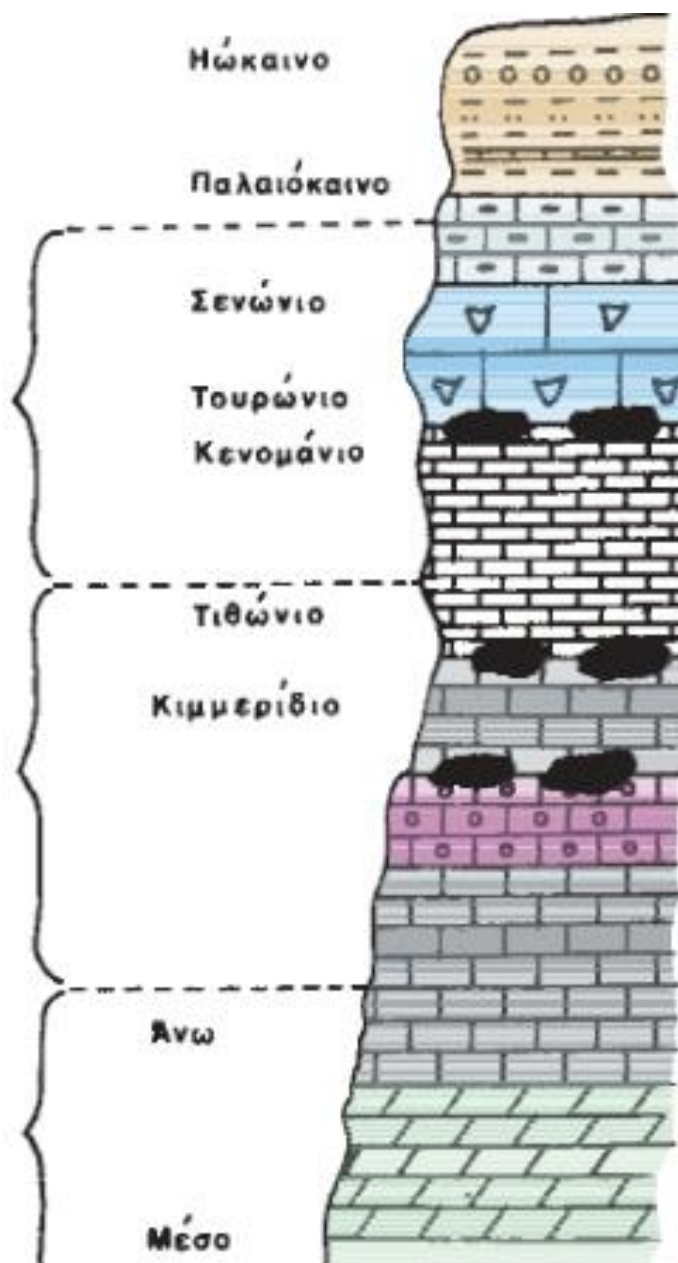


Χάρτης 2.1: Γεωτεκτονικές ζώνες της Ελλάδας (Μουντράκης, 2010). Βωξίτες εντοπίζονται κυρίως στη ζώνη Παρνασσού-Γκιώνα (Γκιώνα, Οίτη και Παρνασσός)

2.2 Στρωματογραφία της ζώνης Παρνασσού- Γκιώνας

Οι βωξίτες σε αυτή τη ζώνη βρίσκονται σε τρεις διαδοχικούς στρωματογραφικούς ορίζοντες μέσα στους ασβεστόλιθους. Τα μαγματικά πετρώματα απουσιάζουν από αυτή τη ζώνη. Σύμφωνα με την επικρατέστερη άποψη οι βωξίτες σχηματίζονται σε περιόδους

χέρσευσης μιας περιοχής, δηλαδή κάθε ένας από τους βωξιτικούς ορίζοντες που αναφέρθηκαν αντιπροσωπεύει μια περίοδο χέρσευσης και ως αποτέλεσμα αυτής μια περίοδο διακοπής της ιζηματογένεσης. Λαμβάνοντας υπόψη αυτά τα γεγονότα η λιθοστρωματογραφική εξέλιξη της περιοχής εμφάνισης αυτών των κοιτασμάτων μπορεί να θεωρηθεί η παρακάτω (Σχ.2.1). Πρώτη ενότητα θεωρούνται οι *δολομίτες* (αλπικά ιζήματα) οι οποίοι, ενώ αρχικά είναι λευκοί εξελίσσονται σε τεφρούς με λεπτές ενστρώσεις ασβεστολίθων. Η σειρά αυτή αποτελούμενη από *δολομίτες* θεωρείται ότι εξελίσσεται σε μια σειρά *τεφρών παχυστρωματώδων ασβεστολίθων* που χρονολογούνται στο Άνω Τριαδικό.



Σχήμα 2.1: Στρωματογραφική στήλη της ζώνης Παρνασσού- Γκιώνας. (Μουντράκης, 2010)

Στη συνέχεια ακολουθεί ασβεστόλιθος σκοτεινού χρώματος ηλικίας Κάτω Ιουρασικού και μετά ωολιθικοί ασβεστόλιθοι του Άνω Ιουρασικού. Πάνω στους ωολιθικούς ασβεστόλιθους βρίσκεται ο **πρώτος (κατώτερος) βωξιτικός ορίζοντας**. Ο πρώτος βωξιτικός ορίζοντας καλύπτεται από ασβεστόλιθους σκοτεινού χρώματος ηλικίας Άνω Ιουρασικού (Κιμμερίδιο). Ο ασβεστόλιθος αυτός ονομάζεται και Κιμμερίδιος ασβεστόλιθος. Πάνω από τον Κιμμερίδιο ασβεστόλιθο τοποθετείται ο **δεύτερος ή μεσαίος βωξιτικός ορίζοντας**. Ο δεύτερος βωξιτικός ορίζοντας καλύπτεται από ασβεστόλιθους του Τιθωνίου (Ανώτατο Ιουρασικό). Οι ασβεστόλιθοι αυτοί είναι γνωστοί ως ‘ενδιάμεσοι ασβεστόλιθοι’, επειδή είναι τοποθετημένοι μεταξύ δύο βωξιτικών οριζόντων του δευτέρου και του τρίτου βωξιτικού ορίζοντα και είναι λευκοί ή τεφροί. Ο **τρίτος βωξιτικός ορίζοντας** βρίσκεται τοποθετημένος επάνω στους ενδιάμεσους ασβεστολίθους. Έπειτα παρατηρούνται ρουδιστοφόροι ασβεστόλιθοι του Τουρωνίου οι οποίοι είναι τοποθετημένοι πάνω στον τρίτο βωξιτικό ορίζοντα (Μουντράκης, 2010).

Τέλος, η ιζηματογένεση συνεχίζεται με τον σχηματισμό των ασβεστολίθων ηλικίας Άνω Κρητιδικού (Σενώνιο μέχρι Παλαιόκαινο) που ενώ αρχικά είναι λευκοί εξελίσσονται στη συνέχεια σε κοκκινοπράσινους κονδυλώδεις. Ο φλύσχος που βρίσκεται στην κορυφή της στρωματογραφικής στήλης βρίσκεται σε επαφή με τους κρητιδικούς ασβεστολίθους και θεωρείται ασβεστομαργαϊκός με χαρακτηριστικό γνώρισμα ένα στρώμα ερυθρής έως βυσσινί μάργας. Ο φλύσχος εξελίσσεται σε κροκαλοπαγή.

2.3 Τεκτονική της ζώνης Παρνασσού- Γκιώνας

Οι απόψεις για την τοποθέτηση της ζώνης Παρνασσού- Γκιώνας στις εσωτερικές ή εξωτερικές ελληνίδες δεν είναι ακόμα ξεκάθαρες. Σύμφωνα με κάποιους ερευνητές η ζώνη ανήκει στις εξωτερικές Ελληνίδες λόγω της θέσης της. Υπάρχουν όμως πολλοί γεωλόγοι που τοποθετούν τη ζώνη αυτή στις εσωτερικές Ελληνίδες, λόγω της διακοπής της ιζηματογένεσης που φανερώνει η ύπαρξη τριών βωξιτικών οριζόντων. Επιπλέον, η τεκτονική της φαίνεται πως έχει επηρεαστεί περισσότερο από την τεκτονική των εσωτερικών παρά από των εξωτερικών ελληνίδων. Γίνεται λοιπόν αντιληπτό ότι η ζώνη αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην εξέλιξη και στη γεωλογία των Ελληνίδων.

Όπως αναφέρθηκε η ζώνη αυτή αποτελούσε ένα ύβωμα μεταξύ του ωκεανού της Υποπελαγονικής ζώνης και της ζώνης Πίνδου. Όμως στα ανατολικά της συγκεκριμένης ζώνης βρίσκεται και η ζώνη Βοιωτίας. Λόγω τεκτονικών ρηγμάτων διαφυγής σε κάποια σημεία παρατηρούμε τη ζώνη Βοιωτίας να διαφεύγει και η ζώνη Παρνασσού- Γκιώνας να έρχεται σε επαφή βορειότερα με την Υποπελαγονική ζώνη. Πιθανόν αυτά τα ρήγματα να είναι αρκετά νέα χωρίς όμως να εμπλέκονται στον κλάδο της νεοτεκτονικής.

Επιπλέον, παρατηρείται ένα μεγάλο ρήγμα διαφυγής που διώχνει το κάλυμμα των οφιολίθων πάνω από την ζώνη Παρνασσού- Γκιώνας προς τα βορειοανατολικά, με αποτέλεσμα να μένουν κάποιοι υπολειμματικοί οφιόλιθοι περίπου στο Ολιγόκαινο- Μειόκαινο.

Τέλος, λόγω της εφελκυστικής τεκτονικής που επικρατεί στο μεγαλύτερο μέρος της Ελλάδας στο διάστημα Ολιγοκαίνου- Μειοκαίνου στην περιοχή έχουμε κατάρρευση των καλυμμάτων με αποτέλεσμα την αναθόλωσή της και το σχηματισμό του Παρνασσού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

3.1 Γενικά

Η εργασία εκπονήθηκε στον Τομέα Ορυκτολογίας- Πετρολογίας- Κοιτασματολογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστήμιου Θεσσαλονίκης, στο τμήμα Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών. Τα δείγματα μελετήθηκαν ως προς την ορυκτολογική και χημική τους σύσταση. Η εργαστηριακή έρευνα των δειγμάτων περιλαμβάνει την παρατήρηση και περιγραφή των λεπτών και στιλπνών τομών στο πολωτικό και στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο, και τη χημική ανάλυση αυτών με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

3.2 Παρατήρηση λεπτών και στιλπνών τομών με τη χρήση μικροσκοπίου διερχομένου και ανακλωμένου φωτός

Από δείγματα ελληνικών και τροπικών βωξιτών κατασκευάστηκαν λεπτές και στιλπνές τομές. Βασικός σκοπός της μικροσκοπικής παρατήρησης των τομών είναι ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης και των ιστολογικών χαρακτηριστικών των βωξιτών. Η παρατήρηση πραγματοποιήθηκε με τα μικροσκόπια διερχομένου και ανακλωμένου φωτός. Η μικροσκοπική παρατήρηση περιλάμβανε και την λήψη φωτογραφιών με ειδική φωτογραφική μηχανή Nikon E990 προσαρμοσμένη στα μικροσκόπια ανακλωμένου- διερχομένου φωτός. Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν επτά λεπτές τομές και έξι στιλπνές τομές για την σωστή διεξαγωγή συμπερασμάτων.

3.3 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope- SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιήθηκε για την λεπτομερή ανάλυση της χημικής σύστασης των βωξιτών. Οι αναλύσεις των δειγμάτων έγιναν στο Διατμηματικό Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Α.Π.Θ με ηλεκτρονικό σαρωτικό μικροσκόπιο (Scanning Electron Microscope, S.E.M.) τύπου JEOL JSM-840A συνδεδεμένο με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς (Energy Dispersive Spectrometer, E.D.S.) INCA 300. Ως πρότυπο χρησιμοποιήθηκε δείγμα καθαρού Co.

Οι συνθήκες ανάλυσης ήταν οι παρακάτω:

- Τάση λειτουργίας: 20 kV
- Ρεύμα δέσμης: 0.4 mA
- Χρόνος ανάλυσης: 80 sec
- Διάμετρος δέσμης ηλεκτρονίων: $\sim 1 \mu\text{m}$



Για την καλύτερη ανάλυση των δειγμάτων απαιτείται τέλεια αγωγιμότητα, η οποία επιτυγχάνεται με την εξάχνωση σε κενό ενός αγωγίμου υλικού, που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι ο άνθρακας, από μία διάταξη βολταϊκού τόξου. Το πάχος της επικάλυψης με άνθρακα δεν πρέπει να ξεπερνά τα 200 Å, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η ιδανική αγωγιμότητα, χωρίς όμως να επηρεάζεται η ευαισθησία του οργάνου. Η επανθράκωση πραγματοποιήθηκε με JEOL-4X εξαχνωτή κενού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Γενικά

Στο κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνεται η μακροσκοπική εξέταση των δειγμάτων των βωξιτών, η μικροσκοπική εξέταση αυτών σε μικροσκόπιο ανακλώμενου και διερχομένου φωτός, καθώς και οι ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις με το σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

4.2 Μακροσκοπική εξέταση βωξιτών

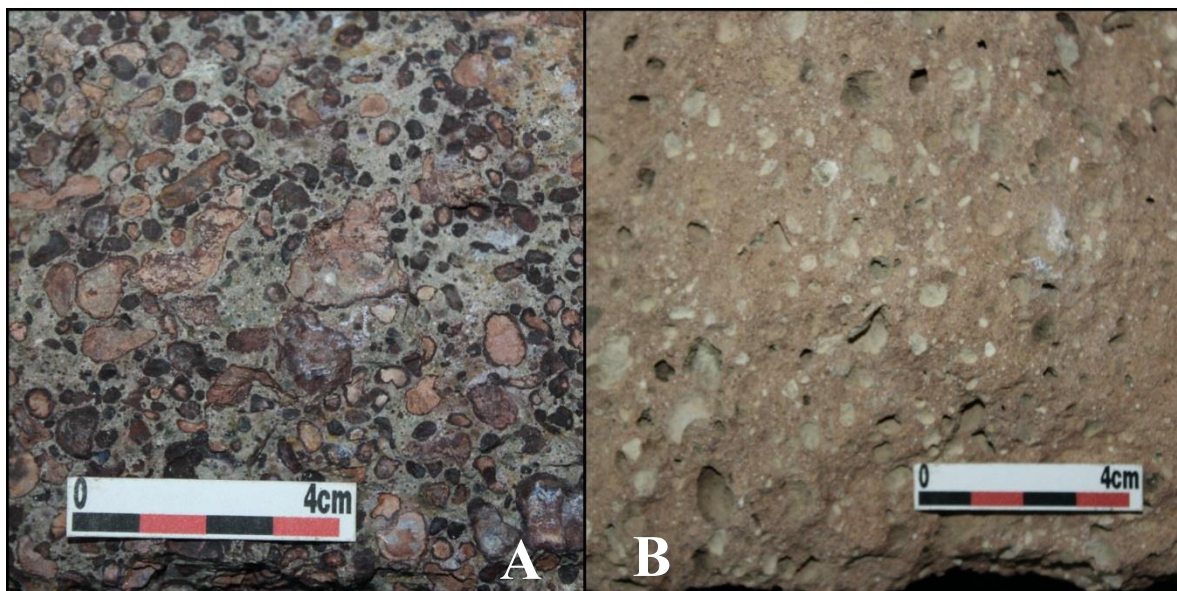
Οι βωξίτες ανάλογα με τα ορυκτολογικά συστατικά τους παίρνουν και διάφορα χρώματα. Υπάρχουν 4 κυρίως χρώματα με τα οποία εμφανίζονται οι βωξίτες, το κόκκινο, το κίτρινο, το γκριζό και το λευκό. Το κόκκινο χρώμα των βωξιτών (Εικ.4.1) οφείλεται σε μεγάλες περιεκτικότητες ορυκτών που είναι πλούσια σε οξειδία και υδροξείδια του σιδήρου, όπως είναι ο αιματίτης και ο γκαιτίτης. Ο γκαιτίτης αν βρεθεί σε μεγάλη συγκέντρωση μόνος του στο πέτρωμα θα δώσει τον κίτρινο βωξίτη. Οι βωξίτες οι οποίες έχουν μικρά ποσοστά οξειδίων του σιδήρου έχουν τεφρό χρώμα. Οι λευκοί βωξίτες έχουν ελάχιστα έως καθόλου σιδηρούχα ορυκτά, γι' αυτό και έχουν άσπρο χρώμα. Τέλος, στους βωξίτες μπορεί να συναντηθούν και άλλα διαφορετικά χρώματα, τα οποία οφείλονται στη δευτερογενή αλλοίωση πολλών ορυκτών.

Τα δείγματα τα οποία εξετάστηκαν και φωτογραφήθηκαν αποτελούν κυρίως κόκκινους και γκριζούς- λευκούς βωξίτες, με υψηλή περιεκτικότητα σε οξειδία του σιδήρου και χωρίς εμφανείς κρυστάλλους των ορυκτών που συμμετέχουν στην ορυκτολογική τους σύσταση. Επιπλέον, κάποια δείγματα είναι αρκετά συμπαγή και κάποια άλλα αρκετά μαλακά- εύθρυπτα. Αυτό το χαρακτηριστικό οφείλεται κυρίως στην ένταση της συμπαγοποίησης μετά το σχηματισμό των βωξιτών. Οι βωξίτες, οι οποίοι είναι αρκετά συμπαγείς, όπως οι ελληνικοί (Εικ. 4.2 & 4.3), έχουν υποστεί διαγένεση και συμπαγοποίηση μετά τη μεταφορά και απόθεση σε καρστικά έγκοιλα. Αντίθετα, οι τροπικοί βωξίτες οι οποίοι είναι αρκετά εύθρυπτοι και μαλακοί, δεν έχουν υποστεί καθόλου συμπαγοποίηση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι τροπικοί βωξίτες είναι σύγχρονοι και δεν έχουν προλάβει να μεταφερθούν και να καλυφθούν από άλλους σχηματισμούς ώστε να φυλαχθούν και να συμπαγοποιηθούν. Οι ελληνικοί βωξίτες έχουν σχηματιστεί στο παρελθόν και έχουν μεταφερθεί και καλυφθεί από ασβεστόλιθους και δολομίτες της ζώνης Παρνασσού- Γκιώνας.

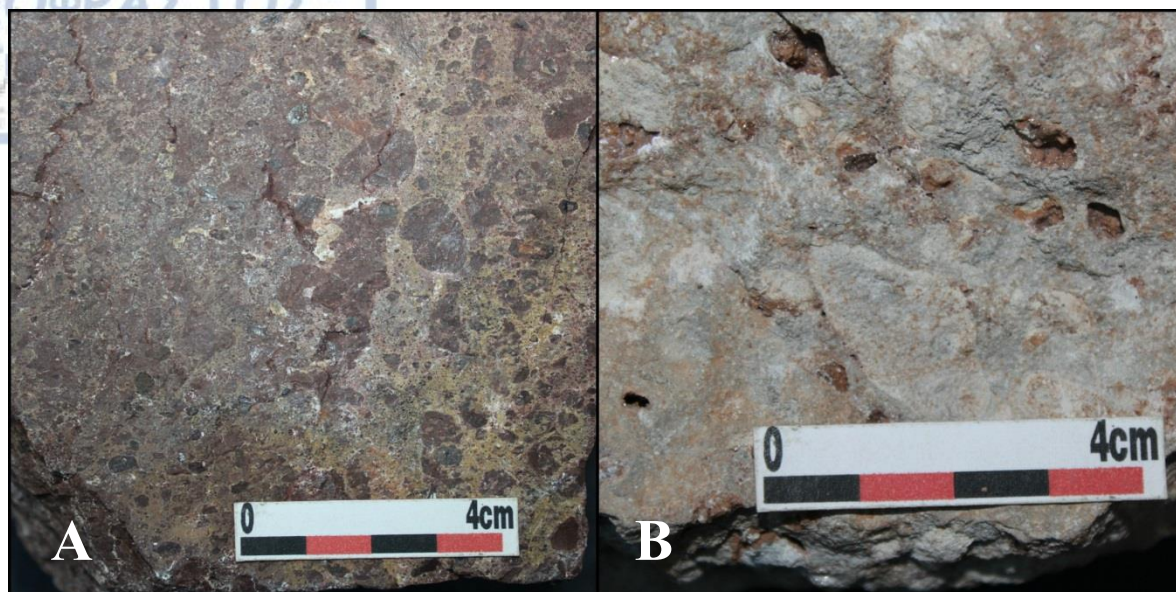
Οι περισσότεροι ελληνικοί βωξίτες χαρακτηρίζονται από ωολιθική υφή, αποτελούνται δηλαδή από πυκνό εύρος ωολίθων. Οι ωολίθοι χαρακτηρίζονται από ρυθμικές εναλλαγές ορυκτών από το κέντρο προς την περιφέρειά τους, γεγονός που υποδηλώνεται από την εξέταση στο μικροσκόπιο ανακλώμενου και διερχομένου φωτός και από τις χημικές αναλύσεις αυτών. Κάποια από τα δείγματα παρουσιάζουν κοιλότητες (Εικ.4.2 Β). Μακροσκοπικά το χρώμα τους μπορεί να είναι γκρι, λευκό και κάποιες φορές ερυθρό. Αντίθετα, οι τροπικοί βωξίτες δεν παρουσιάζουν ωολίθους και ιστό (Εικ.4.1).



Εικόνα 4.1: Φωτογραφία από δείγματα τροπικών βωξιτών. Οι τροπικοί βωξίτες όπως φαίνεται είναι κόκκινοι λόγω των πολλών οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου και αρκετά μαλακοί και εύθρυπτοι. Ο ιστός τους δεν είναι ξεκάθαρος. Ωόλιθοι δεν παρατηρούνται.



Εικόνα 4.2: Φωτογραφίες από μακροσκοπικά δείγματα ελληνικών βωξιτών: **A:** Βωξίτης συμπαγής με καθαρά ωολιθική και πισσολιθική υφή. **B:** Βωξίτης συμπαγής με κοιλότητες και ωολιθική υφή. Οι ωόλιθοι πιθανόν να περιέχουν αργλικά ορυκτά. Χαρακτηρίζεται από πορώδη ιστό.



Εικόνα 4.3: Φωτογραφίες από μακροσκοπικά δείγματα ελληνικών βωξιτών: **A.** Βωξίτης με συμπαγή ωολιθική υφή. Οι ωόλιθοι παρουσιάζουν μεγάλο εύρος μεγεθών. **B.** Σχεδόν λευκός βωξίτης με κάποιες κοιλότητες.

4.3 Μικροσκοπική εξέταση βωξιτών

4.3.1 Γενικά στοιχεία για την μικροσκοπική εξέταση

Κατά την μικροσκοπική έρευνα χρησιμοποιήθηκαν τα μικροσκόπια ανακλώμενου (μεταλλογραφικό) και διερχομένου φωτός (πετρογραφικό). Το μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός χρησιμοποιείται με σκοπό την αναγνώριση των αδιαφανών, μεταλλικών ορυκτών, ενώ το μικροσκόπιο διερχομένου φωτός για την αναγνώριση των διάφανων ορυκτών.

Αναλυτικότερα, για την μικροσκοπική έρευνα κατασκευάστηκαν λεπτές τομές για παρατήρηση στο διερχόμενο φως και στιλπνές τομές. Οι στιλπνές τομές (μπλοκ) μελετήθηκαν μόνο στο μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός. Οι τομές προέρχονται από ελληνικούς, αλλά και από τροπικούς βωξίτες. Κατά την πραγματοποίηση της έρευνας εξετάστηκαν και δείγματα βωξιτών που περιέχουν σιδηροπυρίτη σε μορφές βατόμουρου, τις γνωστές Framboidal pyrite μορφές.

Στη μικροσκοπική εξέταση αναγνωρίστηκαν τόσο τα ιστολογικά χαρακτηριστικά, όσο και η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων των βωξιτών, όπου το μέγεθος των ορυκτών το επέτρεπε. Η ορυκτολογία των βωξιτών όπως και τα ιστολογικά τους χαρακτηριστικά έχουν αναλυθεί παραπάνω σε προηγούμενο κεφάλαιο. Συγκεκριμένα για τους ιστούς στην μικροσκοπική εξέταση παρατηρήθηκε ο ωολιθικός ιστός κυρίως, ενώ οι υφές που βρέθηκαν είναι η ζελώδης (gel like), η κατακερματισμένη (breccia like), η κυστική και η ωολιθική- πισσολιθική.

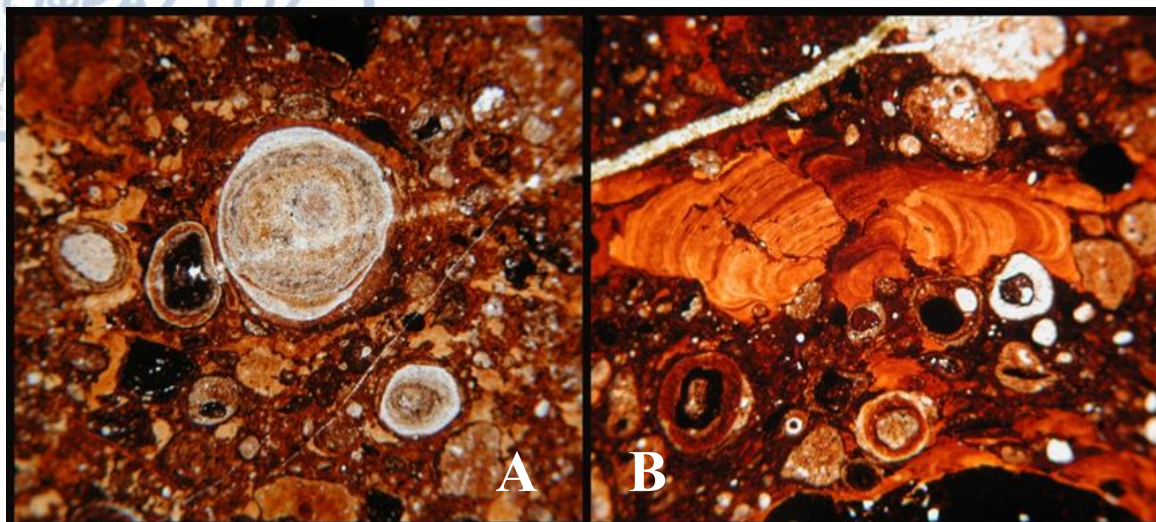
Η περιγραφή των δειγμάτων χωρίζεται στην περιγραφή των ελληνικών και των τροπικών βωξιτών, καθώς ο μηχανισμός γένεσης των παραπάνω σχηματισμών παίζει σημαντικό ρόλο στη μικροσκοπική τους εικόνα.

4.3.2 Μικροσκοπική περιγραφή ελληνικών βωξιτών

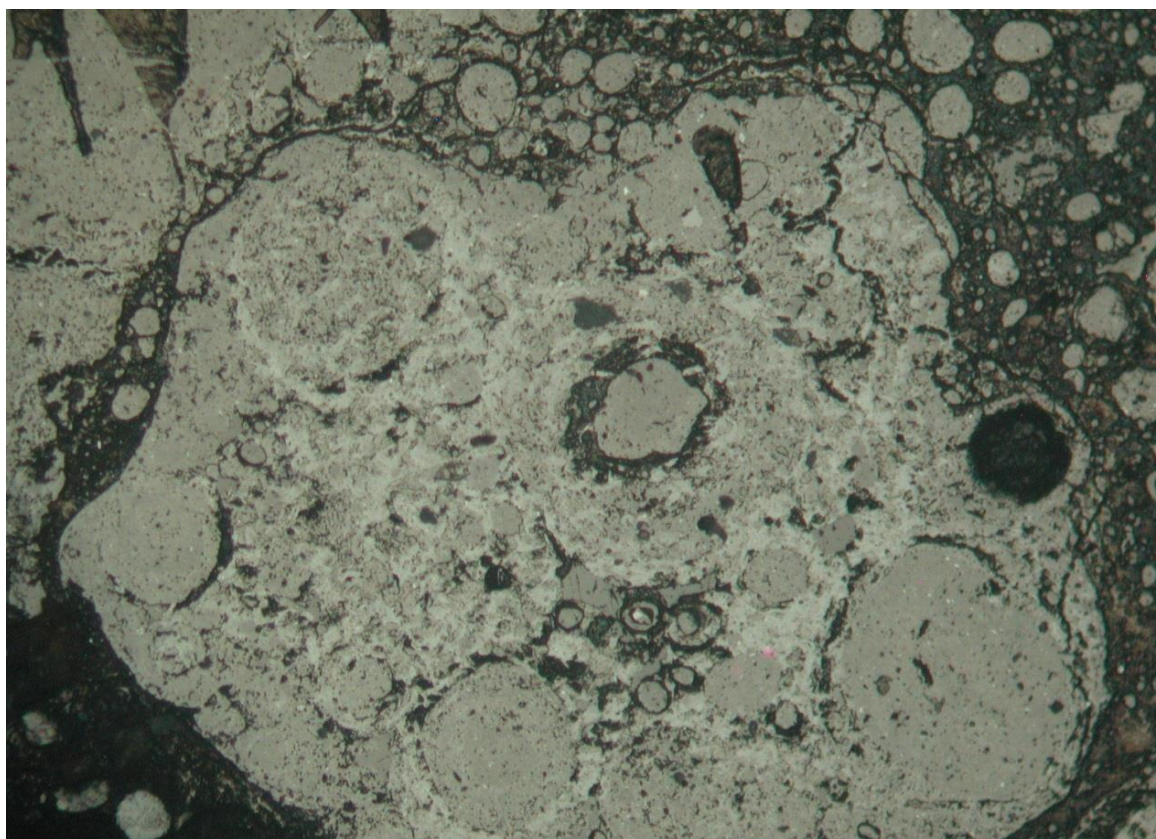
Κατά την εξέταση των ελληνικών βωξιτών στο μικροσκόπιο διερχομένου φωτός παρατηρείται σε πολλές τομές μια κόκκινη διαφωτισμένη μάζα, λεπτοκοκκώδης που αποτελείται από αργίλικα ορυκτά εμποτισμένα με υδροξείδια του σιδήρου (Fe). Επιπλέον, οι τομές των ελληνικών βωξιτών αποτελούνται σε μεγάλο ποσοστό κυρίως από ωολίθους, οι οποίοι είναι άλλοτε συμμετρικοί κι άλλοτε αλλοτριόμορφοι. Χαρακτηρίζονται από διαφορετικά μεγέθη και είναι πολλές φορές διάσπαρτα κατανεμημένοι σε όλη την έκταση του δείγματος. Ο πυρήνας των ωολίθων αποτελείται από αδιαφανή ορυκτά, τα οποία παρουσιάζονται μαύρα (Εικ.4.4Α). Υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες οι ωολίθοι εγκλείουν άλλους ωολίθους μέσα σε μια μάζα από κολλοειδή υλικά (Εικ.4.5). Σημαντική είναι και η ύπαρξη φυλλόμορφων ορυκτών (Εικ.4.4Β) στα δείγματα των ελληνικών βωξιτών και ορισμένων λευκών φλεβιδίων (Εικ.4.6Α).

Στην εξέταση των ελληνικών βωξιτών στο μικροσκόπιο ανακλωμένου φωτός παρατηρούνται κάποιοι μικροί κρύσταλλοι αιματίτη (Hem) με ανισοτροπία. Οι ωολίθοι είναι διαφόρων μεγεθών και αποτελούνται από εναλλαγές αιματίτη και αργίλικών ορυκτών. Η περίπτωση της εναλλασσόμενης ορυκτολογικής σύστασης των ωολίθων που παρατηρήθηκε στα περισσότερα εξεταζόμενα δείγματα, φανερώνει την συνεχή αλλαγή των συνθηκών απόθεσης του κοιτάσματος. Αρκετά δείγματα αποτελούνται από αργίλικό πυρήνα και περιβάλλονται από έναν εξωτερικό φλοιό αιματίτη, αλλά και υπολείμματα αυτού στην κύρια μάζα. Αυτός ο διαχωρισμός οφείλεται στο ότι κατά την διαγένεση υπήρξε διαχωρισμός του σιδήρου, φαινόμενο γνωστό και ως αποσιδήρωση. Επιπλέον, υπάρχουν περιπτώσεις ωολίθων που παρουσιάζουν σπασίματα, τα οποία είναι αποτέλεσμα παραμορφωτικής επίδρασης (Εικ.4.6Β). Ο ιστός των ελληνικών βωξιτών μπορεί να χαρακτηριστεί ωολιθικός, φυλλώδης (στις τομές που υπάρχουν τα φυλλόμορφα ορυκτά) και φλεβικός όταν οι τομές περιλαμβάνουν φλεβίδια.

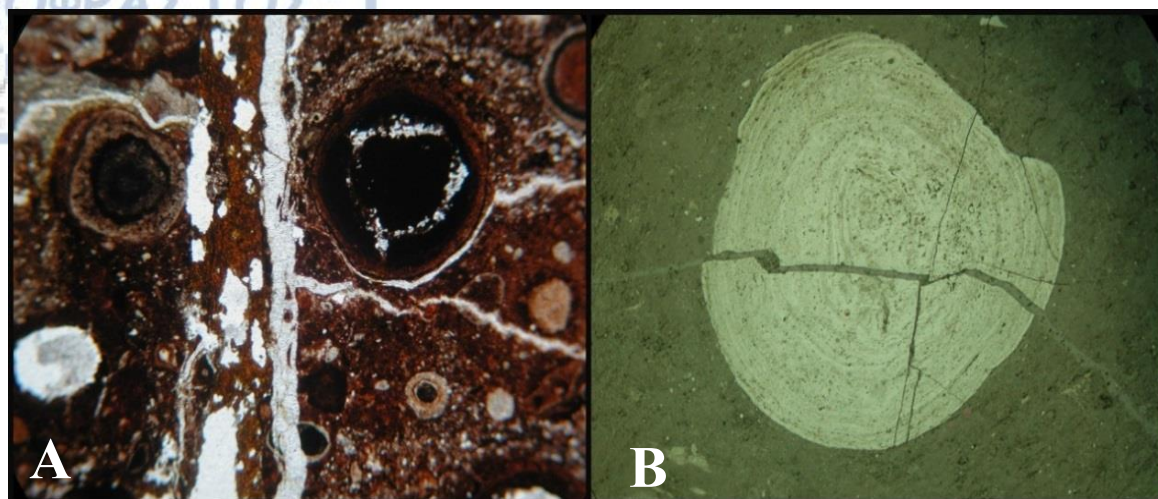
Επίσης, αναλύθηκαν και δείγματα βωξιτών στα οποία περιφερειακά των ωολίθων είχε κρυσταλλωθεί σιδηροπυρίτης. Ο σιδηροπυρίτης είναι με την μορφή βατόμουρου (Framboidal pyrite). Οι βωξίτες αυτοί περιλαμβάνουν σφαιρικά συσσωματώματα σιδηροπυρίτη (Εικ.4.7) σε ακανόνιστα μεγέθη. Αυτού του είδους η μορφή σιδηροπυρίτη βρίσκεται συνήθως στα παράκτια ιζήματα, για παράδειγμα βαλτώδη εδάφη, ποταμολιμναία ιζήματα και σε άμμο. Μπορεί επίσης να παρατηρηθεί σε μαγματικά και ανθρακικά πετρώματα. Οι βωξίτες με αυτή τη σύσταση αποτελούν μια ξεχωριστή κατηγορία όσον αφορά και την ορυκτολογική σύσταση και τον τρόπο σχηματισμού τους.



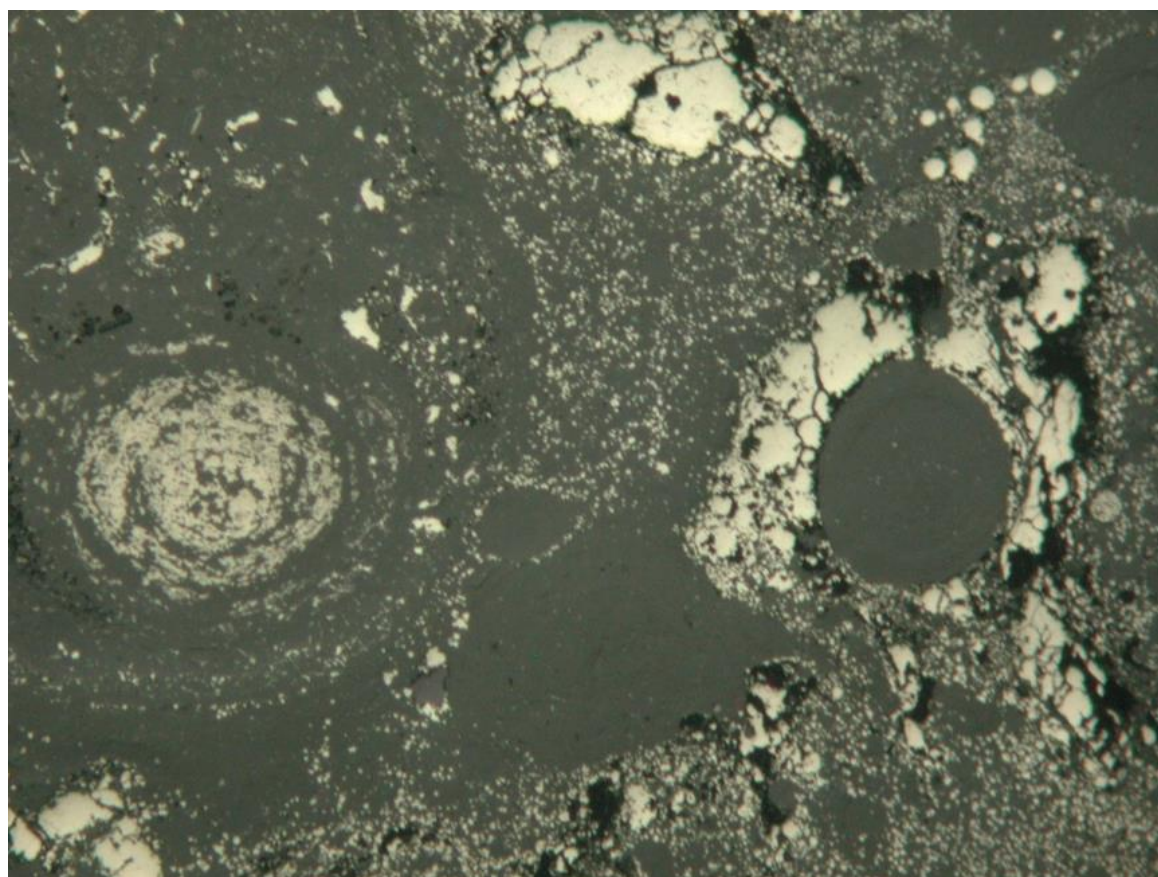
Εικόνα 4.4: Μικροφωτογραφίες ελληνικών βωξιτών από μικροσκόπιο διερχομένου φωτός (N-) με μεγάλη διάσταση 10mm: **A.** Ωόλιθοι συγκεντρικοί με διαφορετικά μεγέθη. Κατά θέσεις εντοπίζονται ωόλιθοι με αδιαφανή πυρήνα. Το ερυθροκαστάνινο χρώμα είναι προϊόν οξείδωσης. Ο ιστός χαρακτηρίζεται ωολιθικός. **B.** Οι ωόλιθοι είναι συγκεντρικοί με διαφορετικά μεγέθη. Τα φυλλομορφα ορυκτά παρουσιάζονται πολύ οξειδωμένα, ενώ φαίνεται χαρακτηριστικά ο προσανατολισμός τους. Ο ιστός χαρακτηρίζεται ωολιθικός και φυλλώδης.



Εικόνα 4.5: Μικροφωτογραφία ελληνικού βωξίτη από μικροσκόπιο ανακλωμένου φωτός (N-) με μεγάλη διάσταση 10mm. Οι ωόλιθοι είναι διαφόρων μεγεθών και πυκνά κατανεμημένοι. Και σε αυτήν την περίπτωση παρατηρούμε ορυκτολογικές εναλλαγές στο εσωτερικό των ωολίθων. Πρόκειται για έναν ωόλιθο ο οποίος εγκλείει άλλους ωολίθους σε μια μάζα από κολλοειδή υλικά.



Εικόνα 4.6: **A.** Μικροφωτογραφία ελληνικών βωξιτών από μικροσκόπιο διερχομένου φωτός (N-) με μεγάλη διάσταση 10mm. Παρατηρούνται ωλίθοι με συγκεντρικό σχήμα και εναλλαγές ορυκτών. Επίσης παρατηρείται και μια φλέβα λευκού χρώματος. Ο ιστός σε αυτή την περίπτωση μπορεί να χαρακτηριστεί μικροφλεβικός και ωλιθικός. **B.** Μικροφωτογραφία ελληνικών βωξιτών από μικροσκόπιο ανακλωμένου φωτός (N-) με μεγάλη διάσταση 10mm. Ο ωλίθος παρουσιάζεται συγκεντρικός με σπασίματα. Η περίπτωση αυτή φανερώνει την απόθεση σε υδάτινο περιβάλλον.



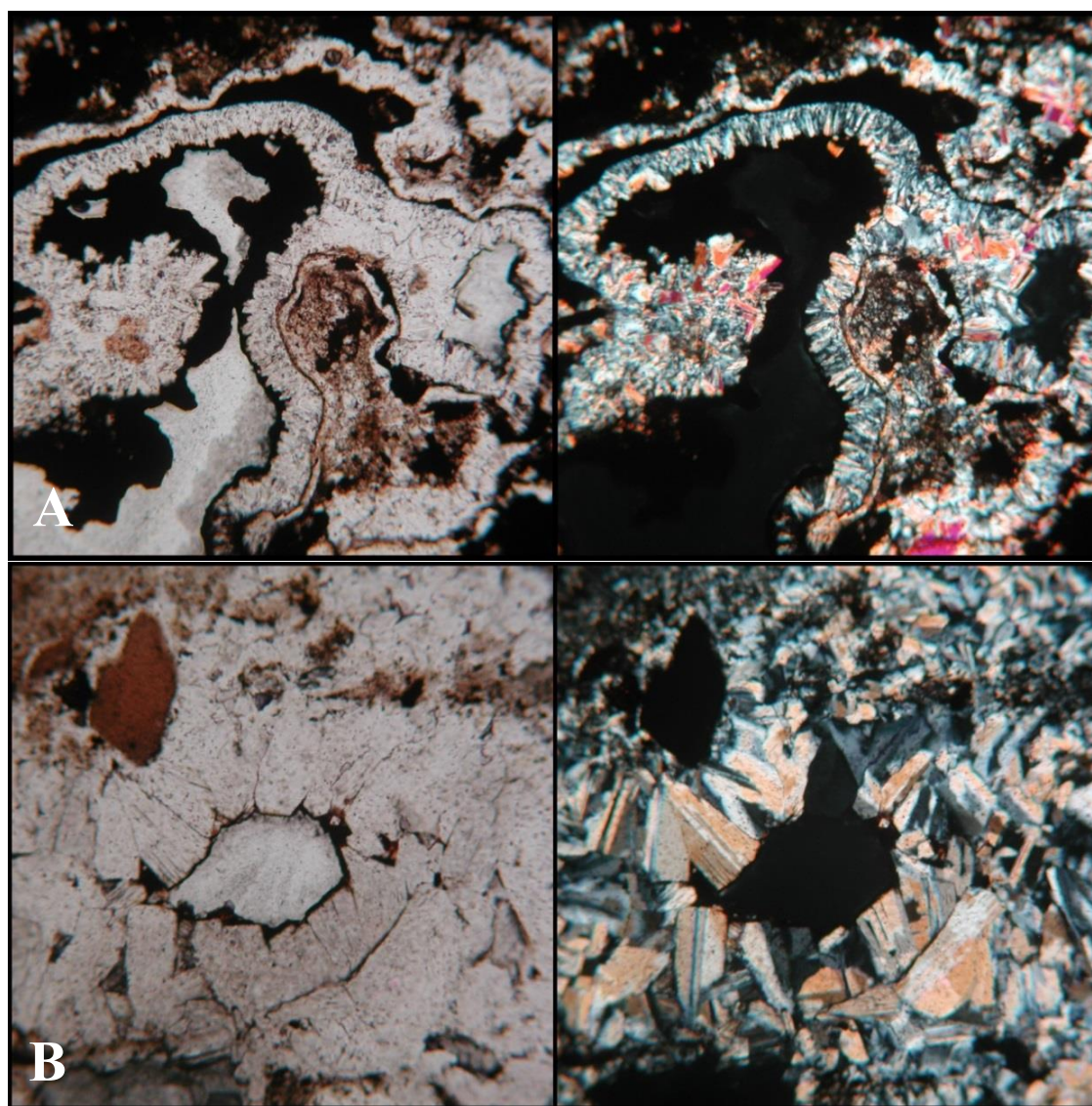
Εικόνα 4.7: Μικροφωτογραφία ελληνικών βωξιτών από μικροσκόπιο ανακλωμένου φωτός (N-) με μεγάλη διάσταση 10mm. Περιφερειακά από τους ωλίθους έχει κρυσταλλωθεί ο σίδηροπυρίτης (λευκοκίτρινα σφαιρικά συσσωματώματα- framboidal).

4.3.3 Μικροσκοπική περιγραφή τροπικών βωξιτών

Κατά την εξέταση των τροπικών βωξιτών στο μικροσκόπιο διερχομένου φωτός παρατηρήθηκαν χαρακτηριστικές μορφές κρυσταλλικής ανάπτυξης των αργιλικών ορυκτών σε γεώδη. Συγκεκριμένα πρόκειται για γεώδη γκιψίτη (Εικ.4.8Α). Η απουσία των ωολίθων είναι χαρακτηριστική στην ανάπτυξη τέτοιου τύπου βωξιτών. Η τομή παρουσιάζει ριπίδια (Εικ.4.8Β).

Στην παρατήρηση στο μικροσκόπιο ανακλωμένου φωτός παρατηρούνται κυρίως μικροί σπασμένοι κρύσταλλοι αιματίτη (Hem). Επιπρόσθετα, παρατηρούνται και αργιλικά ορυκτά.

Ο ιστός των τροπικών βωξιτών μπορεί να χαρακτηριστεί κρυσταλλικός και σε κάποιες περιπτώσεις γεώδης.

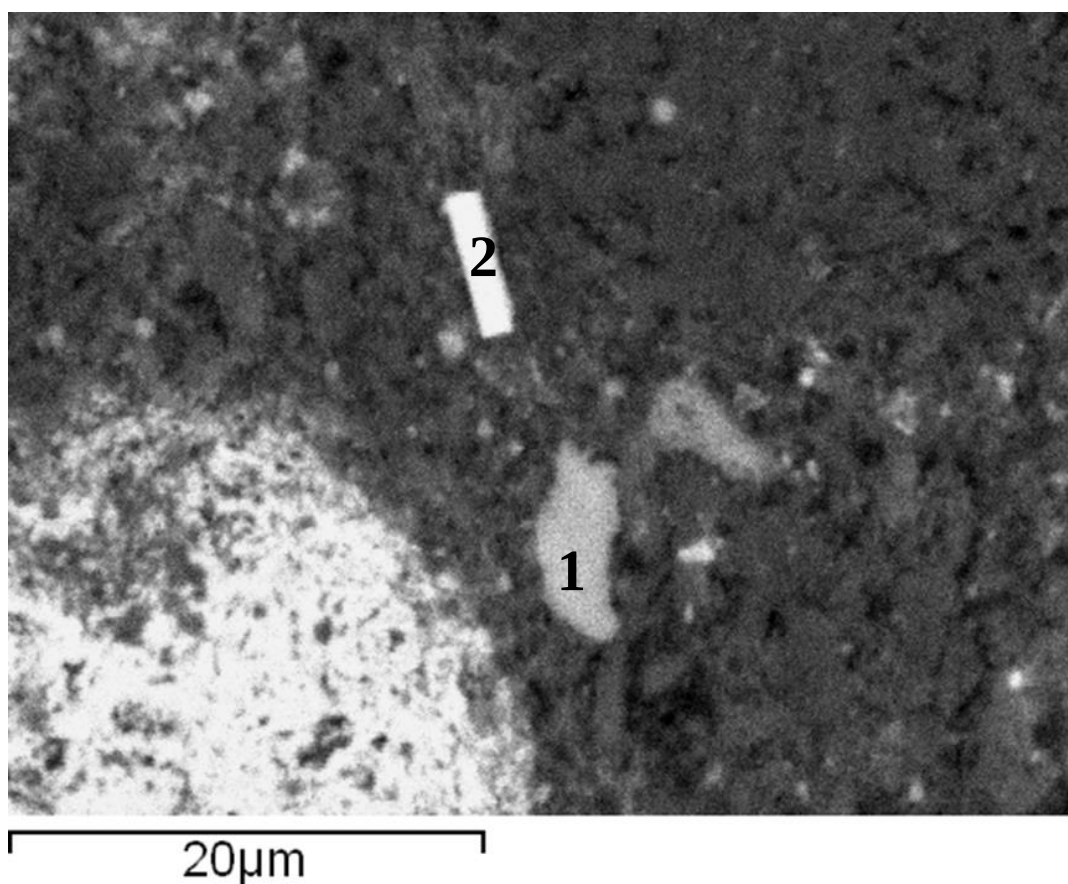


Εικόνα 4.8: Μικροφωτογραφίες από μικροσκόπιο διερχομένου φωτός (N- & N+) με μεγάλη διάσταση 10mm. **Α.** Γεώδες γκιψίτη. **Β.** Ριπίδια.

4.4 Ορυκτοχημεία

4.4.1 Ρουτίλιο (Rutile)

Το ρουτίλιο αποτελεί ένα οξείδιο του τιτανίου και ο χημικός τύπος του είναι TiO_2 (Deer et al., 1992). Κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα. Στη δομή του ρουτιλίου κάθε ιόν τιτανίου (Ti) περιβάλλεται από 6 ιόντα οξυγόνου στις γωνίες των ελαφρά παραμορφωμένων οκταέδρων, ενώ κάθε ιόν οξυγόνου (O) περιβάλλεται από τρία ιόντα τιτανίου. Το ορυκτό TiO_2 είναι τρίμορφο, δηλαδή υπάρχει ο ανατάσης και το ρουτίλιο που κρυσταλλώνονται στο τετραγωνικό και ο βρουκίτης που ανήκει στο ρομβικό σύστημα κρυστάλλωσης. Παρόλο που αποτελεί οξείδιο η χημική του σύσταση αποτελείται κυρίως από τιτάνιο. Υπάρχουν ωστόσο περιπτώσεις που το ρουτίλιο περιέχει μικρές ποσότητες δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου, νιόβιου και ταντάλιου.



Εικόνα 4.9: Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από το σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Το ρουτίλιο εμφανίζεται λευκό και τεφρό λόγω της διαφορετικής περιεκτικότητας σε βολφράμιο. Το λευκό (2) αφορά την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε βολφράμιο (0,86% WO_3 στην συγκεκριμένη περίπτωση, ανάλυση 10, Πιν.1), ενώ το τεφρό (1) δείχνει ρουτίλιο καθαρό με μικρή περιεκτικότητα βολφραμίου (0,29% WO_3 στη συγκεκριμένη περίπτωση, ανάλυση 9, Πιν.1).

Οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν με την χρήση του σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου στα δείγματα των ελληνικών βωξιτών, έδειξαν την ύπαρξη ρουτιλίου (Εικ.4.9). Το ρουτίλιο στην καθαρή του μορφή αποτελείται κυρίως από 60% τιτάνιο και 40% οξυγόνο. Στα δείγματα των ελληνικών βωξιτών που εξετάστηκαν

(Πιν.1) εμφανίζεται σε αρκετές περιπτώσεις με ποσοστό τιτανίου, κατά κύριο λόγο, πάνω από 90% TiO_2 και μικρές περιεκτικότητες βολφραμίου (W) μέχρι 1 % κ.β. WO_3 , ταντάλιου (Ta) από 0,2 έως 1,90 % κ.β. Ta_2O_5 και νιόβιου (Nb) από 0,4 % κ.β. έως 0,97 % κ.β. Nb_2O_5 .

Πίνακας 1: Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις ρουτιλίου με SEM-EDS στους ελληνικούς βωξίτες. Οι αναλύσεις 9 και 10 αφορούν τους αριθμούς 1 και 2 στην εικόνα 4.9.

Ελληνικοί βωξίτες										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9*	10*
SiO₂	bdl	bdl	0,55	bdl	1,10	1,42	0,74	bdl	1,91	1,85
TiO₂	96,74	94,07	94,16	95,72	94,76	90,48	94,07	83,75	90,18	82,35
Al₂O₃	0,35	0,14	1,06	0,02	1,15	3,20	2,59	10,75	5,51	9,95
FeO	0,82	0,31	0,56	0,44	1,07	1,73	0,88	0,17	0,97	2,67
V₂O₅	0,87	1,10	0,68	0,88	1,05	1,80	bdl	1,92	bdl	bdl
CaO	0,01	bdl	bdl	0,14	0,10	0,16	0,03	0,27	0,27	0,47
MnO	0,12	0,34	0,17	bdl	0,19	0,15	0,33	bdl	0,15	0,21
Nb₂O₅	bdl	0,43	0,70	bdl	bdl	0,40	0,97	0,82	0,43	0,48
Ta₂O₅	bdl	1,90	0,28	0,85	bdl	bdl	bdl	0,22	bdl	bdl
WO₃	0,56	1,01	0,71	1,22	bdl	0,14	bdl	1,07	0,29	0,86
Total	99,47	99,31	98,87	99,26	99,42	99,48	99,61	98,97	99,71	98,83
Αριθμός ιόντων με βάση τα 2 (O)										
Si	-	-	0,007	-	0,014	0,018	0,010	-	0,025	0,025
Ti	0,963	0,946	0,947	0,961	0,935	0,881	0,945	0,810	0,897	0,830
Al	0,005	0,002	0,017	0,000	0,018	0,049	0,041	0,163	0,086	0,157
Fe	0,009	0,004	0,006	0,005	0,012	0,019	0,010	0,002	0,011	0,030
V	0,020	0,025	0,015	0,020	0,023	0,039	-	0,042	-	-
Ca	0,000	-	-	0,002	0,001	0,002	0,000	0,004	0,004	0,007
Mn	0,001	0,004	0,002	-	0,002	0,002	0,004	-	0,002	0,002
Nb	-	0,003	0,004	-	-	0,002	0,006	0,005	0,003	0,003
Ta	-	0,007	0,001	0,003	-	-	-	0,001	-	-
W	0,002	0,004	0,002	0,004	-	0,000	-	0,004	0,001	0,003
	1,001	0,994	1,002	0,996	1,006	1,013	1,016	1,030	1,028	1,057

*bdl: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας (<0,01)

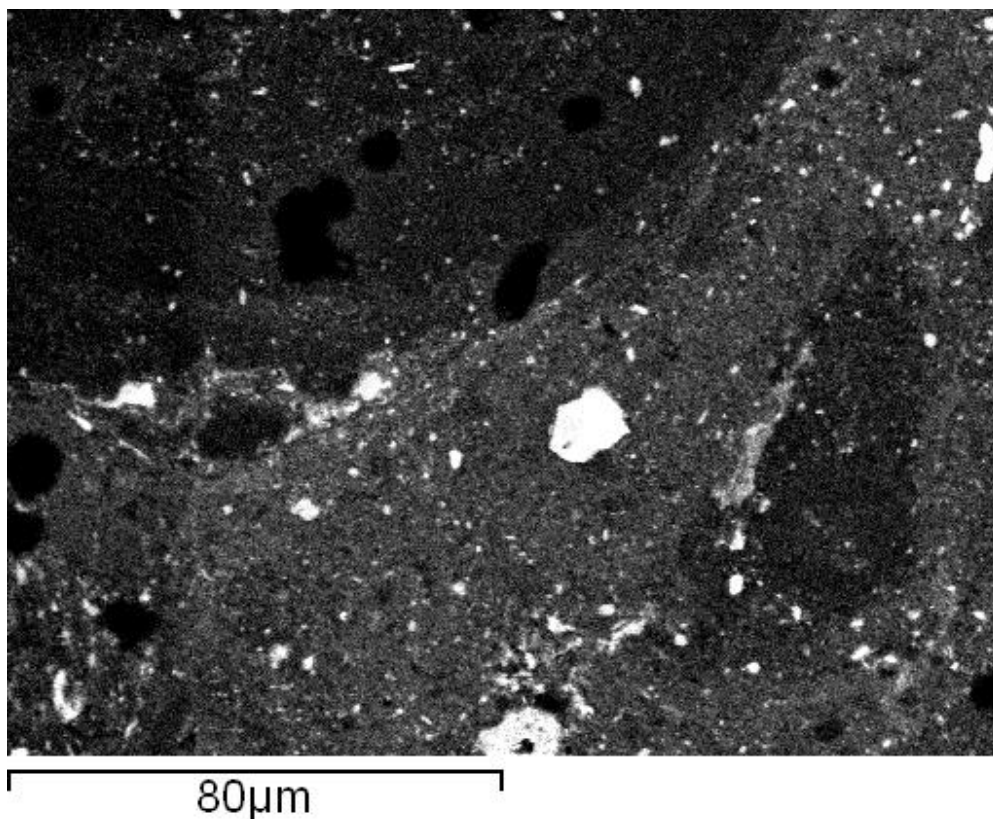
4.4.2 Ιλμενίτης (Ilmenite)

Ο χημικός τύπος του ιλμενίτη είναι **FeTiO₃** (Deer et al.,1992) και κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα. Ο ιλμενίτης έχει μια εξαγωνική μορφή η οποία αναπτύσσεται με δύο στοιχεία (Fe και Ti). Ωστόσο, ο χημικός του τύπος μπορεί να περιγραφεί και ως **(Fe,Mg,Mn)TiO₃** (Deer et al.,1992) καθώς γίνεται αντικατάσταση των κατιόντων του σιδήρου από το μαγνήσιο (Mg) και το μαγγάνιο (Mn). Παρατηρείται λοιπόν

μια ισόμορφη σειρά στερεών διαλυμάτων μεταξύ ιλμενίτη και του μαγνησιούχου μέλους MgTiO_3 - γκεϊκιελίτη (geikielite) και του ιλμενίτη και του μαγγανιούχου μέλους MnTiO_3 - πυροφανίτη (pyrophanite).

Ο ιλμενίτης πολλές φορές συνυπάρχει με τον αιματίτη. Πειραματικά έχει αποδειχθεί ότι σε υψηλές θερμοκρασίες υπάρχει ένα στερεό διάλυμα μεταξύ ιλμενίτη και αιματίτη, ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες η ανάμειξη γίνεται δυσκολότερη, καθώς η διαλυτότητα του αιματίτη μειώνεται με την μείωση της θερμοκρασίας. Η πλήρης σειρά στερεών διαλυμάτων μεταξύ των δύο αυτών ορυκτών εμφανίζεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 950°C (Θεοδωρίκας, 2013).

Ο ιλμενίτης μπορεί να βρεθεί σε πυριγενή πετρώματα ως επουσιώδες ορυκτό, αλλά απαντάται και σε φλέβες υψηλής θερμοκρασίας. Στους βωξίτες συναντιέται ως υπολειμματικό ορυκτό.



Εικόνα 4.10: Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από το σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Ο ιλμενίτης εμφανίζεται λευκός (ilm).

Η θεωρητική χημική σύσταση του ιλμενίτη είναι 36,8% σίδηρος, 36,5% τιτάνιο και 31,6% οξυγόνο. Με την χρήση του σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου στα δείγματα των βωξιτών ο ιλμενίτης αποτελείται από 49,91 έως 50,58 % κ.β. TiO_2 , 44,96 έως 45,44 % κ.β. FeO και περίπου 1,49 % κ.β. MnO όπως αναφέρεται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις ιλμενίτη με SEM-EDS στους ελληνικούς βωξίτες.

Ελληνικοί βωξίτες		
	1	2
SiO₂	0,19	0,85
TiO₂	50,58	49,91
Al₂O₃	1,77	1,90
FeO_(T)	44,96	45,44
MnO	1,49	bdl
MgO	0,04	0,27
Cr₂O₃	0,29	0,98
V₂O₃	bdl	0,04
Total	99,32	99,37
Επαναπροσδιορισμός των τιμών σιδήρου και συνόλου		
Fe₂O₃ wt. %	0,09	0,00
FeO wt. %	44,2	45,4
Total	99,4	99,4
Αριθμός ιόντων με βάση τα 3(O)		
Si	0,0048	0,0212
Ti	0,9576	0,9406
Al	0,0523	0,0561
Fe⁺³	0,0170	0,0001
Fe⁺²	0,9292	0,9519
Mn	0,0317	0,0000
Mg	0,0016	0,0099
V	0,0000	0,0008
Cr	0,0057	0,0194
Total	2,0000	2,0000

*bdl: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας (<0.01)

4.4.3 Ζirkόνιο (Zircon)

Ο χημικός τύπος του ζirkονίου είναι **Zr(SiO₄)** (Deer et al., 1992) και κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα. Στη δομή του ζirkονίου κάθε άτομο πυριτίου (Si) περιβάλλεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου (O). Κάθε άτομο ζirkονίου (Zr) περιβάλλεται από οκτώ άτομα οξυγόνου (O). Η κύρια δομή του επομένως είναι μια αλυσίδα εναλλασσόμενης κατανομής άκρων τετραέδρων SiO₄ και τριγωνικών δωδεκάεδρων ZrO₈ τα οποία εκτείνονται παράλληλα στον άξονα z. Η χημική σύνδεση- αλυσίδα που δημιουργείται είναι υπεύθυνη για το πρισματικό κρυσταλλικό σχήμα του ζirkονίου.

Το ζirkόνιο μπορεί να εμφανιστεί σε πυριγενή πετρώματα (γρανίτες, νεφελινικούς συηνίτες, διορίτες), αποτελεί δηλαδή ένα από τα πρώτα κρυσταλλούμενα ορυκτά του

μάγματος. Πιο συχνά εμφανίζονται σε πλουτωνικά πετρώματα, τα οποία είναι πλούσια σε νάτριο. Μπορεί να εμφανιστεί σε ιζηματογενή πετρώματα και μπορεί να επιβιώσει σε παραπάνω από έναν κύκλο αποσάθρωσης και ιζηματογένεσης.

Το ζirkόνιο ιδανικά περιέχει 67,2% ZrO_2 και 22,8% SiO_2 (Θεοδωρίκας, 2014). Συνήθως περιέχει 1-4% οξείδιο του αφνίου (HfO_2) και σημαντικές ποσότητες σπάνιων γαιών. Αυτό συμβαίνει γιατί το ζirkόνιο μπορεί να αντικατασταθεί από το χημικό στοιχείο άφνιο (Hf) ή τις σπάνιες γαίες κι έτσι να εισχωρήσουν στο κρυσταλλικό πλέγμα του ζirkονίου. Με την χρήση του σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου στα δείγματα των βωξιτών το ζirkόνιο δεν περιέχει καθόλου άφνιο. Η χημική του σύσταση περιλαμβάνει περίπου 32-33 % κ.β. SiO_2 και 63,8- 66,88 % κ.β. ZrO_2 . Τέλος, παρατηρήθηκε και η ύπαρξη οξειδίου του σκανδίου 2,73 % κ.β. Sc_2O_3 στο ζirkόνιο. Το σκάνδιο στο ζirkόνιο αποτελεί μια εξαιρετικά σπάνια περίπτωση.

Πίνακας 3 : Αντιπροσωπευτικές μικροανλύσεις ζirkονίου με SEM-EDS στους ελληνικούς βωξίτες.

Ελληνικοί βωξίτες				
	1	2	3	4
SiO_2	32,48	32,45	33,00	32,41
ZrO_2	66,70	66,83	63,80	66,88
Sc_2O_3			2,73	
Total	99,18	99,28	99,53	99,29
Αριθμός ιόντων με βάση τα 16 (O)				
Si	3,998	3,992	4,006	3,988
Zr	4,002	4,008	3,777	4,012
Sc	0,000	0,000	0,289	0,000
	4,002	4,008	4,066	4,012

*bdl: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας (<0.01)

4.4.4 Ορυκτά της ομάδας των σπινελίων- Χρωμίτης (Chromite)

Η ομάδα των σπινελίων περιλαμβάνει ορυκτά με γενικό χημικό τύπο XY_2O_4 (Σαπουντζής και Χριστοφίδης, 1991). Στη θέση X μπορεί να βρεθούν στοιχεία δισθενή όπως Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , ενώ στη θέση Y μπορεί να βρεθούν ένα ή περισσότερα τρισθενή στοιχεία όπως Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} ή το Ti^{4+} . Χαρακτηρίζονται ως διπλά οξείδια. Στα ορυκτά της ομάδας τους παρατηρούνται 32 ιόντα οξυγόνου και 24 κατιόντα, οκτώ από τα οποία είναι συνδεδεμένα με τετραπλό δεσμό και τα υπόλοιπα 16 σε οκταπλό δεσμό. Τα ορυκτά της ομάδας των σπινελίων χωρίζονται σε τρεις σειρές (Πιν.4) αναλόγως με το στοιχείο που βρίσκεται στη θέση Y του γενικού χημικού τύπου τους : α) τη σειρά του σπινέλλιου, στην οποία επικρατεί το αργίλιο (Al^{3+}) στη θέση Y, β) τη σειρά του μαγνητίτη, στην οποία επικρατεί ο τρισθενής σίδηρος (Fe^{3+}) και στη θέση Y γ) τη σειρά χρωμίτη, στην οποία επικρατεί το χρώμιο (Cr^{3+}) στη θέση

Υ. Μεταξύ των ορυκτών κάθε σειράς μπορεί να υπάρχει ισόμορφη παράμειξη, όμως αυτό είναι αδύνατο για μέλη διαφορετικών σειρών.

Πίνακας 4: Ορυκτά της ομάδας των σπινελλίων.

	Σειρά Σπινέλλιου (Al)	Σειρά Μαγνητίτη (Fe ³⁺)	Σειρά Χρωμίτη (Cr ³⁺)
Mg	Σπινέλιος (Spinel) MgAl ₂ O ₄	Μαγνησιοσιδηρίτης (Magnesioferrite) MgFe ₂ ³⁺ O ₄	Μαγνησιοχρωμίτης (Magnesiochromite) MgCr ₂ O ₄
Fe²⁺	Ερκυνίτης (Hercynite) Fe ²⁺ Al ₂ O ₄	Μαγνητίτης (Magnetite) Fe ²⁺ Fe ₂ ³⁺ O ₄	Χρωμίτης (Chromite) Fe ²⁺ Cr ₂ O ₄
Zn	Γκανίτης (Gahnite) ZnAl ₂ O ₄	Φραγκλινίτης (Franklinite) ZnFe ₂ ³⁺ O ₄	
Mn	Γαλαξίτης (Galaxite) MnAl ₂ O ₄	(Jacobsite) MnFe ₂ ³⁺ O ₄	
Ni		Τρεβορίτης (Trevorite) NiFe ₂ ³⁺ O ₄	

Αξίζει να αναφερθεί ότι υπάρχουν ακόμη 2 ορυκτά στην ομάδα των σπινελλίων, ο Μαγκεμίτης (Maghemite) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και ο Ουλβοσπινέλιος (Ülvospinel) $\text{Fe}_2^{2+}\text{TiO}_4$, τα οποία έχουν τη δομή των σπινελλίων, αλλά υπάρχει μια έλλειψη στα κατιόντα του σιδήρου όταν ο τρισθενής σίδηρος μετατρέπεται σε δισθενή (Deer, 1992)

Ο χρωμίτης ανήκει στη σειρά χρωμίτη και έχει χημικό τύπο $\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2\text{O}_4$ (Deer et al., 1992). Κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα. Μπορεί να βρεθεί στους περιδοτίτες ως πρωτογενές ορυκτό και σε άλλα υπερβασικά πετρώματα καθώς είναι από τα πρώτα ορυκτά που κρυσταλλώνονται και αποχωρίζονται από το μάγμα. Επιπλέον, απαντάται και στους σερπεντινίτες, που προκύπτουν από την εξαλλοίωση των παραπάνω πετρωμάτων.

Η ιδανική σύσταση του χρωμίτη περιέχει περίπου 32% FeO και 68% Cr₂O₃. Πολλές φορές εμπεριέχονται και μικρές ποσότητες μαγνησίου ως αντικατάσταση του δισθενούς σιδήρου και αργίλιο ή τρισθενής σίδηρος ως αντικατάσταση του χρωμίου.

Πίνακας 5: Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις χρωμιτών με SEM-EDS στους ελληνικούς βωξίτες.

Ελληνικοί βωξίτες					
Oxides (wt.%)	1	2	3	4	5
SiO ₂		0,16	0,58	0,73	0,13
TiO ₂	0,2	0,38			0,07
Al ₂ O ₃	9,14	9,37	9,16	10,63	11,12
FeO	17,76	19,89	18,03	14,95	15,44
MnO	1,83	0,45	0,94	0,77	0,85
MgO	7,08	7,03	6,95	6,19	4,86
CoO	0,06		0,46	0,31	0,89
Cr ₂ O ₃	62,85	62,78	63,98	66,11	65,48
V ₂ O ₃	0,11	0,47	0,29		0,28
ZnO	0,71			0,05	0,6
NiO	0,41	0,16	0,03	0,35	0,27
Total	100,15	100,69	100,42	100,09	99,99
Αριθμός ιόντων με βάση τα 4 (O)					
Si	0,0000	0,0053	0,0194	0,0241	0,0043
Ti	0,0051	0,0095	0,0000	0,0000	0,0018
Al	0,3623	0,3678	0,3603	0,4129	0,4385
Fe ²⁺	0,4995	0,5540	0,5033	0,4121	0,4320
Mn	0,0521	0,0127	0,0266	0,0215	0,0241
Mg	0,3550	0,3490	0,3458	0,3042	0,2424
Cr	1,6711	1,6532	1,6884	1,7228	1,7321
V	0,0030	0,0126	0,0078	0,0000	0,0075
Zn	0,0176	0,0000	0,0000	0,0012	0,0148
Ni	0,0111	0,0043	0,0008	0,0093	0,0073
Total	2,9767	2,9684	2,9524	2,9081	2,9048
Compositional parameters					
[(Mg / (Mg + Fe+2)]	0,415	0,387	0,407	0,425	0,359
[(Fe+2 / (Mg + Fe+2)]	0,585	0,613	0,593	0,575	0,641
[Cr / (Cr + Al)]	0,822	0,818	0,824	0,807	0,798
YFe [(Fe+3 / (Cr + Al + Fe+3)]	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
YCr [(Cr / (Cr + Al + Fe+3)]	0,822	0,818	0,824	0,807	0,798
YAl [(Al / (Cr + Al + Fe+3)]	0,178	0,182	0,176	0,193	0,202

Πίνακας 6: Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις χρωμιτών με SEM-EDS στους ελληνικούς βωξίτες.

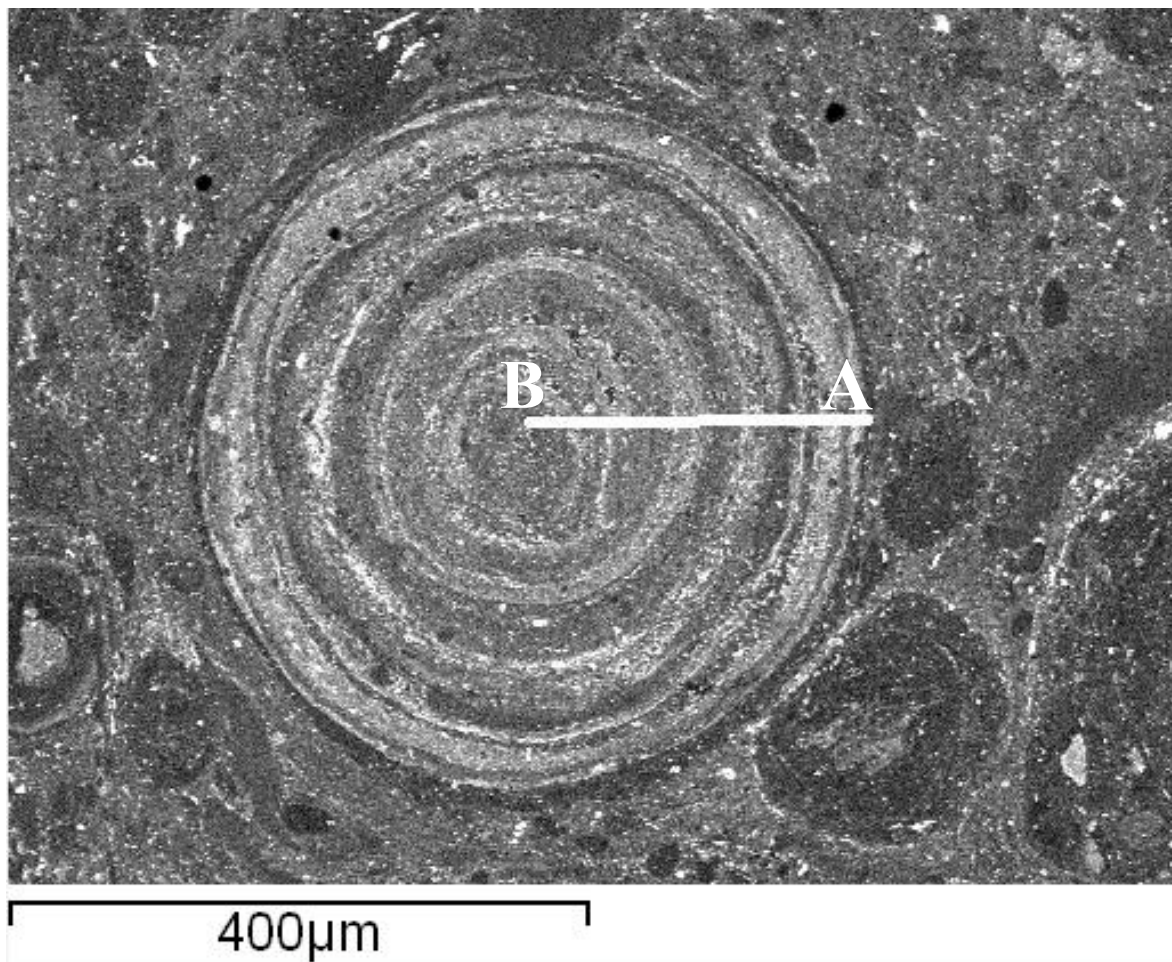
Ελληνικοί βωξίτες					
Oxides (wt.%)	1	2	3	4	5
SiO ₂		0,27	0,21		0,24
TiO ₂	0,55	0,33	0,2	0,23	
Al ₂ O ₃	20,23	19,16	14,3	13,4	13,05
FeO	18,43	18,04	19,38	21,52	22,14
MnO	0,11	1,01	0,44	1,32	0,1
MgO	9,57	10,64	5,8	5,78	6,52
CoO		0,38	0,89		0,14
Cr ₂ O ₃	50,98	49,7	58,05	56,3	56,73
V ₂ O ₃	0,7	0,16	0,19	0,4	0,37
ZnO		0,58	0,23	1,01	0,81
NiO		0,11	0,32	0,17	
Total	100,57	100,38	100,01	100,13	100,1
Αριθμός ιόντων με βάση τα 4 (O)					
Si	0,0000	0,0085	0,0070	0,0000	0,0080
Ti	0,0130	0,0079	0,0050	0,0058	0,0000
Al	0,7470	0,7148	0,5584	0,5269	0,5119
Fe ²⁺	0,4829	0,4776	0,5370	0,6004	0,6162
Mn	0,0029	0,0271	0,0123	0,0373	0,0028
Mg	0,4470	0,5021	0,2865	0,2875	0,3235
Cr	1,2629	1,2439	1,5207	1,4850	1,4927
V	0,0176	0,0041	0,0050	0,0107	0,0099
Zn	0,0000	0,0136	0,0056	0,0249	0,0199
Ni	0,0000	0,0028	0,0085	0,0046	0,0000
Total	2,9733	3,0022	2,9460	2,9829	2,9848
Compositional parameters					
[(Mg / (Mg + Fe+2))]	0,481	0,513	0,348	0,324	0,344
[(Fe+2 / (Mg + Fe+2))]	0,519	0,487	0,652	0,676	0,656
[Cr / (Cr + Al)]	0,628	0,635	0,731	0,738	0,745
YFe [(Fe+3 / (Cr + Al + Fe+3))]	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
YCr [(Cr / (Cr + Al + Fe+3))]	0,628	0,635	0,731	0,738	0,745
YAl [(Al / (Cr + Al + Fe+3))]	0,372	0,365	0,269	0,262	0,255

Παρατηρείται λοιπόν μια διακύμανση του Cr₂O₃ στο χρωμίτη μεταξύ 49,7 και 65,48 κ.β.% . Αυτό οφείλεται πιθανόν γιατί το ορυκτό έχει επηρεαστεί από το γύρω

περιβάλλον που είναι πλούσιο σε αργίλιο και μπορεί να αντικαταστήσει το χρώμιο όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Πιο συγκεκριμένα στον πίνακα 6 φαίνεται ότι στις αναλύσεις όπου το οξειδίου του χρωμίου είναι χαμηλό, το οξείδιο του αργιλίου αυξάνεται. Επιπλέον, η περιεκτικότητα του σιδήρου κυμαίνεται σε χαμηλά ποσοστά για χρωμίτη 18-20 % κ.β. FeO περίπου. Αυτό πιθανόν να προκύπτει λόγω του υψηλού μαγνησίου που βρίσκεται στις αναλύσεις όπως φαίνεται στους πίνακες 5 και 6. Το μαγνήσιο μπορεί να αντικαταστήσει εύκολα τον δισθενή σίδηρο.

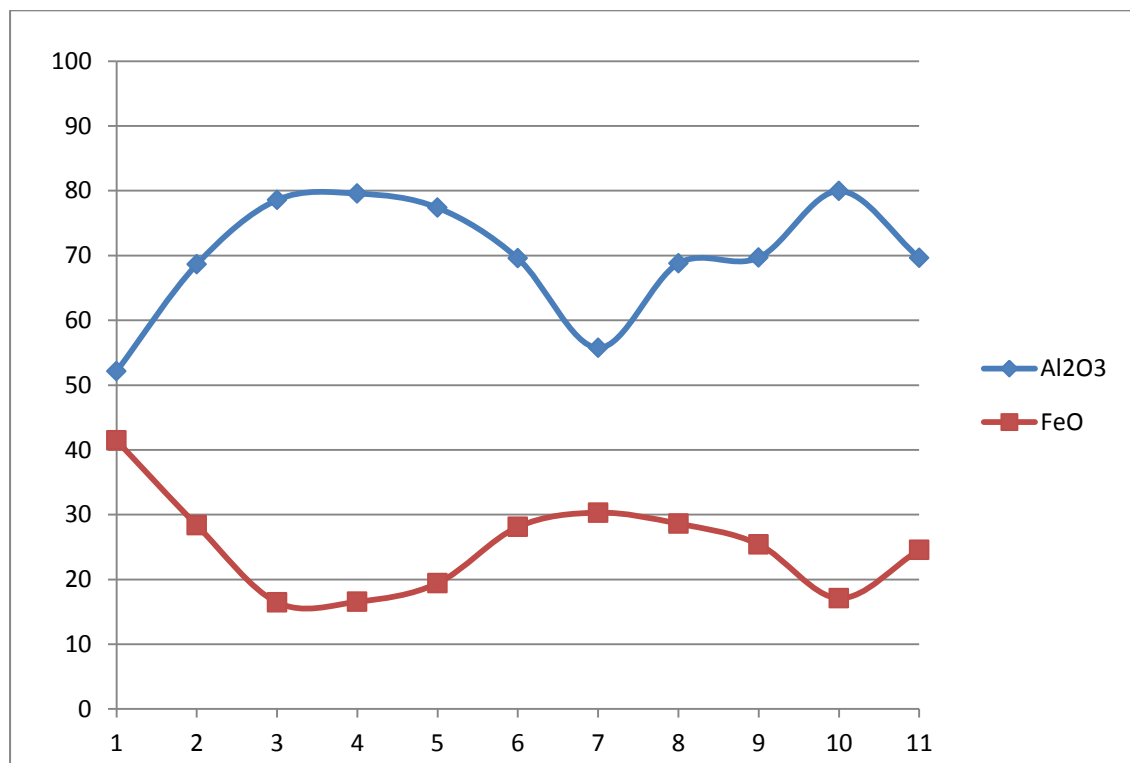
4.5 Χημικές αναλύσεις ωολίθων στους ελληνικούς βωξίτες

Εκτός από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στους κρυστάλλους των ορυκτών, έγιναν αναλύσεις και στους ωόλιθους των βωξιτών ξεκινώντας από την περιφέρεια και φτάνοντας στο κέντρο αυτών. Οι αναλύσεις αυτές αποδεικνύουν τις ρυθμικές εναλλαγές στη χημική τους σύσταση. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων για δυο διαφορετικές περιπτώσεις.



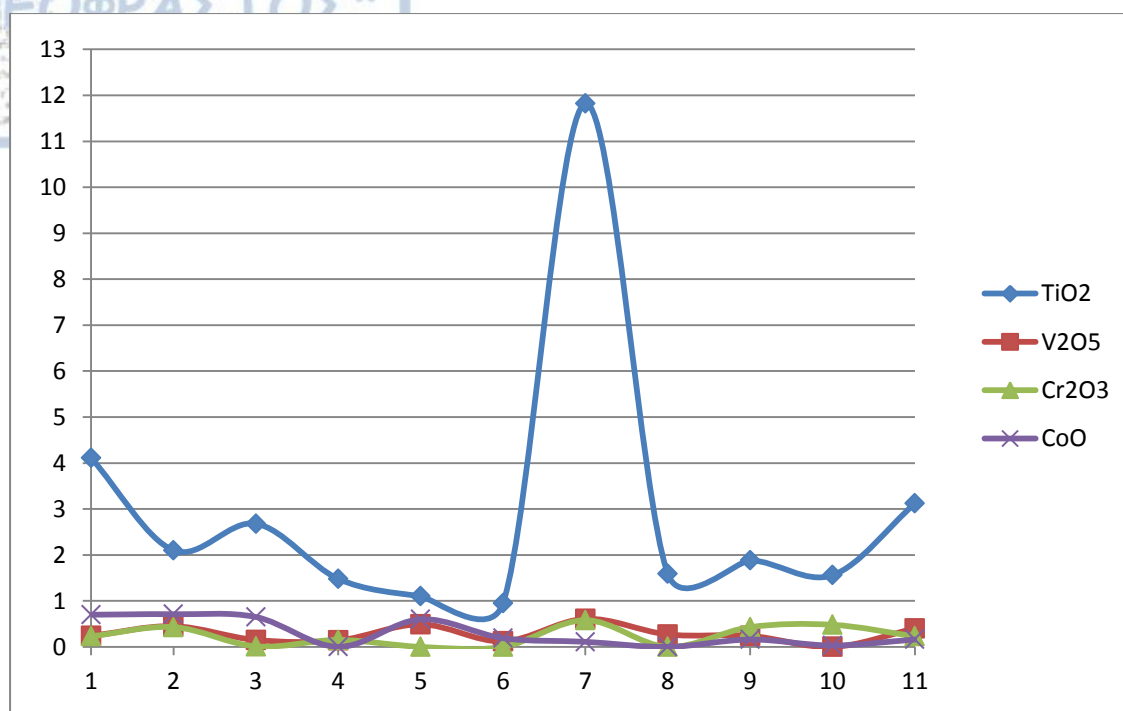
Εικόνα 4.12: Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από το σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Παρουσιάζεται ο ωόλιθος και η γραμμή AB (από την περιφέρεια προς το κέντρο ωόλιθου) πάνω στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.1 οι συγκεντρώσεις των οξειδίων αργιλίου και σιδήρου τείνουν να κυμαίνονται αντίθετα. Το μέγιστο της καμπύλης του οξειδίου του αργιλίου (Al_2O_3) συνοδεύεται από το ελάχιστο της καμπύλης του οξειδίου του σιδήρου (FeO). Επιπλέον, παρατηρείται ότι οι αναλύσεις με υψηλό ποσοστό Al_2O_3 αντικατοπτρίζονται στη φωτογραφία με φωτεινότερο χρώμα έναντι των αναλύσεων με υψηλό FeO που παρουσιάζονται με πιο σκούρο χρώμα.

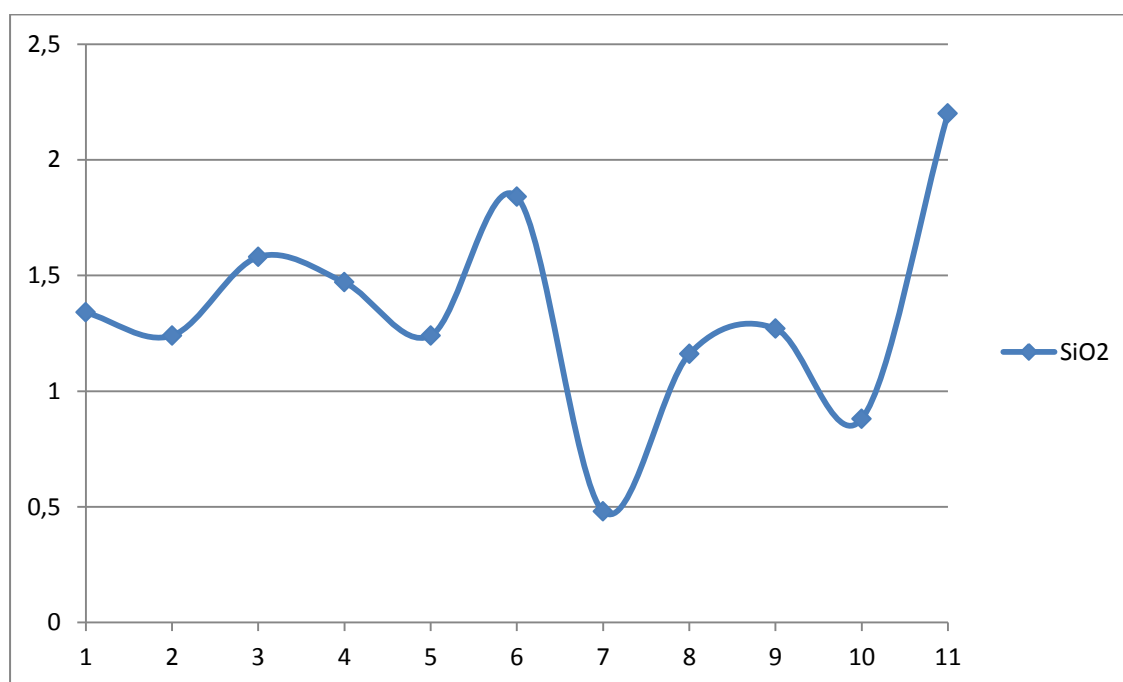


Διάγραμμα 4.1: Συγκριτικό διάγραμμα παρουσίασης των χημικών αναλύσεων για τα Al_2O_3 - FeO σε ποσοστό % κ.β. που πραγματοποιήθηκε στην ακτίνα του ωόλιθου AB, με το A να αντιστοιχεί στον αριθμό 1 και το B στον αριθμό 11.

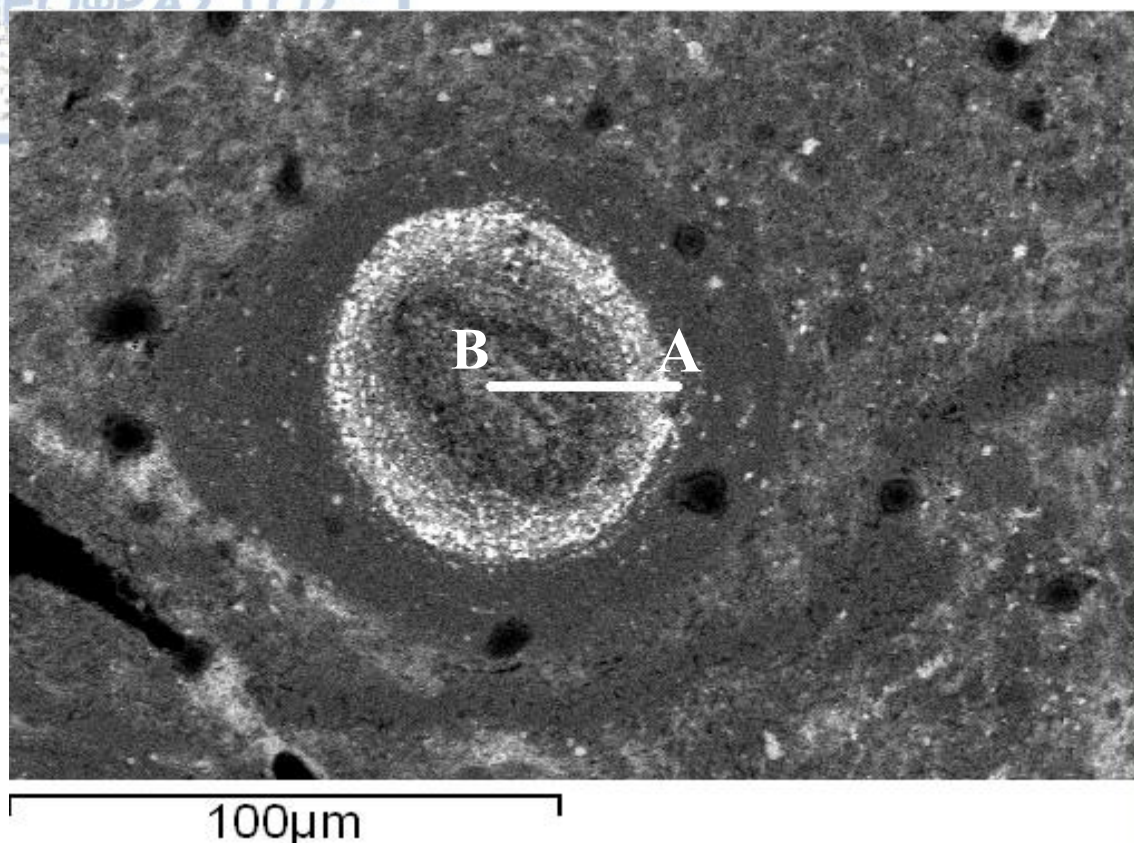
Ανάλογο είναι και το διάγραμμα SiO_2 και των διάφορων άλλων στοιχείων και ιχνοστοιχείων. Η καμπύλη του SiO_2 φαίνεται να παίρνει τις ενδιάμεσες τιμές μεταξύ του Al_2O_3 - FeO , ωστόσο όμως η περιεκτικότητα του δεν ξεπερνά το 1,84 % κ.β.. Τα υπόλοιπα οξείδια φαίνεται να είναι σε μικρές περιεκτικότητες. Αξίζει να σημειωθεί ότι το οξείδιο του τιτανίου και του χρωμίου παρουσιάζουν εξαιρετικά μεγάλες συγκεντρώσεις σε σχέση με το οξείδιο του βαναδίου και του κοβαλτίου. Το οξείδιο του τιτανίου παρουσιάζει μέγιστη περιεκτικότητα στο φάσμα 7 (11,82 % κ.β.) εκεί όπου οι καμπύλες του οξειδίου του αργιλίου και του σιδήρου τείνουν να πλησιάζουν. Το ίδιο παρατηρείται και στο φάσμα 1. Οι μέγιστες περιεκτικότητες των V_2O_5 , Cr_2O_3 , CoO είναι 0,61 % κ.β., 0,58 % κ.β., 0,71 % κ.β. αντίστοιχα.



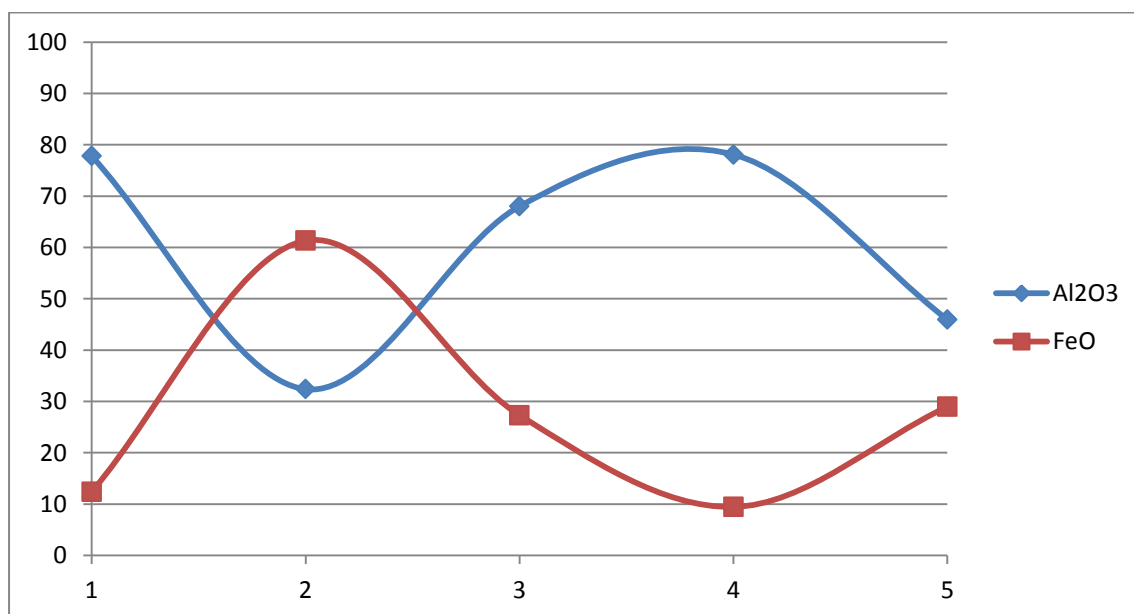
Διάγραμμα 4.2: Συγκριτικό διάγραμμα παρουσίας των χημικών αναλύσεων για τα TiO₂, V₂O₅, Cr₂O₃, CoO σε ποσοστό % κ.β. που πραγματοποιήθηκε στην ακτίνα του ωόλιθου AB, με το A να αντιστοιχεί στον αριθμό 1 και το B στον αριθμό 11.



Διάγραμμα 4.3: Συγκριτικό διάγραμμα παρουσίας των χημικών αναλύσεων για το SiO₂ σε ποσοστό % κ.β. που πραγματοποιήθηκε στην ακτίνα του ωόλιθου AB, με το A να αντιστοιχεί στον αριθμό 1 και το B στον αριθμό 11.

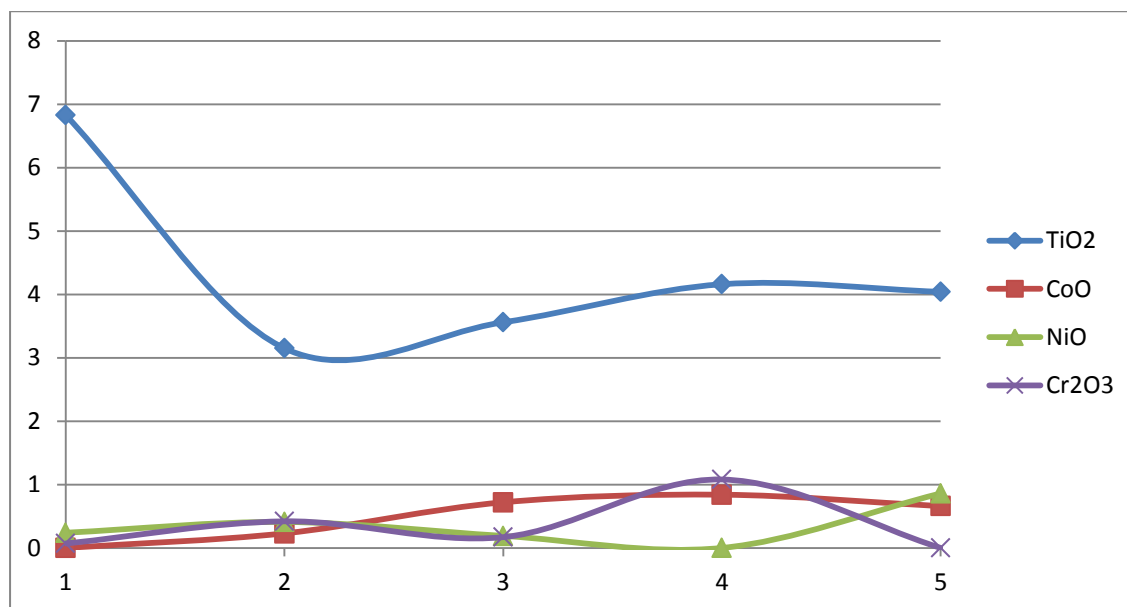


Εικόνα 4.13: Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από το σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Παρουσιάζεται ο ωόλιθος και η γραμμή AB (από την περιφέρεια προς το κέντρο ωόλιθου) πάνω στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις.

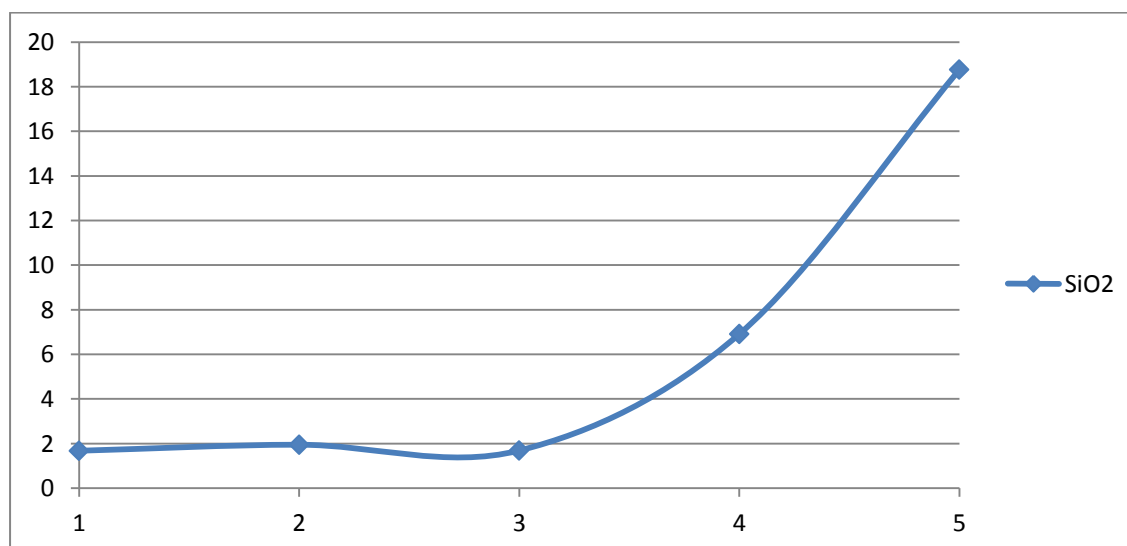


Διάγραμμα 4.4: Συγκριτικό διάγραμμα παρουσίασης των χημικών αναλύσεων για τα Al₂O₃- FeO σε ποσοστό % κ.β. που πραγματοποιήθηκε στην ακτίνα του ωόλιθου AB, με το A να αντιστοιχεί στον αριθμό 1 και το B στον αριθμό 5.

Παρατηρώντας το διάγραμμα 4.4 οι συγκεντρώσεις των οξειδίων αργιλίου και σιδήρου τείνουν να κυμαίνονται πάλι αντίθετα. Το μέγιστο της καμπύλης του οξειδίου του αργιλίου (Al_2O_3) συνοδεύεται από το ελάχιστο της καμπύλης του οξειδίου του σιδήρου (FeO). Είναι φανερό και σε αυτή την περίπτωση ότι στα φάσματα όπου βρέθηκε υψηλό ποσοστό Al_2O_3 βρέθηκε χαμηλό ποσοστό FeO και αντίστροφα.



Διάγραμμα 4.5: Συγκριτικό διάγραμμα παρουσίασης των χημικών αναλύσεων για τα TiO_2 , Cr_2O_3 , CoO , NiO σε ποσοστό % κ.β. που πραγματοποιήθηκε στην ακτίνα του ωόλιθου AB, με το A να αντιστοιχεί στον αριθμό 1 και το B στον αριθμό 5.



Διάγραμμα 4.6: Συγκριτικό διάγραμμα παρουσίασης των χημικών αναλύσεων για το SiO_2 σε ποσοστό % κ.β. που πραγματοποιήθηκε στην ακτίνα του ωόλιθου AB, με το A να αντιστοιχεί στον αριθμό 1 και το B στον αριθμό 5.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν οι τροπικοί και οι ελληνικοί βωξίτες. Τα δείγματα των ελληνικών βωξιτών προέρχονται από την εταιρεία ΑΛΛΟΥΜΙΝΙΟΝ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΟΣ. Τα δείγματα των τροπικών βωξιτών είναι προϊόντα εισαγωγής της συγκεκριμένης εταιρείας από τη Βραζιλία και τη Γκάνα.

Η συγκριτική μελέτη των συγκεκριμένων βωξιτών βασίζεται στα μακροσκοπικά και μικροσκοπικά χαρακτηριστικά τους. Η ορυκτολογική σύσταση, ο ιστός και η υφή τους είναι οι κύριες διαφορές που εντοπίζονται σε αυτούς.

Η πρώτη διαφορά που εντοπίζεται μεταξύ των δύο βωξιτών είναι αρχικά η ηλικία αυτών. Οι βωξίτες που υπάρχουν στην Ελλάδα έχουν υποστεί διαγένεση και συμπαγοποίηση και επομένως έχουν μεγαλύτερη ηλικία από τους σύγχρονους- τροπικούς βωξίτες, οι οποίοι σχηματίζονται στην παρούσα χρονική στιγμή.

Μακροσκοπικά οι ελληνικοί βωξίτες είναι αρκετά σκληροί και συμπαγείς. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι έχουν υποστεί διαγένεση και έντονη συμπαγοποίηση μετά τη μεταφορά και απόθεσή τους. Αντίθετα, οι τροπικοί βωξίτες παρουσιάζονται εύθρυπτοι και μαλακοί, γεγονός που υποδηλώνει την τωρινή δημιουργία τους.

Οι ελληνικοί βωξίτες χαρακτηρίζονται από τεφρό και λευκό μακροσκοπικό χρώμα, ενώ οι τροπικοί βωξίτες είναι ερυθροί λόγω της παρουσίας οξειδίων του σιδήρου.

Αξίζει να αναφερθεί πως μόνο στους ελληνικούς βωξίτες η παρουσία ιστού με γυμνό μάτι είναι ορατή. Ο ιστός τους μπορεί να χαρακτηριστεί ωολιθικός και η υφή του χαρακτηρίζεται επίσης ωολιθική. Χαρακτηριστικό γνώρισμά τους είναι το μεγάλο εύρος ωολίθων και η παρουσία κοιλοτήτων. Στους τροπικούς βωξίτες είναι αδύνατο να αποδώσουμε τα μακροσκοπικά ιστολογικά τους χαρακτηριστικά. Αυτή η κατηγορία βωξιτών μακροσκοπικά φαίνεται να μην παρουσιάζει ωόλιθους.

Μικροσκοπικά οι διαφορές στα δύο είδη βωξιτών είναι αρκετά ευκρινείς. Οι ελληνικοί βωξίτες παρουσιάζουν σε όλο το εύρος των τομών που εξετάστηκαν, ωόλιθους, οι οποίοι αρκετές φορές ήταν συγκεντρικοί. Επιπλέον, υπήρχαν περιπτώσεις που οι ωόλιθοι εγκλείονταν σε μια μάζα από κολλοειδή υλικά. Η παρουσία φλεβιδίων μεταξύ των κρυστάλλων ήταν αρκετά συχνή. Ωστόσο, οι τροπικοί βωξίτες είναι περισσότερο αταξινόμητοι. Παρουσιάζουν γεώδη γκιψίτη και ριπίδια. Οι τομές αυτών δεν περιείχαν ωόλιθους και ήταν έντονα οξειδωμένοι.

Ο ιστός των ελληνικών βωξιτών μικροσκοπικά χαρακτηρίζεται ωολιθικός, μικροφλεβικός (λόγω της παρουσίας φλεβιδίων μεταξύ των ωολίθων). Αντίθετα, οι τροπικοί βωξίτες χαρακτηρίζονται κυρίως από γήινο ιστό.

Αναλύσεις με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έγιναν μόνο στα ελληνικά δείγματα βωξιτών και όχι στους τροπικούς βωξίτες, λόγω της έντονης οξείδωσής τους. Οι βωξίτες περιλάμβαναν ορυκτά του τιτανίου, δηλαδή ρουτίλιο. Το ρουτίλιο αποτελεί ένα από τα συχνά εμφανιζόμενα ορυκτά στους βωξίτες. Το ρουτίλιο εμφανίζεται στους ελληνικούς βωξίτες με πάνω από 90% TiO_2 και μικρές περιεκτικότητες βολφραμίου (W) μέχρι 1 % κ.β. WO_3 , ταντάλιου (Ta) από 0,2 % κ.β. έως 1,90 % κ.β. Ta_2O_5 και νιόβιου (Nb) από 0,4 % κ.β. έως 0,97 % κ.β. Nb_2O_5 . Επιπλέον, οι ελληνικοί βωξίτες περιείχαν μεγάλες περιεκτικότητες σπινελίων και συγκεκριμένα χρωμιτών με μια διακύμανση 49,7-65,48 κ.β.% Cr_2O_3 , αλλά και ιλμενίτη με χημική σύσταση 49,91 % κ.β. έως 50,58 % κ.β. TiO_2 , 45 % κ.β. FeO και περίπου 1,49 % κ.β. MnO . Οι ελληνικοί βωξίτες περιείχαν ζirkόνιο η χημική σύσταση του οποίου περιλαμβάνει περίπου 32-33 % κ.β. SiO_2 και 63,8- 66,88 % κ.β. ZrO_2 , με αρκετή ποσότητα σκανδίου (2,73 % κ.β. Sc_2O_3).

Σε γενικά πλαίσια οι ελληνικοί βωξίτες χαρακτηρίζονται από τα ορυκτά μπαιμίτη και διάσπορο, ενώ οι τροπικοί από γκιψίτη. Αυτό οφείλεται στο ότι οι ελληνικοί βωξίτες έχουν σχηματιστεί και έχουν καλυφθεί από υπερκείμενα ιζήματα με αποτέλεσμα να δεχθούν πιο έντονες και υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Οι τροπικοί βωξίτες εφόσον έχουν σχηματιστεί πρόσφατα ή είναι σύγχρονοι είναι γκιψιτικοί. Αυτό εξηγείται καλύτερα και από το διάγραμμα φάσεων στο κεφάλαιο 1.

Πίνακας 7: Συγκριτικός πίνακας μακροσκοπικών χαρακτηριστικών για τα δείγματα ελληνικών και τροπικών βωξιτών

Χαρακτηριστικό	Ελληνικοί βωξίτες	Τροπικοί βωξίτες
Χρώμα	Λευκό , τεφρό	Κόκκινο
Ιστός	Ωολιθικός	Δεν αναγνωρίζεται
Υφή	Ωολιθική με κοιλότητες	Δεν αναγνωρίζεται

Πίνακας 8: Συγκριτικός πίνακας μικροσκοπικών χαρακτηριστικών για τα δείγματα ελληνικών και τροπικών βωξιτών

Χαρακτηριστικό	Ελληνικοί βωξιτές	Τροπικοί βωξιτές
Ορυκτά	Μπαιμίτης, διάσπορο	Γκιψίτης
Ιστός	Ωολιθικός, μικροφλεβικός	Γήινος
Υφή	Ωολιθική	Δεν αναγνωρίζεται

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι βωξίτες ως υπολειμματικοί σχηματισμοί αποτελούν σχεδόν τη μοναδική πηγή αλουμινίου. Για πολλές δεκαετίες η οικονομία της Ελλάδας, αλλά και του μεγαλύτερου συνόλου της Ευρώπης βασιζόταν στην εκμετάλλευση των βωξιτών με σκοπό την παραγωγή αλουμινίου. Οι βωξίτες σχηματίζονται κατά τη διαδικασία της λατεριτικής αποσάθρωσης. Μια διαδικασία αρκετά περίπλοκη. Ανάλογα με την περιοχή την οποία βρίσκονται έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά. Από τη δεκατία του '70 και του '80 άρχισαν να γίνονται πιο εντατικές έρευνες για την πλήρη κατανόηση των βωξιτικών κοιτασμάτων. Πρώτος χρησιμοποίησε τον όρο ο Γάλλος γεωλόγος Pierre Berthier για να περιγράψει τους υπολειμματικούς σχηματισμούς που βρέθηκαν στην πόλη Μπω (Les Baux-de-Provence) της νότιας Γαλλίας. Στη συνέχεια ακολούθησαν οι Bushinsky (1958), Valeton (1972) και Bardossy (1982).

Στους ελληνικούς βωξίτες η έρευνα ήταν ευκολότερη καθώς τα δείγματα ήταν αρκετά συμπαγή και σκληρά. Οι ελληνικοί βωξίτες χαρακτηρίζονται από ωλιθικό ιστό και υφή. Έχουν χρώμα λευκό έως τεφρό. Τα κύρια ορυκτά τους είναι ο μπαιμίτης και το διάσπορο που αποτελούν οξείδια του αργιλίου. Επιπλέον περιλαμβάνουν χρωμίτη με μια διακύμανση 49,7-65,48 κ.β. % Cr_2O_3 . Περιέχουν ζirkόνιο η χημική σύσταση του οποίου περιλαμβάνει περίπου 32-33 % κ.β. SiO_2 και 63,8- 66,88 % κ.β. ZrO_2 ενώ, παρατηρήθηκε και η ύπαρξη οξειδίου του σκανδίου 2,73 % κ.β. Sc_2O_3 στο ζirkόνιο. Ο ιλμενίτης στους ελληνικούς βωξίτες χαρακτηρίζεται από 49,91 % κ.β. έως 50,58 % κ.β. TiO_2 , 45 % κ.β. FeO και περίπου 1,49 % κ.β. MnO . Τέλος το ρουτίλιο που εμπεριέχεται στα δείγματα των ελληνικών βωξιτών χαρακτηρίζεται με πάνω από 90% TiO_2 και μικρές περιεκτικότητες βολφραμίου (W) μέχρι 1 % κ.β. WO_3 , ταντάλιου (Ta) από 0,2 % κ.β. έως 1,90 % κ.β. Ta_2O_5 και νιόβιου (Nb) από 0,4 % κ.β. έως 0,97 % κ.β. Nb_2O_5 .

Οι τροπικοί βωξίτες έχουν κόκκινο χρώμα λόγω της έντονης οξειδωσης που έχουν υποστεί. Είναι αρκετά εύθρυπτοι και μαλακοί. Το κύριο ορυκτό των τροπικών βωξιτών είναι ο γκιψίτης. Ωστόσο, υπάρχουν φορές που μπορεί να περιέχει μικρά ποσοστά μπαιμίτη. Οι χημικές αναλύσεις δεν ήταν εφικτές καθώς τα δείγματα είχαν καλυφθεί από οξείδια του σιδήρου και τα αποτελέσματα δεν θα ήταν αντιπροσωπευτικά.

Από τη μελέτη των παραπάνω συμπεραίνεται ότι αν και πρόκειται φαινομενικά για το ίδιο κοίτασμα, οι δύο αυτοί τύποι διαφέρουν ιστολογικά, ορυκτολογικά και γεωχημικά. Επομένως, για κάθε κοίτασμα βωξίτη θα ήταν καλό να ερμηνεύουμε πρώτα τον τρόπο γένεσης, αφού είναι ο σημαντικότερος παράγοντας διαμόρφωσης των παραπάνω χαρακτηριστικών.

ABSTRACT

Bauxites as residual formations are almost the only source of aluminum. For many decades, the economy of Greece and Europe's largest economy was based on the exploitation of bauxites for the purpose of aluminum production. The bauxites are formed in the process of lateritic disintegration. A process quite complicated. Depending on the area they are located, they have different characteristics. Since the 1970s and 1980s, more intensive research has begun to make a full understanding of the bauxite deposits. The first was used by French geologist Pierre Berthier to describe the residual formations found in Les Baux-de-Provence in southern France. Then followed Bushinsky (1958), Valetton (1972) and Bardossy (1982).

In Greek bauxites, research was easier as the samples were compact and hard enough. Greek bauxites are characterized by oolitic tissue and texture. They are white to ash-colored. Their main minerals are boehmite and diaspor. In addition, they include chromite with a variation of 49.7-65.48 % w/w Cr_2O_3 . They contain zircon, the chemical composition of which comprises about 32-33 % w/w SiO_2 and 63.8- 66.88 %w/w ZrO_2 while the scandium oxide was observed to be 2.73% by weight Sc_2O_3 in zircon. Ilmenite in the Greek bauxites is characterized by 49.91% by weight to 50.58% by weight TiO_2 , 45 % w/w FeO and about 1.49% w/w MnO . Finally, the rutile contained in the samples of the Greek bauxites is characterized by over 90 % TiO_2 and low tungsten (W) contents up to 1% by weight. WO_3 , tantalum (Ta) 0.2 to 1.90% by weight Ta_2O_5 and niobium (Nb) 0.4 to 0.97 wt%. Nb_2O_5 .

The tropical bauxites are red in color due to the intense oxidation they have suffered. They are fairly brittle and soft. The main mineral of tropical bauxites is the gibbsite. However, there are times where it may contain low rates of boehmite. Chemical analyzes were not feasible as the samples were covered with iron oxides and the results would not be representative.

From the study of the above it is concluded that although these are apparently for the same deposit, these two types differ histologically, mineralogically and geochemically. Therefore, for each bauxite deposit, it would be good to interpret the way of genesis first, since it is the most important factor in shaping the above characteristics.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Al- Bassam K., 2005, Mineralogy and Geochemistry of the Hussainiyat karst bauxites and Zabira stratiform bauxite in Northern Arabian Peninsula

Ayorinde A., 2011, Mineralogy and Geochemistry of the bauxite deposits (Cretaceous), Wilkinson City, Georgia

Bardossy, G, 1964, Die Entwicklung die Bauxitgeologie seit 1950 Symp. Bauxites Oxydew Hydroxydes d' Aluminium, Zagreb 1-3x, 1963

Combra Hobre A.M., 2008, Geochemistry of Pitinga bauxite deposit Amazonian region- Brazil

Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. , 1992, Rock- forming Minerals

Kennedy, G. C., 1959, Phase relations in system Al_2O_3 - H_2O at high temperatures and pressures , Am. J. of Sc.

Pajovic M., 2009, Genesis and genetic types of karst bauxites

Schellmann W., 1994, Geochemical differentiation in laterite and bauxite formation

Valeton I., 1972 , Developments in soil science- Bauxite

Θεοδωρίκας Σ., 2013, Ορυκτολογία- Πετρολογία

Θεοδωρίκας Σ., 2014, Γεωχημεία

Μιχαηλίδης Κ. , Βαβελίδης Μ., Φιλιππίδης Α. 2001, Σημειώσεις Κοιτασματολογίας Ι

Μουντράκης Δ., 2010, Γεωλογία και Γεωτεκτονική Εξέλιξη της Ελλάδας

Οικονομόπουλου – Κυριακοπούλου Ν., 1991, Συγκριτική γεωχημική και ορυκτολογική μελέτη των βωξιτικών οριζόντων της Κεντρικής Ελλάδας