

ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ - ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΧΡΙΣΤΙΝΑ Δ. ΚΡΙΚΩΝΗ

Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ, ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΦΩΣΦΟΡΙΤΩΝ ΤΩΝ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΚΑΙ Η ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΤΟΥΣ ΔΙΑΣΤΑΣΗ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ: ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ, ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ – ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2018





ΧΡΙΣΤΙΝΑ Δ. ΚΡΙΚΩΝΗ Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ, ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΦΩΣΦΟΡΙΤΩΝ ΤΩΝ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΚΑΙ Η ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΤΟΥΣ ΔΙΑΣΤΑΣΗ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ» Κλάδος ειδίκευσης «ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ – ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ» Τομέας Ορυκτολογίας – Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας Ημερομηνία προφορικής εξέτασης: 20/04/2018

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Καντηράνης Νικόλαος, Επικ. Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Επιβλέπων Φιλιππίδης Ανέστης, Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Μέλος Παπαδοπούλου Λαμπρινή, Επικ. Καθηγήτρια, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Μέλος



© Χριστίνα Δ. Κρικώνη, Γεωλόγος, 2018 Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ, ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΦΩΣΦΟΡΙΤΩΝ ΤΩΝ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΚΑΙ Η ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΤΟΥΣ ΔΙΑΣΤΑΣΗ – Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

© Christina D. Krikoni, Geologist, 2018 All rights reserved. MINERALOGICAL, MINERAL-CHEMICAL AND GEOCHEMICAL STUDY OF IOANNINA (GREECE) PHOSPHORITES AND THEIR ENVIRONMENTAL ASPECT – *Master Thesis*

Citation:

Κρικώνη Χ.Δ., 2018. – Ορυκτολογική, ορυκτοχημική και γεωχημική μελέτη των φωσφοριτών των Ιωαννίνων και η περιβαλλοντική τους διάσταση. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., 118 σελ.

Krikoni C.D., 2018. – Mineralogical, mineral-chemical and geochemical study of phosphorites of Ioannina (Greece) and their environmental aspect. Master Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 118 pp.

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 σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.



ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝν
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝνii
ΠΡΟΛΟΓΟΣix
ΠΕΡΙΛΗΨΗ
ABSTRACTxiii
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ
2 ΦΩΣΦΟΡΙΤΕΣ
2.1 Ο ΦΩΣΦΟΡΟΣ ΣΤΟΥΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΟΥΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥΣ
2.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΕΜΦΑΝΙΣΕΩΝ
2.3 ΣΥΣΤΑΣΗ ΦΩΣΦΟΡΙΤΩΝ
2.4 ΤΡΟΠΟΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ
2.5 ΟΙ ΦΩΣΦΟΡΙΤΕΣ ΤΗΣ ΙΟΝΙΟΥ ΖΩΝΗΣ
2.6 ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ-ΟΥΡΑΝΙΟ ΚΑΙ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΣΤΟΥΣ ΦΩΣΦΟΡΙΤΕΣ
2.6.1 Ουράνιο στα ιζήματα και το νερό15
2.6.2 Σπάνιες γαίες18
3 ΠΕΡΙΟΧΗ ΕΡΕΥΝΑΣ
3.1 ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ
3.2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ
3.2.1 Ιόνιος ζώνη
3.2.2 Γεωλογία της περιοχής μελέτης25
3.3 ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΚΑΘΕΣΤΩΣ
3.3.1 Υδροφορείς-Λιθοστρωματογραφία και υδραυλικά χαρακτηριστικά
3.3.2 Παρουσία και τύπος πηγών
4 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ
4.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ
4.1.1 Δειγματοληψία πετρώματος31
4.1.2 Δειγματοληψία εδάφους
4.1.3 Δειγματοληψία νερού35

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη
4.2 ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ – ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ
4.3 ΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΛΙΘΟΛΟΓΙΚΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ
4.3.1 Απομάκρυνση ανθρακικών αλάτων
4.3.2 Απομάκρυνση οργανικής ύλης και MnO ₂ 37
4.3.3 Απομάκρυνση οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου
4.3.4 Κλασματοποίηση
4.4 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)40
4.5 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)41
4.6 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ41
4.7 ПОІОТНТА УПОГЕІОУ NEPOY
4.7.1 Χημικές αναλύσεις νερού42
4.7.2 Ισοτοπικές αναλύσεις ουρανίου (U)43
5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ45
5.1 ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ – ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ45
5.2 ΛΙΘΟΛΟΓΙΚΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ47
5.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)51
5.3.1 Ορυκτολογική ανάλυση πετρωμάτων51
5.3.2 Ορυκτολογική ανάλυση εδαφών53
5.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)55
5.5 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ58
5.5.1 Κύρια στοιχεία59
5.5.2 Ιχνοστοιχεία64
5.6 ПОІОТНТА УПОГЕІОУ NEPOY 72
5.6.1 Πιεζομετρικές συνθήκες72
5.6.2 Χημικές αναλύσεις νερού73
5.6.3 Ισοτοπικές αναλύσεις U76
6 ΣҮМПЕРАΣМАТА
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ83
ПАРАРТНМА

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ψηφιακή συλλογή

Δοιθμός	Σελίδα	Λςζώντα				
Αρισμος	28/100					
1.1	2	Εμφανισεις φωσφοριτων και οργανικών ιζημάτων στην περιοχή της Ηπείρου της Ιονίου ζώνης και η περιοχή μελέτης στο κόκκινο διαγραμμισμένο πλαίσιο (τροποποιημένο από Βέκιος και Χιώτης, 1993)				
2.1	7	Σχηματική απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής του απατίτη (Chang et al., 1997).				
2.2	9	Μοντέλο φωσφογένεσης από ανοδικά ρεύματα (Baturin, 1982)				
2.3	11	Η καταβύθιση του φωσφόρου και πως επηρεάζεται από τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες (Drummond, 2015)				
2.4	12	Λιθοστρωματογραφική στήλη της Ιονίου με τις αποθέσεις των φωσφορικών εμφανίσεων (Machairas et al., 1979)				
2.5	16	Διαγράμματα pH-Eh των φάσεων του ουρανίου σε σύστημα U-C-O-H, 25 °C απουσία (αριστερά) και παρουσία (δεξιά) σιδήρου (Brookins., 2012).				
3.1	21	Τοποθεσία περιοχής μελέτης (δορυφορική εικόνα google earth)				
3.2	22	Γεωτεκτονική απεικόνιση Ελληνίδων Ζωνών (Robertson et al., 1991)				
3.3	24	Λιθοστρωματογραφική στήλη Ιονίου Ζώνης (ΙΓΜΕ 1994)				
3.4	26	Γεωλογικός χάρτης της περιοχής μελέτης από Φύλλο Τσεπέλοβο (ΙΓΜ 1976)				
3.5	28	Περατότητα των γεωλογικών σχηματισμών της περιοχής έρευνας και γεωλογική τομή Α-Ά με τις πηγαίες εμφανίσεις (IFME 1976).				
4.1	31	Σημεία δειγματοληψίας και οι γεωλογικοί σχηματισμοί που αντιστοιχούν (ΙΓΜΕ 1976).				
4.2	32	Θέση δειγματοληψίας Ρ1 Ασβεστόλιθος του Παντοκράτορα με φωσφορούχο υλικό σε ιζηματογενείς φλέβες στα κενά και τις διακλάσεις του τεκτονισμένου ασβεστόλιθου.				
4.3	32	Θέση δειγματοληψίας P2 . Ασβεστόλιθος του Παντοκράτορα με φωσφορούχο υλικό πλούσιο σε οργανικά ως υλικό διαποτίσεως/πλήρωσης στα κενά και τις διακλάσεις του τεκτονισμένου ασβεστόλιθου.				
4.4	33	Θέση δειγματοληψίας Ρ3 Ασβεστόλιθος του Παντοκράτορα με φωσφορούχο υλικό πλούσιο σε οργανικά ως υλικό διαποτίσεως/πλήρωσης στα κενά και τις διακλάσεις του τεκτονισμένου ασβεστόλιθου.				
4.5	33	Θέση δειγματοληψίας Ρ4 Ασβεστόλιθος του Παντοκράτορα με φωσφορούχο υλικό πλούσιο σε οργανικά ως υλικό διαποτίσεων/πλήρωσης στα κενά και τις διακλάσεις του τεκτονισμένου ασβεστόλιθου.				
4.6	34	Θέση δειγματοληψίας Ρ5 Σχιστόλιθοι με Ποσειδωνίας.				
5.1-5.6	46	Αντιπροσωπευτικές εικόνες από το πολωτικό μικροσκόπιο του δείγματος Ρ1. Δεξιά με πολωτή (// Ν), αριστερά με πολωτή και αναλυτή (∠ Ν).				
5.7	50	Ταξινόμηση δειγμάτων με κροκάλες >5% (Τ.1.1, Τ2.1, Τ3.1, Τ3.2, Τ4.2 Τ4.2) κατά Folk et al., 1970.				

25	Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη			
Kar	DECAD	ATT	1170	
100	5.8 Ξ Τμήμα Γ	50 εωλογία	Ταξινόμη Ις	ση δειγμάτων με κροκάλες <5% (T5.1, T5.2, T5.3) κατά Folk et al., 1970.
X	5.9 A.I	1.56	6	Τομή Ρ1 στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.
Cal	5.10- 5.13	56	Χαρτογ αποτύπ	ράφηση της έκτασης της τομής του σχήματος 5.9 για την ωση της κατανομής των στοιχείων ασβέστιο, φώσφορος, κάλιο και ουράνιο.
	5.14-5.29	60-61	Διαγρα	άμματα συσχετίσεων Ρ₂Ο₅ (αριστερά), CaO (δεξιά) με τα εξεταζόμενα κύρια οξείδια.
	5.30	62	Οξείδια ι	κύριων στοιχείων κανονικοποιημένα ως προς τον ανώτερο φλοιό
	5.31	63	Οξείδια κι	ύριων στοιχείων κανονικοποιημένα ως προς τα φωσφορικά πετρώματα
	5.32	63	Οξεί	δια κύριων στοιχείων κανονικοποιημένα ως προς τους σχιστοπηλούς
	5.33	64	Οξείδια	κύριων στοιχείων κανονικοποιημένα ως προς τα ιζήματα βαθιάς θάλασσας
	5.34	66	Ιχνοστοιχ	εία κανονικοποιημένα ως προς τα φωσφορικά πετρώματα
	5.35	67	Συσχέτι	ιση φωσφόρου – ουρανίου στα εξεταζόμενα φωσφορικά πετρώματα
	5.36	68	Ιχνοσ	τοιχεία κανονικοποιημένα ως προς τον ανώτερο φλοιό
	5.37	70	Ιχνοσ	τοιχεία κανονικοποιημένα ως προς τους σχιστοπηλούς
	5.38	71	Ιχνοστοιχε	ία κανονικοποιημένα ως προς τα ιζήματα βαθιάς θάλασσας
	5.39	72	Πιεζομ	ετρικός χάρτης που συντάχτηκε για την περιοχή μελέτης
	5.40	75	Ταξινόμη	ιση των δειγμάτων ΚΡ1-ΚΡ4 στα διαγράμματα Piper (Piper, 1944) (αριστερά) και Durov (Durov, 1948) (δεξιά).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

A.	1.0	6
Αριθμός	Σελίδα	Λεζάντα
2.1	6	Αντικαταστάσεις στην κυψελίδα του απατίτη (Nathan, 1984)
4.1	40	Κοκκομετρικά μεγέθη και χρόνοι απόληψής τους (Τσιραμπίδης 2008).
5.1	47	Κοκκομετρική κατανομή (% κ.β.) των κλασμάτων των εδαφικών δειγμάτων.
5.2	48	Ποσοστιαία αναλογία (% κ.β.) των συγκολλητικών ουσιών.
5.3	51	Λιθολογική ταξινόμηση των εξεταζόμενων δειγμάτων κατά Folk et al. 1970.
5.4	52	Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των εξεταζόμενων δειγμάτων πετρωμάτων
5.5	54	Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των εξεταζόμενων εδαφικών δειγμάτων κατά κλάσμα άμμου, ιλύος και αργίλου.
5.6	58	Μέση σύσταση (n = 62) εξεταζόμενων απατιτών (% κ.β.) και υπολογισμός του αντιπροσωπευτικού χημικού τύπου που υπολογίστηκε
5.7	59	Χημική ανάλυση (% κβ.) οξειδίων κύριων στοιχείων των δειγμάτων πετρωμάτων
5.8	65	Περιεκτικότητα (ppm) σε ιχνοστοιχεία των δειγμάτων πετρωμάτων
5.9	74	Χημικές αναλύσεις κατιόντων, ανιόντων και ιχνοστοιχείων των δειγμάτων νερού
5.10	76	Ισοτοπικές αναλύσεις U και λόγοι ισοτόπων



Η Ιόνια ζώνη αποτέλεσε πλατφόρμα συνεχούς ιζηματογένεσης από το Τριαδικό μέχρι και την ανάδυση της ζώνης το Μειόκαινο με την απόθεση του φλύσχη. Οι παλαιογεωγραφικές συνθήκες κατά καιρούς ευνόησαν την απόθεση ιζημάτων πλούσια σε οργανική ύλη, ραδιολαριτών και φωσφοριτών κεντρίζοντας το ενδιαφέρον για υδρογονάνθρακες και φωσφορικά ιζήματα στην ευρύτερη περιοχή της Δυτικής Ελλάδας με πλήθος μελετών, δημοσιευμένων ή μη από το ΙΓΜΕ και άλλους ερευνητές που περιέχουν παλαιοτεκτονικά, παλαιοστρωματογραφικά και γεωχημικά δεδομένα. Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία ασχολήθηκε με τους Ιουρασικούς φωσφορίτες στα ανώτερα στρώματα του σχηματισμού του Παντοκράτορα που απαντώνται στην περιοχή των Ιωαννίνων και την περιβαλλοντική τους διάσταση. Ο λόγος εκπόνησής της είναι να προσθέσει στοιχεία για τα ορυκτολογικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά του σχηματισμού, η μελέτη της χωρικής διασποράς μέσω της διάβρωσης μεταφοράς και απόθεσης σε κατώτερα σημεία των συστατικών του, καθώς και η πιθανή αλληλεπίδραση μεταξύ πετρώματος και νερού. Για το λόγο αυτό λήφθηκαν και αναλύθηκαν δείγματα φωσφοριτών για την κατανόηση της σύστασης του σχηματισμού, δείγματα ιζημάτων από σύγχρονα κορήματα για τη μελέτη της διασποράς του κλαστικού υλικού, καθώς και δείγματα νερού από εν λειτουργία γεωτρήσεις στο χώρο μελέτης για την αξιολόγηση της αλληλεπίδρασης και συμπεριφοράς των συστατικών του κλαστικού υλικού με τη ρευστή φάση.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

εωλογίας

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Για την ολοκλήρωση της διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Ν. Καντηράνη για την ανάθεση και επίβλεψη της εργασίας, τις πολύτιμες συμβουλές, την εμπιστοσύνη και συμπαράσταση, καθώς και τη διακριτική του καθοδήγηση. Επίσης, ευχαριστώ θερμά τον κ. Α. Φιλιππίδη Καθηγητή του τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. και την Επίκουρη Καθηγήτρια κ. Λ. Παπαδοπούλου του τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. για το ενδιαφέρον που έδειξαν κατά την εκπόνηση της διατριβής ειδίκευσης και τις πολύτιμες συμβουλές τους σε θέματα που άπτονται του αντικειμένου τους.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Στ. Οικονομίδη, ΕΤΕΠ του Τμήματος Γεωλογίας για τη σημαντική βοήθεια που μου προσέφερε στο εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας και Μικροανάλυσης του ΑΠΘ.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τον μεταδιδάκτορα του

τμήματος Γεωλογίας Ν. Καζάκη για τις πολύτιμες και εποικοδομητικές συμβουλές στο αντικείμενο της υδρογεωλογίας. Επίσης ευχαριστώ θερμά τον διευθυντή του εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας του τμήματος Χημικών Μηχανικών του ΑΠΘ Αν. Καθηγητή κ. Μ. Μήτρακα καθώς και τις κυρίες Μ. Καπράρα και Κ. Καλαϊτζίδου για την εκπόνηση των χημικών αναλύσεων νερού. Επίσης πολλές ευχαριστίες στον κ. Ιωάννη Πασχαλίδη και στην κ. Κατερίνα Φιλίππου του εργαστηρίου Χημείας Τροφίμων και Περιβάλλοντος του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου για τις ισοτοπικές αναλύσεις.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Θερμές ευχαριστίες συγκεκριμένα στους φίλους και συναδέλφους Α. Λιβά για την άριστη συνεργασία και βοήθεια κατά τη διάρκεια του εργαστηριακού σκέλους της συγκεκριμένης εργασίας, τους Ε. Γαβριηλίδου, Μ. Μπάννενμπεργκ και Ι. Καραμήτρο για την σημαντική υποστήριξή τους, καθώς και όλους όσους με βοήθησαν, ο καθένας με τον τρόπο του, στην εκπόνηση της εργασίας αυτής.

Τη διατριβή ειδίκευσης αυτή αφιερώνω στους γονείς μου Δημήτρη και Άννα και στα αδέρφια μου Λυδία και Άγγελο για την αδιάκοπη συμπαράσταση και αμέριστη βοήθειά τους για την πραγματοποίηση των στόχων μου.

Θεσσαλονίκη, Απρίλιος 2018 Χ. Κρικώνη Η μελέτη της γεωχημείας των Ιουρασικών φωσφοριτών της Ιονίου ζώνης (περιοχή Ιωαννίνων) και ο βαθμός αλληλεπίδρασής τους με τον υπόγειο υδροφόρο, έγινε με τη συλλογή και ανάλυση δειγμάτων πετρωμάτων, εδαφικών ιζημάτων και υπόγειου νερού.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

εωλογίας

Λεπτές-στιλπνές τομές των πετρωμάτων μελετήθηκαν στο πολωτικό μικροσκόπιο και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με μικροαναλυτή EDS. Η ορυκτολογική σύσταση των πετρωμάτων προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD). Οι χημικές αναλύσεις (κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων) των πετρωμάτων εκτελέστηκαν με τις μεθόδους FUS-ICP, ICP-MS και INAA. Ο φωσφορούχος σχηματισμός αποτελείται κυρίως από μια μικροκρυσταλλική ιλύ ή αλλιώς κολλοφανές που καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος του σχηματισμού, ασβεστιτικά μικριτικά φλεβίδια και μεταγενέστερες σπαριτικές φλέβες, διάσπαρτους βιοκλάστες και γωνιώδη τεμάχη του περιβάλλοντος βιομικρίτη καθώς και σιδηροξείδια τόσο διάσπαρτα τόσο και στις σπαριτικές φλέβες. Η κύρια ορυκτολογική του φάση είναι η απατιτική (24-72 % κ.β.), ένας τυπικός μικροκρυσταλλικός φρανκολίτης, ενώ στον περιβάλλοντα ασβεστόλιθο η κύρια φάση είναι ο ασβεστίτης και ο φρανκολίτης σχεδόν απουσιάζει. Γενικά είναι πτωχός σε P_2O_5 και χαρακτηρίζεται ως φωσφορούχος παρά ως φωσφορικός σχηματισμός. Επίσης είναι φτωχός σε ιχνοστοιχεία και σπάνιες γαίες, ενώ είναι εμπλουτισμένος σε ουράνιο (έως 462 ppm) στις υψηλότερες τιμές για τα παγκόσμια δεδομένα, το οποίο συνδέεται τόσο με τον απατίτη, όσο και τα οργανικά υλικά. Το ουράνιο παρουσιάζει διάχυτη κατανομή χωρίς τάσεις συγκέντρωσης.

Στα εδαφικά ιζήματα διαχωρίστηκαν οι κροκάλες και υπολογίστηκε το ποσοστό συμμετοχής των συγκολλητικών ουσιών και των κλασμάτων άμμου, ιλύος και αργίλου με τις χημικές κατεργασίες κατά Jackson. Το ορυκτολογικό περιεχόμενο των κλασμάτων μετρήθηκε με την μέθοδο XRD, για την αποτύπωση της διασποράς του διαβρωμένου φωσφορικού σχηματισμού. Κύριες ορυκτολογικές φάσεις είναι ο χαλαζίας, ο ασβεστίτης, ο απατίτης, αργιλικά ορυκτά και άμορφα υλικά. Τα συγκολλητικά είναι κυρίως ανθρακικής και οργανικής σύστασης με πολύ χαμηλής περιεκτικότητας οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου. Τα ιζήματα διακρίνονται σε κροκαλοπηλοαμμώδη, πηλοαμμοκροκαλώδη στους πορώδεις σχηματισμούς με μικρή παρουσία απατίτη και σε αμμοπηλώδη με υψηλή παρουσία απατίτη που τείνει να συγκεντρώνεται στα λεπτομερέστερα κλάσματα των ιζημάτων. Στα δείγματα υπόγειου νερού μετρήθηκαν οι φυσικοχημικές παράμετροι, η παρουσία ιχνοστοιχείων, ουρανίου και των ισοτόπων του. Ο τύπος του νερού χαρακτηρίζεται ως ασβεστούχος – οξυανθρακικός, άριστης ποιότητας χωρίς υπερβάσεις των ορίων ποσιμότητας για κατιόντα—ιχνοστοιχεία. Το ουράνιο έχει χαμηλή συμμετοχή στα νερά, κάτω του ορίου ποσιμότητας που ορίζει ο WHO, παρά την υψηλή του συγκέντρωση στο φωσφορούχο πέτρωμα. Η μικρή παρουσία του U αποδίδεται στη μικρή εξάπλωση του σχηματισμού στην λεκάνη μελέτης και την μικρή αλληλεπίδραση του νερού με αυτόν που φαίνεται από τους λόγους ισοτόπων (²³⁴U/²³⁸U). Επίσης, λόγω της θέσης του στοιχείου στο πλέγμα του φρανκολίτη και στα οργανικά και σε συνδυασμό με τις ουδέτερες και ελαφρώς αλκαλικές συνθήκες του νερού το στοιχείο διατηρείται δεσμευμένο και αδιάλυτο. Επομένως, η αλληλεπίδραση της υγρής φάσης με τους σχηματισμούς αυτούς είναι σχετικά περιορισμένη και κατ' επέκταση δεν παρατηρείται ρύπανση από αυτούς.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

MINERALOGICAL, MINERAL-CHEMICAL AND GEOCHEMICAL STUDY OF IOANNINA (GREECE) PHOSPHORITES AND THEIR ENVIRONMENTAL ASPECT

Christina D. Krikoni

The geochemistry of the Jurrassic phosphorites in the Ionian zone (Ioannina area) and their degree of interaction with the underground aquifer, was studied by collecting and analyzing rock, soil sediments and groundwater samples.

Ρηφιακή συλλογή

εωλογίας

Polished-thin sections of the rocks were studied with the use of polarizing microscope and Scanning Electron Microscope with EDS microanalyzer (SEM-EDS). The mineralogical composition of the rocks was determined by the X–Ray Diffraction (XRD) method. The chemical analyzes (major and trace elements) of the rocks were performed using the FUS-ICP, ICP-MS and INAA methods. The phosphorus formation consists mainly of fine micritelike brownish collophane calcite fine-grained and coarse-grained veins, iron oxides, scattered bioclasts and angular pieces of the host limestone. The main mineral phase in the phosphate rock is apatite (24-72 wt%), a typical microcrystalline francolite and in the host limestone is calcite while francolite is almost absent. The phosphate rock is generally poor in P_2O_5 and can be described as phosphatized limestone. It is also poor in trace elements and rare earths, while it is enriched in uranium (up to 462 ppm), one of the highest content in phosphate rocks worldwide. The U is scattered throughout the formation and is associated with both apatite and organic materials.

In the soil sediments, pebbles were separated and the participation percentage of cement materials and the sand, silt and clay fractions were calculated with the Jackson chemical treatments. The mineral content of the fractions was measured by the XRD method, in order to establish the dispersion of the eroded phosphate formation. The main mineral phases are quartz, calcite, apatite, micas and amorphous materials. The cement is mostly of calcareous and of organic composition and the content of oxides and hydroxides of Fe and Mn is very low. The sediments are distinguished, in coarse grained in the porous formations with low apatite presence, and in fine grained in which apatite tend to be concentrated.

The groundwater samples were measured for the physicochemical parameters, the presence of trace elements, uranium and its isotopes. The type of water is characterized as

calcium-oxycarbonate, of excellent quality without exceeding the permissible limits of potable water for cations-trace elements and has a good regenerability. Uranium has low participation in the groundwater despite its high enrichment in the phosphate formation. This is justified by the small spread area of the formation, the small water-rock interaction according to isotopic ratios (²³⁴U/²³⁸U) as well as by the neutral and slightly alkaline pH conditions which retain the element binded and insoluble. Hence, due to those conditions no pollution is observed.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η Ιόνια ζώνη εκτείνεται κατά μήκος της Δυτικής Ελλάδας με μία κατεύθυνση ΒΔ-ΝΑ. Αποτελείται κυρίως από ιζηματογενή πετρώματα, ενώ δέχτηκε τεκτονική παραμόρφωση κατά την αλπική ορογένεση σχηματίζοντας μεγαπτυχές και δημιουργώντας έντονο τοπογραφικό ανάγλυφο. Παλαιογεωγραφικά αποτέλεσε πλατφόρμα συνεχούς ιζηματογένεσης από το Τριαδικό μέχρι και την ανάδυση της ζώνης στα τελικά στάδια της ορογένεσης με την απόθεση του φλύσχη. Μελέτες στην Ιόνιο ζώνη, τόσο από τον Renz (1957), όσο και τους γεωλόγους των IGRS-IFP (1966) και της BP (1971), αλλά και τον Karakitsios (1990) περιγράφουν την παλαιογεωγραφική ανάπτυξη της ζώνης και τα βάθη της ιζηματογένεσης σε λεκάνες και υποθαλάσσιες ράχες. Οι συνθήκες αυτές κατά καιρούς ευνόησαν την απόθεση ιζημάτων πλούσια σε οργανική ύλη, ραδιολαρίτες και φωσφορίτες κεντρίζοντας το ενδιαφέρον για υδρογονάνθρακες και φωσφορικά πετρώματα στην ευρύτερη περιοχή της ζώνης. Οι φωσφορικές εμφανίσεις της Ιονίου διακρίνονται στις Ιουρασικές και Κρητιδικές, ενώ σε διάφορες εργασίες των Βέκιος (1979), Machairas et al. (1979), Papastavrou (1989), Perdikatsis (1991), Βέκιος και Χιώτης (1993) και Tzifas et al. (2014) περιγράφεται η γεωχημεία τους, καθώς και οι συνθήκες και τα περιβάλλοντα σχηματισμού τους. Αντικείμενο μελέτης στην εργασία αυτή αποτέλεσε η εμφάνιση των Ιουρασικών φωσφοριτών στην περιοχή του ορεινού όγκου του Μιτσικελίου. Πρόκειται για σχηματισμό ιζηματογενούς προέλευσης υπό τη μορφή πλήρωσης ρωγμών και κενών του ασβεστόλιθου του Παντοκράτορα ή σε μορφή πλακών. Είναι πλούσιος σε οργανικό υλικό και υψηλής περιεκτικότητας σε ουράνιο, αλλά μικρής έκτασης και πάχους.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

γίας

1

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία και εργαστηριακή μελέτη πετρωμάτων, εδαφικών ιζημάτων και νερών από την περιοχή έρευνας που φαίνεται στο Σχ. 1.1. Σκοπός είναι η μελέτη της μορφολογίας, του ορυκτολογικού και γεωχημικού περιεχομένου του φωσφορικού σχηματισμού, η μελέτη της κοκκομετρίας των εδαφικών δειγμάτων και η κύρια ορυκτολογική σύσταση των κλασμάτων τους για τον έλεγχο της διασποράς του κλαστικού υλικού, καθώς και η μελέτη των συστατικών των νερών, υπόγειων και επιφανειακών της συγκεκριμένης λεκάνης. Επιπρόσθετα, η αλληλεπίδραση των φωσφοριτών με το υπόγειο νερό στην περιοχή έρευνας ερευνήθηκε για την κατανόηση της αλληλεπίδρασης μεταξύ της υγρής και στερεής φάσης.



Σχήμα 1.1. Εμφανίσεις φωσφοριτών και οργανικών ιζημάτων στην περιοχή της Ηπείρου της Ιονίου ζώνης και η περιοχή μελέτης στο κόκκινο διαγραμμισμένο πλαίσιο (Βέκιος και Χιώτης, 1993)

2.1 Ο ΦΩΣΦΟΡΟΣ ΣΤΟΥΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΟΥΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥΣ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

ΦΩΣΦΟΡΙΤΕΣ

2

Ο φώσφορος είναι το χημικό στοιχείο P με ατομικό αριθμό 15, το ενδέκατο σε αφθονία στον φλοιό της γης. Αποτελεί το 1,1% του ανθρώπινου σώματος και συμμετέχει στο σχηματισμό του DNA και RNA και στις μεταβολικές διεργασίες των οργανισμών. Στη φύση ο φώσφορος είναι αρκετά δραστικός και δεν παραμένει ελεύθερος ως στοιχείο, αλλά σχηματίζει οργανικές και ανόργανες ενώσεις. Η μεταφορά του στις θάλασσες πραγματοποιείται μέσω της βροχής και του ανέμου, των ποταμών και υπόγειων υδροφορέων, την ηφαιστειότητα, αλλά και την κοσμική ύλη (Baturin, 1982). Η συμμετοχή του στον βιολογικό κύκλο τον καθιστά απαραίτητο χημικό στοιχείο για την δημιουργία και διατήρηση της ζωής, ενώ ο κύκλος του φωσφόρου συνδέεται άμεσα με τον κύκλο του άνθρακα ρυθμίζοντας διαδικασίες όπως το κλίμα, περιβαλλοντικές και οικολογικές αλλαγές.

Φωσφορίτες και φωσφορούχα πετρώματα ονομάζονται τα ιζηματογενή πετρώματα βιογενούς ή χημικής προέλευσης που είναι πλούσια σε φωσφορικά ορυκτά, κυρίως τον απατίτη (φθοροαπατίτης, χλωροαπατίτης, υδροξυαπατίτης). Αποτελούν κυρίως θαλάσσιους ιζηματογενείς σχηματισμούς με τον φώσφορο να βρίσκεται είτε στους κονδύλους, κλάστες και σκελετικά θραύσματα νεκρών θαλάσσιων οργανισμών, είτε ως φωσφορική ιλύς.

Διαχωρίζονται μεταξύ τους σύμφωνα με το περιεχόμενο ποσοστό τους σε P_2O_5 το οποίο μπορεί να ποικίλει σημαντικά. Οι φωσφορίτες περιέχουν περισσότερο από 15-20% κ.β. P_2O_5 . Σχηματισμοί εμπλουτισμένοι μεν σε P_2O_5 αλλά με λιγότερο από 15% κ.β., αναφέρονται ως φωσφορούχοι (π.χ. φωσφορούχος σχίστης ή φωσφορούχος ασβεστόλιθος). Η μέση περιεκτικότητα του P_2O_5 στους σχιστοπηλούς είναι 0,11-0,17% κ.β. P_2O_5 και στους ασβεστολίθους 0,03-0,7% κ.β. P_2O_5 (Boggs, 2009), ενώ στους φωσφορίτες 31,62% κ.β. P_2O_5 (Li and Schoonmaker 2003).

Οι φωσφορίτες παρουσιάζουν παγκόσμια εξάπλωση και χρονολογούνται από το Προκάμβριο μέχρι και το Ολόκαινο. Αποτελούν βιομηχανικό πέτρωμα και η σημαντικότητά τους εντοπίζεται στο οικονομικό τους ενδιαφέρον, καθώς είναι η μόνη φυσική πηγή φωσφόρου και προορίζεται κυρίως για την παραγωγή φωσφορικών λιπασμάτων. Τα σημαντικότερα κοιτάσματα φωσφοριτών στον κόσμο βρίσκονται στην Κίνα, τις ΗΠΑ, το Μαρόκο και τη Ρωσία, είναι αποκλειστικά ιζηματογενούς προέλευσης και χρονολογούνται από το Κάμβριο μέχρι το Πλειόκαινο (Bartels and Gurr, 1994).

2.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΕΜΦΑΝΙΣΕΩΝ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Συγκεκριμένο σύστημα ονοματολογίας και ταξινόμησης δεν έχει ορισθεί για τα ιζηματογενή φωσφορικά πετρώματα λόγω των διαφορών που εμφανίζουν στον τρόπο σχηματισμού, τη δομή, την ορυκτολογική σύσταση και την ποιότητά τους. Η πιο συνηθισμένη ταξινόμηση γίνεται βάσει του τρόπου σχηματισμού, τα χαρακτηριστικά στρωμάτωσης και τον τύπο φωσφορικού υλικού που περιέχεται στον εκάστοτε σχηματισμό. Διακρίνονται σε πρωτογενείς σχηματισμούς και δευτερογενείς από την ανακατεργασία και το σταδιακό εμπλουτισμό σε P₂O₅ πρωτογενών σχηματισμών (Boogs, 2009) :

Πρωτογενείς σχηματισμοί

Οι στρωματόμορφοι φωσφορίτες αποτελούν την κυριότερη κατηγορία πρωτογενών σχηματισμών. Χαρακτηριστικό τους γνώρισμα αποτελεί η μεγάλη έκταση που μπορεί να έχουν στον χώρο, καθώς και η συχνή εναλλαγή τους με κερατόλιθους, ανθρακικά πετρώματα και πηλούς πλούσιους σε οργανικό υλικό. Οι περιεκτικότητες σε P₂O₅ των φωσφοριτικών στρωμάτων μπορεί να ποικίλουν με το βάθος και το πάχος τους. Ο φώσφορος περιέχεται στα κλαστικά μέρη (ωοειδή, πελοειδή, πισοειδή), αλλά και στο συγκολλητικό υλικό. Ο σχηματισμός τους αποδίδεται σε περιβάλλον υφαλοκρηπίδας με την λειτουργία των ανοδικών ρευμάτων (όπως περιγράφεται στην ενότητα 3.4). Οι φωσφορίτες της Ιονίου ζώνης στην Ελλάδα αποδίδονται στον ίδιο τρόπο σχηματισμού, καταλαμβάνουν έκταση αρκετών χιλιομέτρων και παρουσιάζουν παράλληλη ιζηματογένεση φωσφοριτών και ανθρακικών πετρωμάτων, ραδιολαριτών και μαύρων σχιστών πλούσιων σε οργανικά (Βέκιος και Χιώτης, 1993).

Ειδική κατηγορία των στρωματόμορφων φωσφοριτών που μπορεί να δεχθούν περαιτέρω εμπλουτισμό σε φώσφορο μέσω διαγενετικών διαδικασιών αποτελούν οι βιοκλαστικοί φωσφορίτες. Είναι πρωτογενείς σχηματισμοί που χαρακτηρίζονται από την παρουσία πολλών θραυσμάτων σπονδυλωτών (περιττώματα, τεμάχη οστών και δοντιών), αλλά και ασπονδύλων (δίθυρα).

Οι κονδυλώδεις φωσφορίτες εμπεριέχουν κονδύλους σφαιρικούς έως ακανόνιστου

σχήματος και με μέγεθος που ποικίλει. Πρόκειται κυρίως για νεότερες εμφανίσεις με ηλικία από το Νεογενές μέχρι σήμερα που σχηματίζονται σε παλιρροϊκές ζώνες.

Μικρότερης εμπορικής σημασίας αποτελούν οι αποθέσεις guano, κυρίως στα νησιά του δυτικού Ειρηνικού. Οι σχηματισμοί αυτοί προκύπτουν από περιττώματα πουλιών ή νυχτερίδων σε απομονωμένα νησιά. Πρόκειται για οργανικό υλικό αποτελούμενο από ουρικό οξύ, ασβέστιο, φωσφορικά και κάλιο. Τα περιττώματα αυτά αντιδρούν με τα ανθρακικά πετρώματα δίνοντας φωσφορικές ενώσεις.

Δευτερογενείς σχηματισμοί

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Προκύπτουν δευτερογενώς από την επανεπεξεργασία προϋπάρχοντων πρωτογενών εμφανίσεων φωσφορικών πετρωμάτων, κυρίως από τη δράση των κυμάτων ή των ρεμάτων/ποταμών, εμπλουτίζοντας σταδιακά το πέτρωμα σε κλαστικό υλικό πλούσιο σε P₂O₅.

2.3 ΣΥΣΤΑΣΗ ΦΩΣΦΟΡΙΤΩΝ

Τα ορυκτά συστατικά που συμμετέχουν στους φωσφορίτες είναι κυρίως απατίτης και ακολουθούν ασβεστίτης και δολομίτης, χαλαζίας, αυθιγενής οπάλιος-CT χαλκηδόνιος, αργιλικά ορυκτά και ζεόλιθοι, καθώς επίσης και οργανική ύλη που αποτελεί χαρακτηριστικό συστατικό τους. Η παρουσία υδρογονανθράκων και βιτουμενίων είναι συνηθισμένη στους φωσφορούχους σχηματισμούς και επιβεβαιώνεται μακροσκοπικά από τη χαρακτηριστική οσμή που εκλύουν κατά τη θραύση τους. Η χημική σύσταση των φωσφοριτών εκφρασμένη σε ποσοστά οξειδίων κύριων στοιχείων αποτελείται κυρίως από P₂O₅, SiO₂ και CaO, καθώς και Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, Na₂O και K₂O σε μικρότερες ποσότητες. Τα ιχνοστοιχεία Ag, Cd, Cr, Mo, Ni, Se, Sr, U, V, Yu, Zn εμφανίζονται σε διάφορες φωσφορικές εμφανίσεις και κοιτάσματα και συνδέονται με την απατιτική ομάδα και την οργανική ύλη που τα συνοδεύει (Tzifas et al., 2014).

Ο απατίτης Ca₅(F,Cl,OH)(PO₄)₃ και οι διάφορες ποικιλίες του αποτελούν την κύρια μορφή φωσφόρου στα φωσφορικά κοιτάσματα. Το όνομα του ορυκτού προέρχεται από τη λέξη απατώ διότι συχνά μακροσκοπικά συγχέονταν με άλλα ορυκτά. Έχει σκληρότητα 5 στην κλίμακα του Mohs και το χρώμα του κυμαίνεται από άχρωμο, καστανό, κυανό έως ιώδες. Υπάρχουν πάνω από 300 γνωστά φωσφορικά ορυκτά με τις πιο κοινές εμφανίσεις να είναι ο φθοροαπατίτης [Ca₅(PO₄)₃F], ο χλωροαπατίτης [Ca₅(PO₄)₃Cl], ο υδροξυλαπατίτης [Ca₅(PO₄)₃OH], καθώς και ο ανθρακικός απατίτης [Ca₅[(PO₄)_{3-χ}(CO₃)_x](F,OH,Cl)] (Chang et al., 1997). Πρόκειται για ομάδα ορυκτών που συναντάται τόσο στα ιζηματογενή πετρώματα με τη μορφή του χλωροαπατίτη και του ανθρακικού φθοροαπατίτη, όσο και στα πυριγενή πετρώματα με τη μορφή κυρίως του φθοροαπατίτη (Bartels and Gurr, 1994).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το όνομα φρανκολίτης [Ca₅(PO₄,CO₃,OH)₃F] δόθηκε στην φωσφορική φάση που προκύπτει από αντικατάσταση της φωσφορικής ρίζας (PO₄³⁻) από την ανθρακική (CO₃²) η οποία σύμφωνα με τους McClellan and Kauwenbergh (1990) μπορεί να φτάσει έως και ~25% με παράλληλη είσοδο του F⁻ του O²⁻. Η αντικατάσταση αυτή διαταράσσει την κυψελίδα μειώνοντας τη τετραεδρική θέση. Η περίσσεια φορτίου που προκύπτει μπορεί να εξισορροπηθεί και από αντικαταστάσεις του Ca²⁺ από το Na⁺ (McClellan and Lehr, 1969) ή και άλλων μονοσθενών κατιόντων. Ο φρανκολίτης περιέχει ικανοποιητική περιεκτικότητα (1%) F στο πλέγμα του.

Οι ποικίλες απατιτικές φάσεις που εμφανίζονται στη φύση προκύπτουν από τις διάφορες αντικαταστάσεις που μπορεί να παρατηρηθούν στην κυψελίδα του απατίτη. Οι κρυσταλλοχημικές ιδιότητες του ορυκτού αυτού επιτρέπει να συμβούν ισομορφικές αντικαταστάσεις τόσο στις κατιοντικές, όσο και τις ανιοντικές θέσεις (Πίν. 2.1.).

Ca ²⁺	Na ⁺ , K ⁺ , Ag ⁺ Mn ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe ²⁺ , Sr ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Ba ²⁺ Sc ³⁺ , Y ³⁺ , R.E.E. ³⁺ (σπάνιες γαίες), Bi ³⁺ Th ⁴⁺ , U ⁴⁺
PO4 ³⁻	CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ AsO ₄ ³⁻ , VO ₄ ³⁻ , CO ₃ , F ³⁻ , CO ₃ , OH ³⁻ SiO ₄ ⁴⁻
F	OH ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ O ²⁻

Πίνακας 2.1. Αντικαταστάσεις στην κυψελίδα του απατίτη (Nathan, 1984)

Στην κυψελίδα του απατίτη το Ca μπορεί να καταλαμβάνει δύο θέσεις και να σχηματίζει πολύεδρα με το O, το Ca(1)O₉ και το Ca(2)O₅X(O). Το PO₄³⁻ σχηματίζει τετράεδρα

που συνδέονται με τα παραπάνω πολύγωνα σχηματίζοντας εξαγωνικό πλέγμα. Στην ανιονική θέση X τα ανιόντα F, Cl, OH τοποθετούνται στην τομή των εξαγωνικών δομών (Σχ. 2.1.).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τα πολύεδρα που επηρεάζονται περισσότερο από τις αντικαταστάσεις είναι τα Ca(2) που συνδέονται με την ανιοντική και πιο ευμετάβλητη θέση. Γενικά τα μεγαλύτερα κατιόντα προτιμούν τη θέση Ca(2), ενώ αυτά με μικρότερη ιοντική ακτίνα τη θέση Ca(1). Ο Fe²⁺ προτιμά τη θέση Ca(2) σε αντίθεση με το μικρότερο Mn²⁺ που προτιμά τη θέση Ca(1) παρόλη τη γεωχημική τους συγγένεια. Το Sr²⁺ που είναι μεγαλύτερο κατιόν από το Ca²⁺ επίσης προτιμά την Ca(2) θέση. Γενικά, οι αντικαταστάσεις των στοιχείων μπορεί να προκαλέσουν αλλαγές στις διαστάσεις και κατ' επέκταση στο σύστημα κρυστάλλωσης.



Σχήμα 2.1. Σχηματική απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής του απατίτη (Chang et al., 1997).

2.4 ΤΡΟΠΟΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ

Ο φώσφορος βρίσκεται διαλυτός στα νερά σε δυο μορφές, την οργανική και την ανόργανη. Η σχετική αφθονία των δύο μορφών ποικίλει ανάλογα τη γεωγραφική θέση, την εποχή, τις κλιματολογικές και φυσικοχημικές συνθήκες αλλά και το βάθος της εκάστοτε λεκάνης. Γενικά, στο θαλασσινό νερό ο οργανικός φώσφορος κυριαρχεί σε μικρά βάθη, ενώ

ο ανόργανος σε βάθη μεγαλύτερα των 50-100 μέτρων (Baturin, 1982). Ωστόσο, ο φώσφορος στο θαλασσινό νερό βρίσκεται σε ίχνη, με τη μέση συγκέντρωση του διαλυμένου ανόργανου φωσφόρου να είναι μόλις 72 ppb (Baturin, 1982). Η είσοδος του φωσφόρου στις θάλασσες γίνεται διαμέσου των ποταμών, στα οποία ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε φώσφορο είναι αδύνατος λόγω των συνεχών μεταβολών από τον ανθρώπινο παράγοντα ή δευτερευόντως από αιολική μεταφορά σωματιδίων πλούσιων σε φώσφορο (Benitez-Nelson, 2000). Γενικά, ο φώσφορος θα βρίσκεται είτε σε κλαστικά υλικά και δεν θα είναι πολύ κινητικός, είτε προσροφημένος στην οργανική ύλη, σε αργιλικά ορυκτά και σιδηροξείδια οπότε θα είναι ιδιαίτερα κινητικός σε αναγωγικά περιβάλλοντα. Η απομάκρυνση του φωσφόρου από την υδάτινη στήλη και η κατάληξή του στους φωσφορικούς σχηματισμούς γίνεται με διάφορους μηχανισμούς τόσο βιολογικούς, όσο και ανόργανους.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Απόθεση φωσφορικού υλικού πραγματοποιείται σήμερα στους ωκεανούς, κυρίως κοντά στις ακτές και σε μικρό βάθος, όχι μεγαλύτερο των 400 μέτρων. Η παρουσία των παλαιότερων αποθέσεων φωσφοριτών στα γεωγραφικά πλάτη μεταξύ 0-40° υποδεικνύει ότι η δημιουργία των αποθέσεων αυτών ευνοείται σε αυτά τα πλάτη (Boggs, 2009). Σε αυτά τα πλάτη πρέπει να αποτέθηκαν παλαιογεωγραφικά οι εκάστοτε φωσφορούχοι σχηματισμοί. Ωστόσο η πλήρης διαδικασία της φωσφογένεσης στους ωκεανούς δεν έχει αποσαφηνιστεί επιστημονικά με αρκετά σημεία να παραμένουν άγνωστα. Οι επιστημονικές απόψεις διίστανται μεταξύ της δημιουργίας απατιτικών φάσεων με απευθείας μετασωματική αντικατάσταση των ανθρακικών από φωσφορικές ρίζες σε ανθρακικά ορυκτά και συμβαίνει σε βαθύτερα σημεία στους πόρους ενός ιζήματος, είτε στην επιφάνεια του πυθμένα με την επενέργεια του θαλασσινού νερού (Boggs, 2009).

Η συγκριτική μελέτη παλαιότερων και σύγχρονων εμφανίσεων φωσφορικών πετρωμάτων οδήγησε στον προσδιορισμό των κυριότερων παραγόντων που ελέγχουν τις διαδικασίες της φωσφογένεσης. Η γενική ιδέα που επικρατεί είναι το μοντέλο των ανοδικών ρευμάτων (upwelling) (Σχ. 2.2). Πρόκειται ουσιαστικά για την μετακίνηση ψυχρού θαλάσσιου νερού πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά από μεγάλα βάθη προς πιο αβαθείς περιοχές (προς την ευφωτική ζώνη) σε διάρκεια μεγάλων περιόδων κίνησης του θαλάσσιου νερού (Benitez-Nelson, 2000). Η κίνηση των ρευμάτων προκαλεί αλλαγή στις φυσικοχημικές συνθήκες και εντατικοποίηση των βιολογικών δράσεων, προκαλώντας τον συνεχή εμπλουτισμό του σε οργανική ύλη, υπερκορεσμό σε φώσφορο και ευνοϊκές συνθήκες για

την φωσφογένεση (αύξηση του pH, ελάττωση της πίεσης, αύξηση της θερμοκρασίας, μεταβολή της περιεκτικότητας σε O₂ και CO₂, κ.ά.). Η παρουσία των απολιθωμάτων σε πολλές φωσφορικές εμφανίσεις αποδεικνύει την θαλάσσια προέλευσή τους, ενώ το σκούρο χρώμα στους στρωματωμένους φωσφορίτες υποδεικνύει αναερόβιες συνθήκες (Baturin, 1982).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Σχήμα 2.2. Μοντέλο φωσφογένεσης από ανοδικά ρεύματα (Baturin, 1982). 1: κινήσεις του φωσφόρου στη θάλασσα και το ενδιάμεσο νερό των πόρων, 2: πλανκτόν, 3: κλαστικά ιζήματα, 4: βιογενή, κλαστικά και ανθρακικά πυριτικά ιζήματα, 5: ανθρακικά ιζήματα, 6: χαλαρά φωσφορικά συγκρίματα, 7: συμπαγή φωσφορικά συγκρίματα, 8: γλαυκονίτης, 9: διαβρωτικές επιφάνειες

Η κατακρήμνιση της απατιτικής φάσης ωστόσο δεν συμβαίνει απευθείας από την θαλάσσια υδάτινη στήλη. Αφού μεταφερθεί μέσω των ρευμάτων (upwelling), ο φώσφορος συμμετέχει στο βιολογικό κύκλο περνώντας από μια σειρά βακτηριδιακών και ενζυμικών διεργασιών που αλλάζουν τις συνθήκες και ενεργοποιούν τον διαλυτό φώσφορο. Αναλυτικά, ο φώσφορος:

- 1. Λαμβάνεται άμεσα από τους μικροοργανισμούς για τις βιοχημικές τους λειτουργίες με σκοπό την παραγωγή ενέργειας, αποτρέποντας έτσι και τον κορεσμό του νερού σε αυτόν. Πρώτα λαμβάνεται από το φυτοπλαγκτόν, έπειτα από το ζωοπλαγκτόν και περνά στην τροφική αλυσίδα. Εναλλακτικά, η δέσμευση του φωσφόρου μπορεί να συμβεί με την προσρόφηση ριζών HPO₄³⁻στην επιφάνεια σιδηροξειδίων ή αργιλικών ορυκτών και καταβύθισή τους στο ίζημα.
- 2. Ακολουθεί η συσσώρευση ιζημάτων και οργανικής ύλης από τους νεκρούς

οργανισμούς (μαλακά και σκελετικά μέρη, περιττώματα).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- 3. Τα πλούσια σε οργανικό υλικό ιζήματα υφίστανται περεταίρω βακτηριδιακές διεργασίες απελευθερώνοντας τον περιεχόμενο φώσφορο στο νερό των πόρων σε περιεκτικότητες από 1.400 έως 7.500 ppb (Bentor, 1980). Αξίζει να σημειωθεί πως η περιεκτικότητα σε P στο νερό των πόρων του ιζήματος είναι μεγαλύτερη από ότι στο νερό του πυθμένα. (Froelich et al., 1988).
- 4. Σε αυτό το στάδιο η ρευστή φάση στους πόρους του ιζήματος είναι υπερκορεσμένο σε ασβεστοφωσφορικά άλατα. Αρχίζει έτσι να σχηματίζεται η απατιτική φάση περί της επιφάνειας των λειψάνων (Baturin, 1982), ενώ μέσα στο ίζημα σχηματίζονται οι κόνδυλοι φωσφόρου από μετέπειτα διαγενετικές διαδικασίες.

Σημαντικό παράγοντα για τις αντιδράσεις που θα συμβούν και την απόθεση της οργανικής ύλης αποτελούν οι ανοξικές, αναερόβιες και θειικές συνθήκες στα ιζήματα του πυθμένα ή αλλιώς ευξεινικές συνθήκες (Tzortzaki et al. 2013). Οι βακτηριδιακές δράσεις δημιουργούν ζώνες διαφορετικής οξύτητας (Σχ. 2.3.) στις οποίες συντελούνται διαφορετικές διεργασίες, την οξειδωτική όπου ο P βρίσκεται διαλυτός σε ανιοντική μορφή, και την υποοξική και ανοξική όπου λαμβάνει χώρα η απόθεση του απατιτικού υλικού. Τα πάχη και οι περιεκτικότητες των φωσφορικών ιζημάτων εξαρτώνται από την τροφοδοσία του υλικού, τη στάθμη της θάλασσας και τον χρονικό διάστημα που διατηρήθηκαν οι ευνοϊκές συνθήκες για την φωσφογένεση. Η μετέπειτα διαγενετική διαδικασία μπορεί να εμπλουτίσει επιπλέον τα στρώματα σε φώσφορο. Το μοντέλο των θαλάσσιων ρευμάτων που μόλις αναφέρθηκε προφανώς και δεν περιγράφει με ακρίβεια σε όλες τις αποθέσεις φωσφοριτών, αλλά προσαρμόζεται διαφορετικά ανάλογα τις εκάστοτε παλαιογεωγραφικές και κλιματικές συνθήκες.



Σχήμα 2.3. Η καταβύθιση του φωσφόρου και πως επηρεάζεται από τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες (Drummond et al. 2015)

Α. Προσρόφηση του φωσφόρου στα σιδηροξείδια και τα αργιλικά ορυκτά και ο επηρεασμός τους από τις βακτηριδιακές αντιδράσεις (οξείδωση και αναγωγή). Γίνεται συγκέντρωση στο ίζημα και σε κατάλληλες συνθήκες κατακρημνίζεται η απατιτική φάση.

Β. Μικροβιακή υδρόλυση του αποθηκευμένου Ρ από αερόβια και αναερόβια βακτήρια για την παραγωγή ενέργειας και ελευθέρωση των φωσφορικών (HPO₄²⁻) στο νερό των πόρων.

2.5 ΟΙ ΦΩΣΦΟΡΙΤΕΣ ΤΗΣ ΙΟΝΙΟΥ ΖΩΝΗΣ

Στον ελληνικό χώρο υπάρχουν αρκετές αναφορές για ιζηματογενείς φωσφορικές εμφανίσεις. Οι εμφανίσεις παρατηρούνται σε διάφορα σημεία της Ελλάδας και χρονολογούνται από τις αρχές του Μεσοζωικού έως και το Νεογενές. Οι κυριότερες είναι οι εμφανίσεις Μεσοζωικού της Ιόνιας ζώνης.

Η Ιόνιος ζώνη αποτέλεσε αντικείμενο συστηματικής μελέτης για τους οργανικούς σχηματισμούς, υδρογονάνθρακες αλλά και φωσφορούχους σχηματισμούς. Οι φωσφορούχοι σχηματισμοί της Ιονίου αποτελούν τις κυριότερες φωσφορούχες εμφανίσεις Μεσοζωικής πλήθος του ελληνικού χώρου ηλικίας με παλαιογεωγραφικών,

παλαιοτεκτονικών και στρωματογραφικών μελετών. Οι εμφανίσεις της Ιονίου συνδέονται με την διάρρηξη και ιζηματογένεση του ωκεανού της Τηθύος και εκτείνονται ΒΔ-ΝΑ. Διακρίνονται στους παλαιότερους Ιουρασικούς (Λιασίου) φωσφορίτες (στα άνω τμήματα του σχηματισμού του Παντοκράτορα) έκτασης 15 χιλιομέτρων και πάχους 5 έως 10 μέτρων και τις νεότερες Άνω Κρητιδικές (οροφή του σχηματισμού της Βίγλας) έκτασης 125 χιλιομέτρων και πάχους 3 έως 10 μέτρων (Σχ. 1.1., Σχ. 2.4) (Βέκιος και Χιώτης, 1993; Machairas et al., 1979).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Σχήμα 2.4. Λιθοστρωματογραφική στήλη της Ιονίου με τις αποθέσεις των φωσφορικών εμφανίσεων (Machairas et al., 1979) 1. Νεογενές, 2. Φλύσχης, 3. Ασβεστόλιθοι Ηωκαίνου, 4. Ασβεστόλιθοι Σενωνίου, 5. Φωσφορίτες Κρητιδικού, 6. Ασβεστόλιθοι Βίγλας, 7. Σχιστόλιθοι με Ποσειδωνίες, 8. Φωσφορίτες Ιουρασικού, 9. Ασβεστόλιθοι Παντοκράτορα, 10. Εβαπορίτες Τριαδικού.

Η απόθεση των εμφανίσεων της Ιονίου συνδέεται με τις παλαιοτεκτονικές και παλαιογεωγραφικές συνθήκες της ζώνης αυτής. Αναλυτικότερα, το άνοιγμα της θάλασσας της Τηθύος κατά το Λιάσιο είχε σαν αποτέλεσμα την έντονη υποθαλάσσια μορφολογία,

κερματισμό της ανθρακικής πλατφόρμας σε υπολεκάνες και ευρύτερη εκβάθυνση του πυθμένα (Danelian et al.2004). Η δημιουργία των δομών αυτών οδήγησε την ιζηματογένεση να λαμβάνει χώρα σε διαφορετικές υπολεκάνες, που δημιουργήθηκαν με την εφελκιστική τεκτονική σε συνδυασμό με τη δράση διαπυρικών κινήσεων των εβαποριτών που προκάλεσαν παραμόρφωση των ιζημάτων (Karakitsios, 1995). Οι συνθήκες πυθμένα, αλλά και η τοποθέτηση της Ιόνιας λεκάνης ευνόησε την απόθεση και διατήρηση της οργανικής ύλης. Το εβαποριτικό υπόβαθρο ευνόησε στη διατήρηση της οργανικής ύλης (Rigakis and Karakitsios, 1998).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι Βέκιος και Χιώτης (1993) αποδίδουν την δημιουργία των οργανικών ιζημάτων της Ιονίου στην κυκλοφορία βαθιών ψυχρών και πλούσια σε θρεπτικά συστατικά νερών της Τηθύος, των Ιουρασικών φωσφοριτών από ισημερινά ρεύματα εγκάρσιας ή μεγάλης γωνίας σε υποθαλάσσιες ράχες στην ευφωτική ζώνη, ραδιολαριτών και οργανικών ιζημάτων σε βαθύτερες λεκάνες. Το φωσφορικό υλικό πλήρωσε τοπικά ρωγμές και κοιλότητες σε συνθήκες ανοξικές (Βεκιος και Χιώτης, 1993). Οι ανοξικές συνθήκες του Κατώτερου Ιουρασικού στην ευρύτερη περιοχή της Ηπείρου αποτελούν τοπική εκδήλωση μιας παγκόσμιας κλιματικής μεταβολής γνωστή ως ωκεάνιο ανοξικό επεισόδιο Τοαρσίου (Toarcian Oceanic Anoxic Event-TOAE) που είχε ως αποτέλεσμα την ραγδαία αύξηση της απόθεσης οργανικής ύλης (Kafousia et al., 2014) σε περιβάλλον παράλληλα της διάνοιξης της λεκάνης (Tsikos et al.2004).

Παρόμοιες ανοξικές συνθήκες παρατηρήθηκαν στα ιζηματογενή της Ιονίου και μεταγενέστερα στις οποίες στην παρούσα εργασία γίνεται απλή αναφορά. Καθώς η λεκάνη συνέχισε να πληρώνεται με ιζήματα σε πελαγικό θαλάσσιο περιβάλλον, ακολούθησε γεγονός απόθεσης οργανικού υλικού ΟΑΕ 1a (Κάτω Άπτιο) και ΟΑΕ 1b (Κάτω Άλβιο) σε παράλληλη με την διάρρηξη (Karakitsios et al. 2010) που οδήγησε στο σχηματισμό φωσφοριτών του σχηματισμού της Βίγλας ανάμεσα σε λεπτοστρωματώδεις ασβεστόλιθους με σκουρόχρωμες ραδιολαριτικές ενστρώσεις (Machairas et al., 1979). Οι Tsikos et al. (2004) αναφέρουν ομοιότητες στις οργανικές αποθέσεις της Βίγλας με αντίστοιχες πλούσιες σε οργανικά ακολουθίες της Τηθύος και του Ατλαντικού ωκεανού. Οι Karakitsios et al. (2007) συγκρίνοντας ισοτοπικά και γεωχημικά τους μαύρους σχιστόλιθους του Καινομανίου-Τουρωνίου της Ιονίου, τοποθετούν τα αυξημένα σε οργανική ύλη οργανικά αυτά ιζήματα ανάλογα των σύγχρονων μαύρων σχιστών της περιοχής Marche-Umbria του ΟΑΕ 2 γνωστό και ως "Bonarelli event".

Οι Ιουρασικές φωσφορικές εμφανίσεις με τις οποίες ασχολήθηκε η παρούσα εργασία απαντώνται υπό τη μορφή ιζηματογενών φλεβών - υλικό πλήρωσης κενών του τεκτονισμένου ανθρακικού συστήματος του Παντοκράτορα, καθώς και υπό μορφή στρωμάτων. Στο Μιτσικέλι η ανάπτυξη των φλεβών παρακολουθείται με γεωτρήσεις μέχρι βάθους 70 μέτρων (Βεκιος και Χιώτης, 1993). Γεωχημικά, είναι πτωχά σε P₂O₅ σε σχέση με τον μέσο όρο των φωσφοριτών παγκοσμίως (Βεκιος και Χιώτης, 1993) και αποτελούνται κυρίως από φρανκολίτη (Perdikatsis, 1991, Tzifas et al., 2017).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Γενικά, όπως προαναφέρθηκε οι φωσφορικοί σχηματισμοί περιέχουν διάφορα ιχνοστοιχεία. Σε αρκετά σημεία της Ιονίου ζώνης έχουν παρατηρηθεί ραδιομετρικές ανωμαλίες στους ασβεστόλιθους που σχετίζονται με τις εμφανίσεις φωσφοριτών και το περιεχόμενό τους σε ιχνοστοιχεία και κυρίως υψηλές τιμές ουρανίου (U). Αρκετές εμφανίσεις φωσφορούχων εμφανίσεων Μέσο Ιουρασικής ηλικίας στα άνω τμήματα του σχηματισμού του Παντοκράτορα (περιοχές Περίβλεπτος, Στούπαινα, Ρονίτσα, Δελβινάκι, Παραμυθιά) παρουσιάζουν υψηλές περιεκτικότητες σε U (Κουκουτζάς κ.ά., 1978, Papastavrou, 1989). Οι Tzifas et al. (2014) αναφέρουν χαμηλή περιεκτικότητα σε σπάνιες γαίες, αλλά υψηλή σε U που μετρήθηκε έως και πάνω 648 ppm συγκριτικά με τον Baturin (1982) ο οποίος αναφέρει τιμές U στους θαλάσσιους, αλλά και χερσαίους φωσφορικες εμφανίσεις του Παντοκράτορα 150-600 ppm, ενώ της Βίγλας U 50-150 ppm και παρουσία άλλων ιχνοστοιχείων. Η παρουσία του ουρανίου και άλλων ιχνοστοιχείων στους φωσφορικούς σχηματισμούς θα αναλυθεί στην αμέσως επόμενη ενότητα.

2.6 ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ-ΟΥΡΑΝΙΟ ΚΑΙ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΣΤΟΥΣ ΦΩΣΦΟΡΙΤΕΣ

Η μελέτη των ιχνοστοιχείων είναι σημαντική για την κατανόηση της παρουσίας και παραμονής τους στα ιζηματογενή πετρώματα, αλλά και την κατανόηση του περιβάλλοντος σχηματισμού τους. Τα ραδιενεργά συστατικά ενός ιζηματογενούς σχηματισμού έχουν προέλευση κυρίως από πυριγενή πετρώματα. Με διαβρωτικές διαδικασίες τα ραδιενεργά στοιχεία μπορούν να απελευθερωθούν, να διασκορπιστούν και να συγκεντρωθούν τοπικά κατά τη διάρκεια της ιζηματογένεσης και την επίδραση της διαγένεσης.

Σε πολλές εμφανίσεις φωσφορούχων ιζηματογενών σχηματισμών έχει αναφερθεί η παρουσία ουρανίου, σπανίων γαιών και άλλων ιχνοστοιχείων (Ag, Cd, Cr, Mo, Ni, Se, Sr, U,

V, Yu, Zn). Αυτά συνδέονται με την ομάδα των απατιτών καταλαμβάνοντας θέσεις στην κυψελίδα τους όπως αναλύθηκε σε προηγούμενη ενότητα, τα αργιλικά ορυκτά λόγω της προσροφητικής τους ικανότητας, αλλά και την οργανική ύλη στην οποία δεσμεύονται και ακινητοποιούνται (Baturin, 1982). Οι περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων εξαρτώνται από το περιβάλλον σχηματισμού και τη φυσικοχημική συμπεριφορά του κάθε στοιχείου.

2.6.1 Ουράνιο στα ιζήματα και το νερό

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το ουράνιο είναι το βαρύτερο από τα φυσικά στοιχεία του φλοιού της γης με μέση περιεκτικότητα περίπου 2 ppm (Kabata-Pendias, 2011) και στο θαλασσινό νερό περίπου 3,5 ppb. Είναι ραδιενεργό με τρία φυσικά ισότοπα ²³⁴U, ²³⁵U και ²³⁸U τα οποία διασπώνται με εκπομπή α-σωματιδίων, με ενέργειες 4.859 MeV, 4.679 MeV και 4.270 MeV, αντίστοιχα. Τα ²³⁴U και ²³⁸U αναμένεται να είναι παγκοσμίως σε ραδιενεργή ισορροπία (²³⁴U/²³⁸U = 1) λαμβάνοντας υπόψη τον μικρό χρόνο ημιζωής του ²³⁴U (2,455 × 10⁵ χρόνια) σε σχέση με τον αντίστοιχο του ²³⁸U (4,468 × 10⁹ χρόνια) (Herring, 2013).

Η χημική συμπεριφορά του ουρανίου εξαρτάται ισχυρά από τις φυσικοχημικές συνθήκες που επικρατούν (pH, Eh, συμπλοκοποιήσεις με οργανικούς ή ανόργανους υποκαταστάτες) τόσο του νερού, όσο και του περιβάλλοντος ιζήματος που το φιλοξενεί και είναι ιδιαίτερα ευαίσθητο στις οξειδοαναγωγικές μεταβολές. Στα παρακάτω διαγράμματα (Σχ. 2.5) παρουσιάζονται τα διαγράμματα φάσεων του ουρανίου ανάλογα τις συνθήκες pH-Eh που επικρατούν.

Σε τιμές pH έως 5, το ουράνιο συναντάται στην εξασθενή του μορφή με το UO₂²⁺ να είναι η κύρια φάση του στα διαλύματα, ενώ σε αναγωγικά περιβάλλοντα μετατρέπεται σε U⁴⁺ με τη μορφή UO₂ (ουρανινίτης), που είναι αδιάλυτη φάση και κατακρημνίζεται από την υδάτινη στήλη προς τα θαλάσσια ιζήματα (Γουργιώτης κ.ά., 2009). Σε τιμές pH >5, το U δημιουργεί σταθερά ανθρακικά άλατα (UO₂CO₃) ή σύμπλοκα κυρίως με τις ελεύθερες ανθρακικές ρίζες [UO₂(CO₃)₂⁻² ή UO₂(CO₃)₃⁴⁻], αλλά συχνά και με τις φωσφορικές, τα θειϊκά ή το φθόριο ανάλογα τις συνθήκες διαλυτότητας και το pH (Smedley et al., 2006). Σε αυτές τις μορφές το ουράνιο είναι διαλυτό και έχει την τάση να προσροφάται στην οργανική ύλη, τα σιδηροξείδια και τα αργιλικά ορυκτά όπου και δεσμεύεται.



Σχήμα 2.5. Διαγράμματα pH-Eh των φάσεων του ουρανίου σε σύστημα U-C-O-H, 25 °C απουσία (αριστερά) και παρουσία (δεξιά) σιδήρου (Brookins, 2012).

Ουράνιο στα νερά

Το ουράνιο μπορεί να παρουσιαστεί στο νερό κυρίως από γηγενείς διεργασίες διαμέσου της εκρόφησης από την επιφάνεια των ορυκτών ή/και από τη διάλυση των ορυκτών, αλλά και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως η απόθεση ραδιενεργών αποβλήτων, η επεξεργασία και η εξόρυξη κοιτασμάτων ουρανίου και η χρήση φωσφορικών λιπασμάτων (Noli et al., 2016). Το όριο στο πόσιμο νερό είναι τα 30 μg/L (WHO, 2011, EPA, 2012).

Το ουράνιο στο υπόγειο νερό βρίσκεται κυρίως με τη μορφή συμπλόκων και οι διάφοροι παράγοντες που ελέγχουν την κίνηση και παραμονή του U στο νερό είναι ο τύπος του υδροφορέα, η θερμοκρασία, η χημεία του νερού, η παρουσία ανόργανων, οργανικών ενώσεων και κολλοειδών, οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες, η αλκαλικότητα του νερού, η περιεκτικότητα σε CO₂ και O₂ (Noli et al., 2016). Η ισχυρή σχέση και αλληλεπίδραση μεταξύ νερού και πετρώματος υποστηρίχθηκε και από τους Smedley et al. (2006). Το ουράνιο στα υπόγεια και κυρίως στα επιφανειακά νερά βρίσκεται στην εξασθενή του μορφή και σταθεροποιείται κατεξοχήν υπό τη μορφή ανθρακικών συμπλόκων (UO₂(CO₃)⁽²ⁿ⁻²⁾⁻). Το ουράνιο σχετίζεται με ιζήματα και μεταϊζήματα πλούσια σε σιδηρούχα και αργιλικά ορυκτά, φωσφορικά και οργανική ύλη, τα οποία αποτελούν καλούς προσροφητικούς παράγοντες. Σε αλκαλικό περιβάλλον ευνοείται η εκρόφηση του U από τα σιδηροξείδια το οποίο κατόπιν συμπλοκοποιείται με τα διαλυμένα ανθρακικά. Αντίθετα, σε περιβάλλον πλούσιο σε ανθρακικά και πυριτικά ορυκτά όπως χαλαζίας και άστριοι, το ουράνιο συνήθως είναι χαμηλό. Σε καρστικό ανθρακικό υδροφορέα της Ιορδανίας μετρήθηκε U άνω των 1.400 μg/L το οποίο αποδόθηκε στους υπερκείμενους φωσφορούχους ορίζοντες (Smith et al, 1996). Σε Ολοκαινικούς-Πλειστοκαινικούς αλλουβιακούς υδροφορείς του Μπαγκλαντές μετρήθηκε U άνω των 47 μg/L με τις υψηλότερες τιμές να εμφανίζονται στους ρηχούς με όξινες συνθήκες υδροφορείς, ενώ πολύ χαμηλές τιμές παρατηρήθηκαν στους αναερόβιους βαθύτερους υδροφορείς (Smedley et al., 2006).

Η παρουσία του ουρανίου στα νερά προσφέρει τη δυνατότητα στους ερευνητές να χρησιμοποιήσουν τα ισότοπά του για την εκτίμηση της ηλικίας των υπόγειων υδάτων. Ο ραδιενεργός λόγος ²³⁴U/²³⁸U μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της ανανεωσιμότητας των υπόγειων νερών και το βαθμό τροφοδοσίας τους (Noli et al., 2016). Ο λόγος αυτός χρησιμοποιήθηκε στα δείγματα νερού της παρούσας μελέτης ώστε να συσχετιστεί η υπόγεια ροή της.

Τέλος, οι Banning et al. (2013) αναφέρουν πως το ουράνιο μπορεί να μεταφερθεί στους υδροφορείς μέσω των τυρφωδών και λιγνιτικών στρωμάτων.

Ουράνιο στα Ιζήματα-Πετρώματα

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η πηγή του ουρανίου στα ιζήματα μπορεί να είναι είτε από τα προϊόντα διάβρωσης πετρωμάτων της χέρσου, είτε από το ουράνιο που περιέχεται στο νερό της θάλασσας. Στους φωσφορικούς σχηματισμούς το ουράνιο παρουσιάζεται είτε στην απατιτική ομάδα είτε στην οργανική ύλη και εμφανίζεται αυξημένο με μέσο όρο τα 120 ppm (Tzifas et al., 2014). Στο θαλάσσιο νερό η φυσική συγκέντρωση σε ουράνιο είναι 3 μg/l, συγκριτικά πολύ μικρότερη από το U του νερού των πόρων του ιζήματος κατά τη δημιουργία του φωσφορικού υλικού που μπορεί να ξεπερνά και τα 650 μg/l (Baturin, 1982). Όσον αφορά την παρουσία του ουρανίου στα διαφορετικά περιβάλλοντα γένεσης, οι Altschuler et al. (1958) παραθέτουν τιμές για τους απατίτες πυριγενών πετρωμάτων 10-100 ppm, ενώ για τους θαλάσσιους ιζηματογενείς απατίτες 50-200 ppm. Οι φωσφορίτες της Ιονίου ζώνης αναφέρονται ως οι πλουσιότεροι σε ουράνιο για τα παγκόσμια δεδομένα (Li and Schoonmaker, 2003) με τιμές U έως και 648 ppm (Tzifas et al., 2014).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Ο τρόπος συμμετοχής του ουρανίου στους φωσφορικούς ιζηματογενείς σχηματισμούς δεν έχει εξακριβωθεί πλήρως. Ο Burnett (1974) από μελέτες λεπτών τομών υποστηρίζει πως το ουράνιο βρίσκεται στους φωσφορίτες διάσπαρτο και είναι σταθερό στο φωσφορικό υλικό. Οι Tzifas et al. (2017) αναφέρουν πως το U στους Ιουρασικούς φωσφορίτες της Ιονίου συνδέεται κυρίως με το οργανικό υλικό του σχηματισμού.

Παρά το αναγωγικό περιβάλλον στα φωσφορικά ιζήματα, η κινητικότητα του ουρανίου είναι συγκεκριμένη και φαίνεται να μετακινείται σε ανοξικές συνθήκες. Αντιδρά έντονα με την οργανική ύλη και σχηματίζει κυρίως σύμπλοκα οργανομεταλλικής φύσης (Rouzaud et al., 1980;Parnell, 1988). Η συμπλοκοποίηση έχει σαν αποτέλεσμα την αναγωγή του ουρανίου από U⁶⁺ σε U⁴⁺ (Landais, 1996). Συνοψίζοντας, οι μηχανισμοί με τους οποίους το ουράνιο βρίσκεται στους φωσφορίτες και έχουν προταθεί από διάφορους ερευνητές, είναι είτε υπό οξειδωτικές συνθήκες τα ιόντα του εξασθενούς ουρανίου προσροφώνται σε καρβολυλικές ομάδες και ελεύθερες ρίζες, είτε με την αναγωγή του ουρανίου στην τετρασθενή του κατάσταση UO₂ και την αντικατάσταση του ασβεστίου στον απατίτη. Ακόμη, κατά τη διάρκεια μετασωματικής φωσφοποίησης των ανθρακικών πετρωμάτων το ουράνιο εισάγεται στη δομή του φωσφορικού ασβεστίου στην εξασθενή του κατάσταση (Baturin, 1982).

Οι Μπρουσούλης κ.ά. (1999) σε μελέτη των Τεταρτογενών ιζημάτων της λεκάνης Ιωαννίνων αναφέρουν την αυξημένη παρουσία των ιχνοστοιχείων Cr, Mo, Rb, U, V στα λιγνιτικά στρώματα συγκριτικά με τις μέσες τιμές ιχνοστοιχείων γαιανθράκων παγκοσμίως. Η παρουσία τους αποδόθηκε στις εμφανίσεις φωσφοριτών του Λιασίου που παρουσιάζουν αυξημένες συγκεντρώσεις U, καθώς και V, Mo και P. Παρόλα αυτά, στους υδροφορείς της λεκάνης Ιωαννίνων σήμερα δεν έχει αναφερθεί παρουσία ουρανίου, ωστόσο η διερεύνηση της παρουσίας του στα υπόγεια νερά παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον εξαιτίας της επικινδυνότητας του ουρανίου για την ανθρώπινη υγεία.

2.6.2 Σπάνιες γαίες

Η προέλευση των σπανίων γαιών είναι από πυριγενείς ή υδροθερμικές διαδικασίες, αλλά παρουσιάζονται και ως αποτέλεσμα δευτερογενών διαδικασιών, διάβρωσης και εμπλουτισμού σε ζώνες αποσάθρωσης (βωξίτες) ή ιζήματα βαθιάς θάλασσας όπως οι φωσφορίτες (Eliopoulos et al., 2014). Οι ιζηματογενείς φωσφορικοί σχηματισμοί εμφανίζουν σχετικά αυξημένες συγκεντρώσεις σε ελαφριές (LREE) και βαριές σπάνιες γαίες (HREE), με προέλευση κυρίως το νερό και συνδέονται με το πλέγμα των απατιτών αντικαθιστώντας το Ca όπως προαναφέρθηκε. Η μελέτη των σπανίων γαιών στο πλέγμα των ιζηματογενών απατιτών ξεκίνησε συστημικά από τη δεκαετία του 70 αφού εντοπίστηκε η παρουσία τους (Cossa, 1978) ώστε να αποτελέσει παραπροϊόν από τη βιομηχανία φωσφορικών (Σοβατζόγλου-Σκουνάκη και Σκουνάκης, 1989). Το ποσοστό εμφάνισης σπανίων γαιών στο πλέγμα των απατιτών στους ιζηματογενείς σχηματισμούς αποδίδεται από τους Elderfield et al. (1981) στις συνθήκες ιζηματογένεσης και σχετίζεται με αργό ρυθμό απόθεσης. Η παρουσία τους συνδέεται τόσο με τον απατίτη, όσο και με την οργανική ύλη με την οποία συμπλοκοποιούνται.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η παρουσία των σπανίων γαιών στους ιζηματογενείς σχηματισμούς ευνοεί στην εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με το περιβάλλον γένεσης. Μελέτη των σπανίων γαιών στους φωσφορίτες της Ιονίου ζώνης επιβεβαίωσε με τη χρήση διαγραμμάτων Th/Sc – Zr/Sc τη θαλάσσια ιζηματογενής προέλευσή τους, αλλά τόσο στους Ιουρασικούς, όσο και στους Κρητιδικούς φωσφορίτες της περιοχής, η περιεκτικότητα σε σπάνιες γαίες είναι σχετικά χαμηλή σε σχέση με τις παγκόσμιες εμφανίσεις (Tzifas et al., 2014).




3.1 ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ

Η περιοχή μελέτης ανήκει στο γεωγραφικό διαμέρισμα της Ηπείρου στη βορειοδυτική Ελλάδα, εντός του νομού Ιωαννίνων στο ομώνυμο λεκανοπέδιο που εκτείνεται ΒΔ-ΝΑ (Σχ. 3.1).



Σχήμα 3.1. Τοποθεσία περιοχής μελέτης (δορυφορική εικόνα google earth)

Η λεκάνη μελέτης βρίσκεται πλησίον του χωριού Περίβλεπτος στην δυτική πλαγιά του όρους Μιτσικελίου (1810 μ.). Περιλαμβάνεται στο φύλλο χάρτη Τσεπέλοβο του Ι.Γ.Μ.Ε κλίμακας 1:50.000 (IΓΜΕ, 1976), έχει εμβαδόν περίπου 9 km², διεύθυνση ΒΑ-ΝΔ και κλίση ΝΔ, ενώ απέχει περίπου 10 χιλιόμετρα ΒΔ από την πόλη των Ιωαννίνων. Η τοπογραφία κυμαίνεται από ορεινή (1420 μ.) μέχρι πεδινή (462 μ.), ενώ το κλίμα χαρακτηρίζεται μεσογειακό με θερμά και ξηρά καλοκαίρια και υγρούς και ψυχρούς χειμώνες. Ανατολικά οριοθετείται από τον ορεινό όγκο του Μιτσικελίου, στην δυτική πτέρυγα του ομώνυμου αντικλίνου, ενώ στα δυτικά της εκτείνεται η πεδινή έκταση του λεκανοπεδίου, με όριο την αποστραγγιστική τάφρο της Λαψίστας. Γεωτεκτονικά η περιοχή ανήκει στις εξωτερικές ελληνίδες ζώνες και συγκεκριμένα στην Ιόνιο Ζώνη (Σχ. 3.2.).



Σχήμα 3.2. Γεωτεκτονική απεικόνιση Ελληνίδων Ζωνών (Robertson et al., 1991)

3.2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

3.2.1 Ιόνιος ζώνη

Η Ιόνιος ζώνη αποτελεί μια από τις ζώνες των εξωτερικών ελληνίδων ζωνών (Ζώνες Παξών, Ιόνιος, Γαβρόβου-Τριπόλεως, Πίνδου). Ακολουθεί το γενικό ελληνικό αλπικό ορογενές της δυτικής Ελλάδας, με παράταξη κύριων τεκτονικών δομών ΒΔ-ΝΑ. Στο ανατολικό περιθώριο της Ιονίου συναντώνται επωθημένες επάνω της οι ζώνες Γαβρόβου-Τριπόλεως και Ωλονού-Πίνδου, ενώ στο δυτικό επωθείται με τη σειρά της στη ζώνη Παξών. Αναπτύσσεται στο μεγαλύτερο μέρος της Ηπείρου, τη δυτική στερεά Ελλάδα και τη ΒΔ Πελοπόννησο, τα ανατολικά τμήματα των Ιόνιων νήσων Κέρκυρα, Κεφαλλονιά, Ζάκυνθο και Λευκάδα.(Renz, 1957; Aubouin and Dercourt, 1970).

Θεωρείται αυτόχθονη ζώνη της Απουλίας ηπειρωτικής μικροπλάκας και αποτελείται από αλπικούς σχηματισμούς, ενώ το προαλπικό της υπόβαθρο δεν έχει επιβεβαιωθεί

(Μουντράκης, 1985). Στη βάση της βρίσκονται οι μεγάλου πάχους (πάνω από 2000 μ.) περμοτριαδικοί εβαπορίτες με γύψο και Τριαδικά λατυποπαγή και ακολουθεί η ανθρακική σειρά. Ακολουθεί ο σχηματισμός του Παντοκράτορα, νηριτικοί ασβεστόλιθοι Κάτω-Μέσου Λιασίου ηλικίας και πάχους άνω των 1000 μ. με παρουσία δολομιτών βαθύτερα και φωσφορούχων εμφανίσεων στα ανώτερα. Έπειτα οι σχιστόλιθοι με Ποσειδωνίες, Άνω Ιουρασικού-Μάλμιου ή Τοασίου ηλικίας και πάχους 50-200 μ. που αποτελούνται από εναλλαγές μαργών και αργιλοπυριτικών/κερατολίθων πελαγικής-ημιπελαγικής ιζηματογένεσης με πλευρική ανάπτυξη κατά θέσεις του Ammonitico Rosso, ασβεστόλιθους και ανώτερους σχιστόλιθους με Ποσειδωνίες. Υπερκείμενα συναντώνται οι ασβεστόλιθοι της Βίγλας, Άνω Κρητιδικού 700-900μ. πάχους, πρόκειται για πελαγικούς ασβεστόλιθους, λεπτοστρωματώδεις υπολιθογραφικούς με πυριτικές ενστρώσεις και πυριτικούς κονδύλους, ενώ κατά θέσεις εμφανίζονται δολομιτιωμένοι, βιτουμενιούχοι και με φωσφορούχες εμφανίσεις. Στο άνω μέρος τους σχηματισμού βρίσκονται οι σχιστόλιθοι της Βίγλας ηλικίας Καινομανίου. Ακολουθούν οι λατυποπαγείς ασβεστόλιθοι του Άνω Σενωνίου με πάχος που ποικίλει από 50-300 μ. και οι μικρολατυποπαγείς ασβεστόλιθοι Παλαιοκαίνου-Ηωκαίνου. Υπερκείμενα παρουσιάζεται η κλαστική σειρά με τον φλύσχη Ολιγοκαίνου-Κάτω Μειοκαίνου (Ακουϊτάνιο-Βουρδιγάλιο) που ξεπερνά τα 2000 μ. σε πάχος. Η ιζηματογένεση σταμάτησε κατά την πτύχωση και ανάδυση της ζώνης στο Ολιγόκαινο. Στα ανώτερα στρώματα επικάθονται Νεογενή ιζήματα, σε συνδυασμό με παλαιά και σύγχρονα κορήματα, κώνους κορημάτων και σύγχρονες προσχώσεις Τεταρτογενούς (Σχ. 3.3.).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Παλαιογεωγραφικά η Ιόνιος ζώνη αποτέλεσε μια υποθαλάσσια αύλακα ανάμεσα στην ενδοχώρα της Απουλίας και το ύβωμα της Γαβρόβου-Τριπόλεως. Δέχτηκε συνεχή ιζηματογένεση από την απόθεση των εβαποριτών και των νηριτικών ασβεστόλιθων μέχρι το Κάτω Ιουρασικό όπου ξεκίνησε η διάρρηξη του ωκεανού της Τηθύος. Σε αυτές τις συνθήκες που επικράτησαν από το Κατώτερο μέχρι το Μέσο Ιουρασικό η ιζηματογένεση συνεχίστηκε σε πελαγικό περιβάλλον με τον παράλληλο σχηματισμό ιζημάτων πλούσια σε οργανική ύλη, φωσφοριτών και ραδιολαριτών (Βέκιος και Χιώτης, 1993). Η πελαγική ιζηματογένεση συνεχίστηκε ανάμεσα στα υβώματα του Γαβρόβου και της Απουλίας με ανθρακικά κυρίως ιζήματα και με μια δεύτερη φωσφορική φάση στο Άνω Κρητιδικό, ακολούθησε ανθρακική ιζηματογένεση έως το τέλος του Ηωκαίνου όπου ξεκίνησε η απόθεση του φλύσχη. Η ζώνη αναδύθηκε κατά το τελικό στάδιο του αλπικού ορογενούς στο Νεογενές.



Σχήμα 3.3. Λιθοστρωματογραφική στήλη Ιονίου Ζώνης (ΙΓΜΕ 1994)

Παλαιοτεκτονικά στην αύλακα της Ιονίου επικράτησαν συνθήκες περιθωρίου που από το Ιουρασικό αναπτύχθηκε έντονη υποθαλάσσια μορφολογία και αύξηση του βάθους λόγω εφελκυστικής τεκτονικής (Bernulli and Renz 1970). Τη γενικότερη κίνηση των σχηματισμών και παλαιομορφολογία της περιοχής επηρέασε η παρουσία των Τριαδικών εβαποριτών οι οποίοι αποτέλεσαν επίπεδο βαρυτικής ολίσθησης των Μεσοζωικών σχηματισμών προκαλώντας παραμορφώσεις (Underhill, 1988). Η εφελκιστική τεκτονική προκάλεσε τη δημιουργία τεκτονικών κεράτων διεύθυνσης ΒΔ-ΝΑ τα οποία είναι πρόδρομα των σημερινών αντικλινικών αξόνων (Rigakis and Karakitsios, 1998). Η σημερινή εικόνα του τεκτονικού καθεστώτος της ζώνης ακολουθεί τη πορεία του ορογενούς προς τα δυτικά, με εφιππεύσεις διεύθυνσης ΒΒΔ που διακόπτονται από ΒΑ-ΝΔ και Α-Δ ρήγματα διαμήκη και εγκάρσια. Χαρακτηριστικό της ζώνης είναι τα μεγααντίκλινα και τα μεγασύγκλινα που παρουσιάζει, με άξονα BBΔ-NNA, τα οποία επωθούνται ή εφιππεύουν το ένα στο άλλο (Μουντράκης, 1985). Σε αυτά ανήκει και το μεγααντίκλινο των Ιωαννίνων, όπου και στη δυτική του πτέρυγα βρίσκεται η περιοχή έρευνας. Το συγκεκριμένο μεγααντίκλινο έχει φορά ABA που προκαλείται από την προς τα πίσω επώθηση λόγω της συμπίεσης προς τα δυτικά (Μουντράκης, 1985).

3.2.2 Γεωλογία της περιοχής μελέτης

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η περιοχή μελέτης δομείται από το υπόβαθρο, τους ιζηματογενείς σχηματισμούς της Ιονίου έντονα τεκτονισμένους και καρστικοποιημένους, ενώ υπερκείμενα καλύπτεται με τα ιζήματα Νεογενούς-Τεταρτογενούς που πληρώνουν την λεκάνη των Ιωαννίνων (Σχ. 3.4.).

Πιο συγκεκριμένα συναντώνται (ΙΓΜΕ 1976):

- Ασβεστόλιθοι του Παντοκράτορα ηλικίας Κάτω Ιουρασικού (Κατώτερου-Μέσου Λιασίου) πάχους περίπου 1500 μ. Νηριτικοί συμπαγείς, άστρωτοι, λευκοί έως γαλακτόχρωες, θρομβώδεις ασβεστόλιθοι κατά θέσεις δολομιτιωμένοι με το βάθος, με Φύκη και Βραχιονόποδα.
- Σχιστόλιθοι με Ποσειδωνίες ηλικίας Ανώτερου Λιασίου-Μάλμιο, πάχους 20-50 μ.
 Εναλλαγές κίτρινων και καστανόχρωων πυριτολίθων και υποκίτρινων αργιλοπυριτικών ιζημάτων συχνά βιτουμενιούχων με Ακτινόζωα.
- Ασβεστόλιθοι Βιγλών ηλικίας Ανώτερου Ιουρασικού (Τιθώνιο) Κατώτερο Σενώνιο.
 Λεπτοστρωματώδεις υπολιθογραφικοί ασβεστόλιθοι με πλαγκτονική πανίδα (Calpionelles, Radiolaires, Globotrucanes), πάχους περίπου 650 μ. με διακυμάνσεις, με λεπτοστρωματώδεις πυριτικές αποθέσεις και αραιές παρεμβολές μικρολατυποπαγών και θρομβωδών ασβεστόλιθων και δολομιτών. Στα ανώτερα παρουσιάζουν κυρίως κερατολιθικές αποθέσεις πάχους 70 μ. περίπου, γνωστοί ως οι σχιστόλιθοι της Βίγλας.
- Ανθρακικά Ανώτερου Σενωνίου, ασβεστόλιθοι λατυποπαγείς παχυστρωματώδεις με θραύσματα ρουδιστών σε εναλλαγές με πελαγικούς ασβεστόλιθους και κερατολίθους πάχους 250-300μ.
- Ασβεστόλιθοι του Παλαιοκαίνου-Ανώτερου Ηωκαίνου. Μικρολατυποπαγείς
 υπολιθογραφικοί με πάχος μεταβλητό από 250 έως 400μ.
- Φλύσχης Ανώτερου Ηωκαίνου-Ολιγοκαίνου με μέσο πάχος κατά προσέγγιση 1000 μ.

Πρόκειται για εναλλαγές αδρόκοκκων έως λεπτόκοκκων μαρμαρυγιούχων ψαμμιτών και αργιλούχων ιλυωδών μαργών με εμφανή επικράτηση των ψαμμιτών. Δεν εμφανίζεται στην περιοχή μελέτης, αλλά εκτείνεται στην ανατολική πλευρά του αντικλίνου.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

 Νεογενή και Τεταρτογενή ιζήματα με παλαιούς και σύγχρονους κώνους κορημάτων και αλλούβια που καλύπτουν κατά θέσεις τους παραπάνω σχηματισμούς. Επιπλέον, στη λεκάνη Ιωαννίνων έχουν αναφερθεί και λιγνιτικοί ορίζοντες Πλειστοκαινικής ηλικίας (IFME 1976, Marinos et al. 1990 και Μπρουσούλης κ.ά. 1999).



Σχήμα 3.4. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής μελέτης από Φύλλο Τσεπέλοβο (ΙΓΜΕ 1976).

Τα δείγματα πετρωμάτων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία λήφθηκαν από

τον σχηματισμό των ασβεστόλιθων του Παντοκράτορα και τους σχιστόλιθους με Ποσειδωνίες, ενώ τα δείγματα ιζημάτων από τα Τεταρτογενή κορήματα και αλλούβια στα κατώτερα σημεία της περιοχής μελέτης.

3.3 ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΚΑΘΕΣΤΩΣ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Στην περιοχή έρευνας έχουν εκπονηθεί υδρογεωλογικές, περιβαλλοντικές και διαχειριστικές μελέτες (Βαλκανάς κ.ά., 1990, διαχειριστικά σχέδια λεκανών απορροής ποταμών, Καρακίτσιος κ.ά., 1994, Καρακίτσιος 2010, 2011, Νικολάου, 2010, Ρούμπας, 2010), όπου γίνεται εκτενή αναφορά στο υδρογεωλογικό καθεστώς της λεκάνης απορροής των Ιωαννίνων. Συμπληρώθηκε το υδρολογικό καθεστώς με την αξιολόγηση επιπρόσθετων δεδομένων.

Η ευρύτερη περιοχή της Ηπείρου συντελεί το 5° Υδατικό Διαμέρισμα της Ελλάδας και θεωρείται από τις πλουσιότερες σε ετήσια κατακρημνίσματα περιοχές της Ελλάδας. Η κλειστή λεκάνη των Ιωαννίνων αποτελεί μια λεκάνη ενδοροϊκού τύπου (Νικολάου, 2010) με έντονο ανάγλυφο και υψηλή υδροφορία στην οποία συντελεί και το καρστικό σύστημα των Ιωαννίνων διεύθυνσης ΒΔ-ΝΑ που αναπτύσσεται στην ανθρακική σειρά της Ιονίου ζώνης. Η τροφοδοσία του ευρύτερου καρστικού συστήματος των Ιωαννίνων γίνεται από τα κατακρημνίσματα, τις επιφανειακές απορροές, αλλά και πλευρικές τροφοδοσίες (Νικολάου, 2010). Η φυσική αποστράγγιση της λεκάνης των Ιωαννίνων γινόταν μέσω καταβόθρων μέχρι το 1969 ώσπου κατασκευάστηκε η σήραγγα Κληματιάς για την τεχνητή αποστράγγιση των νερών της λεκάνης, καθώς και της λίμνης με αποδέκτη, μέσω της τάφρου (Λαψίστας) τον ποταμό Καλαμά (Καρακίτσιος, 2010).

Η περιοχή έρευνας εντάσσεται στο υποσύστημα Μιτσικελίου του συστήματος Ιωαννίνων. Εκτείνεται σε διεύθυνση ΒΑ-ΝΔ και οριοθετείται στα ορεινά από τα πετρώματα της Ιονίου, ενώ στα πεδινά από αλλούβια και σύγχρονες προσχώσεις. Το υψόμετρο κυμαίνεται από 1420 μ. μέχρι 463μ. και διαρρέεται από παροδικά ρέματα και χείμαρρους. Η επιφανειακή, αλλά και η υπόγεια αποστράγγιση επηρεάζεται από τις λιθολογικές διαφορές των γεωλογικών ενοτήτων, καθώς και από τις τεκτονικές δομές με κυρίως διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ παράλληλα στην αντικλινική δομή του Μιτσικελίου, δευτερευόντως από ΒΑ-ΝΔ και Α-Δ ρήγματα, καθώς και συστήματα διακλάσεων (Βαλκανάς κ.α., 1990).

3.3.1 Υδροφορείς-Λιθοστρωματογραφία και υδραυλικά χαρακτηριστικά

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η περιοχή έρευνας αποτελείται από αδιαπέρατους, ημιπερατούς και περατούς σχηματισμούς που ρυθμίζουν την ροή του υπόγειου νερού (Σχ. 3.5.), ενώ διακρίνονται τέσσερεις υδροφορείς.



Σχήμα 3.5. Περατότητα των γεωλογικών σχηματισμών της περιοχής έρευνας και γεωλογική τομή Α-Ά με τις πηγαίες εμφανίσεις (ΙΓΜΕ 1976).

υπερκείμενες αλλουβιακές αποθέσεις είναι κυρίως αδιαπέρατες γιατί αποτελούνται από ιλύες και αργίλους, τυρφώνες και τυρφώδεις μάργες και λιγνιτικούς ορίζοντες (Μπρουσούλης κ.ά., 1999), ενώ παρουσιάζουν τοπική υπό πίεση υδροφορία χωρίς σημαντικά υπόγεια υδατικά σώματα στις πορώδεις ενστρώσεις (Νικολάου, 2010). Ο πρώτος υδροφορέας βρίσκεται στους κώνους κορημάτων (άμμοι, χάλικες, κροκάλες) Νεογενούς-Τεταρτογενούς ηλικίας με μεγάλο πορώδες. Η κύρια υδροφορία της λεκάνης παρατηρείται στους δύο ανθρακικούς υδροφορείς, τους ασβεστόλιθους του Παντοκράτορα και των Βιγλών με τα όριά τους να μην έχουν διευκρινιστεί. Πρόκειται για ανθρακικούς σχηματισμούς που έχουν αναπτύξει δευτερογενές πορώδες και υψηλή κατείσδυση. Οι ασβεστόλιθοι της Βίγλας χαρακτηρίζονται στο σύνολό τους ως ημιπερατοί, καθώς εμφανίζονται περατοί τοπικά με δευτερογενές πορώδες, ενώ αδιαπέρατοι όπου υπερτερούν οι κερατολιθικές και αργιλικές ενστρώσεις (Νικολάου, 2010). Τέλος, οι ασβεστόλιθοι του Παντοκράτορα αποτελούν τον βαθύτερο και καρστικό υδροφορέα της περιοχής ο οποίος διαχωρίζεται από τον υπερκείμενο υδροφορέα μέσω των αδιαπέρατων σχιστόλιθων με Ποσειδωνίες. Στο βάθος του ο σχηματισμός του Παντοκράτορα εμφανίζεται δολομιτιωμένος και με μικρότερη περατότητα.

3.3.2 Παρουσία και τύπος πηγών

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Δυο πηγαίες εμφανίσεις εκδηλώνονται στην περιοχή μελέτης (Σχ. 3.5. τομή Α-Ά). Η πρώτη εμφανίζεται σε υψόμετρο 1140 μ. και πρόκειται για καρστική πηγή επαφής που εκφορτίζει στην επαφή των ασβεστόλιθων της Βίγλας και των σχιστόλιθων με ποσειδωνίες. Η επιφάνεια του ρήγματος ΒΔ-ΝΑ διεύθυνσης και Δ κλίσης αποτελεί φραγμό προς τα Α μη επιτρέποντας διαφυγές προς τον Παντοκράτορα. Ο αδιαπέρατος σχιστόλιθος με ποσειδωνίες λειτουργεί ως το επίπεδο βάσης. Το νερό εκφορτίζει μέσω του σχηματισμού της Βίγλας η οποία παρουσιάζει δευτερογενές πορώδες λόγω τεκτονισμού ή/και καρστικοποίησης. Η δεύτερη πηγή βρίσκεται στη βάση της λεκάνης μελέτης κατάντη του οικισμού Περίβλεπτος και σε υψόμετρο 465 μ. Πρόκειται για την πηγή της Τούμπας, η οποία σύμφωνα με μελέτες (Βαλκανάς κ.ά., 1990, Καρακίτσιος, 2010) χαρακτηρίζεται ως πηγή υπερχείλισης, σχετίζεται με την κύρια υδροφορία του βόρειου τμήματος του λεκανοπεδίου Ιωαννίνων (λεκάνη Λαψίστας) και προέρχεται από την εκφόρτιση του συστήματος των καρστικοποιημένων ανθρακικών και των πορωδών πλευρικών κορημάτων. Στην λίμνη έχουν τοποθετηθεί υδρομαστευτικές γεωτρήσεις όπου γίνονται αντλήσεις νερού για την ύδρευση των δήμων και κοινοτήτων του λεκανοπεδίου (γεωτρήσεις του ΣΥΔΚΛΙ). Η παρούσα εργασία δεν έχει σχέση με τη μελέτη αυτής της πηγής, απλά αναφέρονται κάποια χαρακτηριστικά της.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το υπόγειο νερό χαρακτηρίζεται από φυσικοχημικές παραμέτρους βάση των οποίων γίνεται η σύγκριση της ποιότητάς του. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις αυτών των τιμών για τα δείγματα νερού που συλλέχθηκαν. Από τις αναλύσεις των δειγμάτων νερού σε κύρια κατιόντα και ανιόντα προκύπτει η ταξινόμηση αυτού με τη βοήθεια των λόγων των στοιχείων με πιο διαδεδομένη μέθοδο τη χρήση διαγραμμάτων Piper και Durov όπως περιγράφεται στο επόμενο κεφάλαιο. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

4.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

μήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

4

Η μελέτη των ορυκτολογικών, κοκκομετρικών και γεωχημικών χαρακτηριστικών της περιοχής ενδιαφέροντος περιλαμβάνει τη δειγματοληψία πετρωμάτων, εδάφους και νερού και την ανάλυση αυτών. Συγκεκριμένα, συλλέχθηκαν δείγματα από (Σχ. 4.1):

- πέντε (5) θέσεις πετρωμάτων
- πέντε (5) θέσεις εδάφους
- τέσσερεις (4) θέσεις υπόγειου νερού



Σχήμα 4.1. Σημεία δειγματοληψίας και οι γεωλογικοί σχηματισμοί που αντιστοιχούν (ΙΓΜΕ 1976).

4.1.1 Δειγματοληψία πετρώματος

Από την υπαίθρια παρατήρηση επιλέχθηκαν 5 θέσεις πετρωμάτων κατά μήκος της τομής των σχηματισμών του Παντοκράτορα και των σχιστόλιθων με ποσειδωνίες (Σχ. 4.1 - κόκκινα σημεία) με κριτήριο την εμφάνιση οργανικού και φωσφορικού υλικού. Από αυτές συλλέχθηκαν αντιπροσωπευτικά δείγματα (P1, P2, P3, P4, P5) βάρους περίπου 1kg, (Σχ. 4.2. έως Σχ.4.6.) και αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό των ορυκτολογικών και γεωχημικών χαρακτηριστικών τους.



Σχήμα 4.1. Θέση δειγματοληψίας P1. Ασβεστόλιθος του Παντοκράτορα με φωσφορούχο υλικό σε ιζηματογενείς φλέβες στα κενά και τις διακλάσεις του τεκτονισμένου ασβεστόλιθου.



Σχήμα 4.2. Θέση δειγματοληψίας P2. Ασβεστόλιθος του Παντοκράτορα με φωσφορούχο υλικό πλούσιο σε οργανικά ως υλικό διαποτίσεως/πλήρωσης στα κενά και τις διακλάσεις του τεκτονισμένου ασβεστόλιθου.



Σχήμα 4.3. Θέση δειγματοληψίας P3. Ασβεστόλιθος του Παντοκράτορα με φωσφορούχο υλικό πλούσιο σε οργανικά ως υλικό διαποτίσεως/πλήρωσης στα κενά και τις διακλάσεις του τεκτονισμένου ασβεστόλιθου.



Σχήμα 4.4. Θέση δειγματοληψίας P4. Ασβεστόλιθος του Παντοκράτορα με φωσφορούχο υλικό πλούσιο σε οργανικά ως υλικό διαποτίσεων/πλήρωσης στα κενά και τις διακλάσεις του τεκτονισμένου ασβεστόλιθου.



Σχήμα 4.5. Θέση δειγματοληψίας Ρ5. Σχιστόλιθοι με Ποσειδωνίες.

Για τις θέσεις P1-P4 που συλλέχθηκαν από τον ασβεστόλιθο του Παντοκράτορα έγινε περαιτέρω διαχωρισμός και επιμέρους μελέτη της ανθρακικής και της φωσφορικής φάσης (PM για την φωσφορική/οργανική φάση και PA για την ανθρακική, δηλαδή το περιβάλλον πέτρωμα). Οι σκουρόχρωμες οργανικές φάσεις που συλλέχθηκαν εμφανίζονται είτε σε μορφή φλεβών, είτε ως υλικό πλήρωσης στα σπασίματα και τις διακλάσεις του κατακλασμένου ασβεστόλιθου, ενώ εκλύουν χαρακτηριστική μυρωδιά βιτουμενίων με το σπάσιμο. Το δείγμα P5 συλλέχθηκε από τους σχιστόλιθους με ποσειδωνίες, ο οποίοι κατά θέσεις εμφανίζουν πυριτικές ενστρώσεις (IΓΜΕ 1976).

4.1.2 Δειγματοληψία εδάφους

Η δειγματοληψία των εδαφικών ιζημάτων πραγματοποιήθηκε στα Τεταρτογενή κορήματα και στις αλλουβιακές αποθέσεις για τον έλεγχο της διασποράς των διαβρωμένων υλικών του Μιτσικελίου προς την λεκάνη. Συνολικά συλλέχθηκαν κατά την περίοδο του Οκτωβρίου 2016 δείγματα από 5 θέσεις εδάφους στην πορεία των ρεμάτων (Σχ. 4.1 – μαύρα σημεία). Ανάλογα με τη συμπεριφορά του εδάφους κάθε θέσης λήφθηκαν δείγματα από βάθη 0-0,10m, 0,45-0,55m και 0,90-1m και οι κωδικοί των δειγμάτων αναφέρονται

στον Πιν. 5.1. Η λήψη των δειγμάτων έγινε με τη χρήση περιστρεφόμενου δειγματολήπτη, πλαστικής σπάτουλας και τοποθετήθηκαν σε πλαστικές σακούλες. Πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση για κάθε ένα από τα 9 εδαφικά δείγματα μετά την απομάκρυνση των συγκολλητικών ουσιών με την διαδικασία που περιγράφεται παρακάτω. Για τη συσχέτιση των αποτελεσμάτων μεταξύ τους η εδαφική θέση T1 επιλέχθηκε διότι βρίσκεται πλησίον της θέσης πετρώματος P1 και η εδαφική θέση T5 πλησίον του δείγματος νερού KP4.

4.1.3 Δειγματοληψία νερού

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η δειγματοληψία νερού πραγματοποιήθηκε κατά την ξηρή περίοδο τον μήνα Οκτώβριο. Τα δείγματα νερού συλλέχθηκαν από μια πηγή και τρεις υδροληπτικές γεωτρήσεις κατά μήκος της περιοχής μελέτης, το KP1 από καρστική πηγή και τα KP2, KP3, KP4 από γεωτρήσεις (Σχ. 4.1. - μπλε σημεία). Τα δείγματα πέρασαν από επιτόπια διήθηση με φίλτρο 0,45 μm, τμήμα τους οξινίστηκε με διάλυμα HNO₃ 0,5M και συντηρήθηκαν στους 4 °C ώστε να αναλυθούν για τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους, τα ιχνοστοιχεία και ισότοπα U όπως περιγράφεται παρακάτω.

4.2 ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ – ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ

Τα ιστολογικά, ορυκτολογικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των εξεταζόμενων φωσφορικών σχηματισμών έγινε με παρατήρηση σε πολωτικό μικροσκόπιο. Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκαν λεπτές-στιλπνές τομές αντιπροσωπευτικών δειγμάτων στο παρασκευαστήριο λεπτών-στιλπνών τομών του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ.

4.3 ΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΛΙΘΟΛΟΓΙΚΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ

Τα δείγματα εδάφους που συλλέχθηκαν αφού πρώτα ξηράθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για να αποβάλουν τη φυσική τους υγρασία, επεξεργάστηκαν με τον ακόλουθο τρόπο ώστε να ταξινομηθούν λιθολογικά.

Με ελαφριά απότριψη σε γουδί πορσελάνης αποσυσσωματώθηκαν τα αδρόκοκκα

κλάσματα (>2 mm) και διαχωρίστηκαν από τα λεπτόκοκκα (<2 mm) με τη χρήση κόσκινου. Το >2 mm κλάσμα συλλέχθηκε και ζυγίστηκε ώστε να υπολογισθεί η εκατοστιαία αναλογία του σε κάθε δείγμα. Το λεπτόκοκκο (<2 mm) κλάσμα υποβλήθηκε σε χημικές κατεργασίες κατά Jackson που είναι απαραίτητες για την απομάκρυνση των συγκολλητικών υλικών και το διαμερισμό των συστατικών τους. Ακολούθησε κλασματοποίηση των κατεργασμένων δειγμάτων για τον υπολογισμό τη ποσοστιαίας αναλογίας των λιθολογικών κλασμάτων της άμμου, ιλύος και αργίλου. Για την αξιοπιστία του μηχανικού διαχωρισμού ενός ιζήματος ή εδάφους στα διάφορα κλάσματα άμμου, ιλύος και αργίλου είναι απαραίτητος ο διαμερισμός των συστατικών του. Ο διαμερισμός αυτός περιλαμβάνει την απομάκρυνση των διαλυτών ηλεκτρολυτών και των δισθενών εναλλακτικών κατιόντων, καθώς επίσης και την απομάκρυνση των χημικών συγκολλητικών ουσιών, όπως είναι :

i. Ανθρακικά άλατα του Ca και Mg.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- ii. Οργανική ύλη και οξείδια του Mn
- iii. Ελεύθερα οξείδια του Fe και Mn και υδροξείδια του Fe.
- iv. Κολλοειδή οξείδια του Si και Al.

Τα ρυθμιστικά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό είναι:

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

Οι χημικές κατεργασίες διαμερισμού των συστατικών των υπό μελέτη ιζημάτων περιγράφονται παρακάτω με τη σειρά που πραγματοποιήθηκαν.

4.3.1 Απομάκρυνση ανθρακικών αλάτων

Έπειτα από ξήρανση και απομάκρυνση της φυσικής υγρασίας του αρχικού υλικού, από το αποσυσσωματωμένο <2 mm κλάσμα κάθε δείγματος λαμβάνεται αντιπροσωπευτική ποσότητα 20 g η οποία τοποθετείτε σε γυάλινη φιάλη φυγοκέντρισης των 250 ml γνωστού βάρους. Προστίθενται 100 ml ρυθμιστικού διαλύματος 1N οξικού νατρίου – οξικού οξέος με pH 5,0 και με τη χρήση γυάλινης ράβδου το υλικό αναδεύτηκε έντονα. Το αιώρημα χωνεύεται σε υδρόλουτρο θερμοκρασίας 78°C για 30 λεπτά περίπου με τακτικές αναδεύσεις. Κατόπιν, απομακρύνεται από το υδρόλουτρο και διαχωρίζεται η υγρή από τη στερεή φάση με φυγοκεντρική πλύση. Ακολούθησαν άλλες δύο φυγοκεντρικές πλύσεις με το ίδιο ρυθμιστικό διάλυμα. Τέλος, το δείγμα ξεπλένεται με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση της περίσσειας του ρυθμιστικού διαλύματος και τοποθετείτε σε φούρνο στους 60 °C για ξήρανση. Όταν το βάρος του σταθεροποιηθεί, απομακρύνεται από το φούρνο, αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου για 3 ώρες και ζυγίζεται. Η διαφορά βάρους αντιστοιχεί στην απομάκρυνση των ανθρακικών αλάτων και προσδιορίζεται η εκατοστιαία αναλογία τους κατά βάρος.

4.3.2 Απομάκρυνση οργανικής ύλης και MnO₂

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το δείγμα είναι τώρα ελεύθερο ανθρακικών συγκολλητικών ουσιών και ελαφρώς όξινο, λόγω της κατεργασίας του με το προηγούμενο ρυθμιστικό διάλυμα. Η κατάσταση αυτή ευνοεί την επίδραση του H₂O₂ στην περιεχόμενη οργανική ύλη.

Στη φιάλη φυγοκέντρισης των 250 ml προστίθενται περίπου 20 ml απιονισμένου νερού για να αποφευχθεί η ξήρανση του δείγματος και τοποθετείται σε υδρόλουτρο με θερμοκρασία περίπου 78°C. Με συνεχή ανάδευση προστίθενται 5 ml H_2O_2 σε κάθε φιάλη. Δείγματα πλούσια σε οργανική ύλη προκαλούν έντονη αντίδραση. Για την αποφυγή υπερχείλισης και κατ' επέκταση απώλεια υλικού είναι απαραίτητη η διαρκής ανάδευση και σε επείγουσες καταστάσεις η αντίδραση επιβραδύνεται με ψύξη της φιάλης σε κρύο νερό. Όταν ολοκληρωθεί η αντίδραση προσθέτονται 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 προσθέτονται 30 ml H₂O₂) με ρυθμό ανάλογα τη συμπεριφορά του εδαφικού υλικού. Αφού προστεθούν τα 30ml η φιάλη καλύπτεται με ύαλους ωρολογίου και παραμένει στο υδρόλουτρο για 3 ώρες. Έπειτα οι φιάλες απομακρύνονται από το υδρόλουτρο, τα τοιχώματά τους πλένονται με το ρυθμιστικό διάλυμα με pH 5,0, συμπληρώνεται κάθε μία με 100 ml ρυθμιστικού διαλύματος και γίνεται διαχωρισμός της υγρής από τη στερεή φάση με φυγοκεντρική πλύση. Ακολουθούν μια φυγοκεντρική πλύση με το ίδιο διάλυμα και μια με μεθανόλη (CH₃OH). Το σκούρο χρώμα του αρχικού υλικού που οφείλεται στην παρουσία οργανικής ύλης, έχει σχεδόν εκλείψει.

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

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

Η οξείδωση της οργανικής ύλης πραγματοποιείται ουσιαστικά από το ατομικό οξυγόνο που προκύπτει από τη διάσπαση του H_2O_2 ($H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$). Παρότι αρκετές φορές το περιεχόμενο της οργανικής ύλης είναι αμελητέο, η κατεργασία με H_2O_2 δεν παραλείπεται, λόγω της ευνοϊκής του επίδρασης στο διαμερισμό των τυχόν κολλοειδών συστατικών του δείγματος.

Τα δείγματα τοποθετούνται στον φούρνο περίπου στους 60 °C για ξήρανση και ζύγισμα. Η διαφορά βάρους αντιστοιχεί στην απομάκρυνση της οργανικής ύλης και του MnO₂ και από αυτή προσδιορίζεται η εκατοστιαία αναλογία τους κατά βάρος.

4.3.3 Απομάκρυνση οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η απομάκρυνση των άμορφων χιτώνων και κρυστάλλων των οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου (ιδίως του αιματίτη και του γκαιτίτη), ευνοεί το διαμερισμό των πυριτικών συστατικών του δείγματος.

Η μέθοδος που ακολουθεί χρησιμοποιεί διθειονικό νάτριο (Na₂S₂O₄) ως αναγωγικό μέσο, διττανθρακικό νάτριο (NaHCO₃) ως ρυθμιστικό διάλυμα και κιτρικό νάτριο (Na₃C₆H₅O₇.2H₂O) ως παράγοντα συμπλοκοποίησης του δισθενούς (Fe²⁺) και τρισθενούς (Fe³⁺) σιδήρου.

Η κατεργασία αυτή ξεκινά, μετά την πλύση με μεθανόλη στο προηγούμενο στάδιο, με την προσθήκη περίπου 15 ml κορεσμένου διαλύματος NaCl σε κάθε φυγοκεντρική φιάλη. Συμπληρώνεται 150 ml περίπου απιονισμένου H₂O, το δείγμα αναδεύεται έντονα και διαχωρίζεται η ρευστή από τη στερεή φάση με φυγοκεντρική πλύση. Ακολουθεί προσθήκη περίπου 100 ml του ρυθμιστικού διαλύματος pH 7,3 σε κάθε φιάλη, ανάδευση και τοποθέτηση στο υδρόλουτρο. Όταν η θερμοκρασία φτάσει περίπου στους 78°C (όχι μεγαλύτερη από 80 γιατί σχηματίζεται FeS₂), προστίθενται 4 g διθειονικού νατρίου. Το αιώρημα αναδεύεται γρήγορα και αφήνεται στο υδρόλουτρο για 15 λεπτά περίπου. Η φιάλη απομακρύνεται από το λουτρό και διαχωρίζεται η ρευστή από τη στερεή φάση με φυγοκεντρική πλύση. Ακολουθούν μια φυγοκεντρική πλύση με 50 ml του ίδιου ρυθμιστικού διαλύματος, μια με απιονισμένο νερό και μια με μεθανόλη.

Τέλος, η φιάλη τοποθετείται στον φούρνο περίπου στους 60 °C για ξήρανση και ζύγισμα. Η διαφορά βάρους αντιστοιχεί στην απομάκρυνση των οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου και από αυτή προσδιορίζεται η εκατοστιαία αναλογία τους κατά βάρος.

Μετά την ολοκλήρωση της απομάκρυνσης των συγκολλητικών ουσιών προστίθεται απιονισμένο νερό, πραγματοποιείται ανάδευση σε δονητή υπερήχων και ακολουθεί η κλασματοποίηση των κλαστικών κόκκων του δείγματος.

4.3.4 Κλασματοποίηση

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η κλασματοποίηση των δειγμάτων σε άμμο, ιλύ και άργιλο βασίζεται στην ταχύτητα καθίζησης των κόκκων μετά από αιώρηση σε απιονισμένο νερό, σύμφωνα με το νόμο του Stokes (Tucker, 2001).

Παρόλο που οι κόκκοι των ορυκτών έχουν διαφορετικό σχήμα, είναι διεθνώς αποδεκτό ότι για διαμέτρους <20 μm τα σωματίδια αυτά έχουν σφαιρική διάμετρο που ονομάζεται ισοδύναμη σφαιρική διάμετρο Αυτό σημαίνει πως τα θεωρητικά αυτά σφαιρικά σωματίδια έχουν τις ίδιες ταχύτητες καθίζησης με τα πραγματικά ακολουθώντας το νόμο του Stokes. Για μεγέθη σωματιδίων >20 μm, η ισοδύναμη σφαιρική διάμετρος αναφέρεται στο μέγεθος των οπών (βροχίδες) του κόσκινου που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό αυτών των σωματιδίων.

Σύμφωνα με τον Stokes, η ταχύτητα καθίζησης U (cm/sec) ενός σωματιδίου πυκνότητας ps (g/cm³) και διαμέτρου d (cm) μέσα σε ένα υγρό πυκνότητας ρ (g/cm³) και ιξώδους η (poises, g sec⁻¹ cm⁻¹), είναι:

$$U = \frac{(\rho_s - \rho) \times g \times d^2}{18 \times \eta}$$
, όπου g είναι η επιτάχυνση της βαρύτητας (cm sec⁻²).

Οι πυκνότητες των σωματιδίων διαφέρουν από ορυκτό σε ορυκτό, έτσι χρησιμοποιείται μια μέση πυκνότητα για ένα συγκεκριμένο κλάσμα. Για κλάσματα ιζημάτων με διαμέτρους κόκκων >2 μm η πυκνότητα παίρνεται ίση με 2,65 g/cm³, ενώ για διαμέτρους κόκκων <2 μm παίρνεται ίση με 2,50 g/cm³.

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται τα κλάσματα που διαχωρίστηκαν στην παρούσα μελέτη μαζί με τους αναγκαίους χρόνους απόληψής τους (σε θερμοκρασία νερού περίπου 20°C). Αρχικά, το κλάσμα της άμμου πάρθηκε με ελεύθερη πτώση των κόκκων σε αιώρημα απιονισμένου νερού μόνο με τη δράση της επιτάχυνσης της βαρύτητας.

Ο διαχωρισμός της ιλύος από την άργιλο πραγματοποιήθηκε με φυγοκεντρική επιτάχυνση σε συνθήκες 1000 rpm για 3 λεπτά. Χρησιμοποιήθηκε φυγόκεντρος τύπου Rotanda 460 (Hettich, Germany) που διαθέτει ο Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ.

Πίνακας 4.1. Κοκκομετρικά μεγέθη και χρόνοι απόληψής τους (Τσιραμπίδης 2008).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Κλάσμ	α Διάμετρος Κόκκων (μm)	Χρόνος απόληψης
Аµµо	ς 63	Πτώση σε στήλη νερού 4 cm: 12 sec
Ιλύς	63 – 2	ίζημα στις 1000 rpm για 3'
Άργιλα	ος < 2	Αιώρημα στις 1000 rpm για 3'

Πριν από κάθε ελεύθερη πτώση ή φυγοκέντριση, γίνεται έντονη ανάδευση με δονητή υπερήχων για να επιτευχθεί πλήρης αιώρηση του υλικού. Για κάθε κλάσμα επαναλήφθηκε τρεις φορές ο τρόπος απόληψής του (καθίζηση ή φυγοκέντριση), αφού πρώτα πραγματοποιείται ανάδευση με το δονητή υπερήχων και αποταμίευση του υπερκείμενου αιωρήματος που περιέχει το λεπτομερέστερο κλάσμα. Η εκτίμηση του βαθμού διαύγειας του υπερκείμενου υγρού για την ολοκλήρωση της απόληψης ενός συγκεκριμένου κλάσματος είναι υποκειμενική. Επίσης, ο χρόνος παραμονής του δείγματος στον δονητή υπερήχων δεν πρέπει να είναι μεγάλος για να αποφεύγεται η θρόμβωση των κόκκων, εξαιτίας της υπερθέρμανσης του αιωρήματος (Τσιραμπίδης 2008).

Τέλος, όλα τα κλάσματα τοποθετήθηκαν σε κάψες πορσελάνης και ξηράθηκαν σε φούρνο σε θερμοκρασία 60°C, ζυγίστηκαν και προσδιορίστηκε η εκατοστιαία αναλογία κατά βάρος κάθε κλάσματος σε κάθε δείγμα.

Τα αποτελέσματα της κλασματοποίησης τοποθετήθηκαν σε τριγωνικά διαγράμματα κατά Folk et al. (1970) για την λιθολογική ταξινόμηση των δειγμάτων. Για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαγράμματα που κατασκευάστηκαν με την εφαρμογή Origin που διατίθεται από το Α.Π.Θ.

4.4 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) εφαρμόστηκε τόσο για τα δείγματα πετρώματος, ξεχωριστά για την φωσφορική και την ανθρακική φάση, όσο και τα δείγματα ιζημάτων για κάθε κλάσμα άμμου, ιλύος και αργίλου που διαχωρίστηκαν με την διαδικασία που αναλύθηκε στην προηγούμενη ενότητα. Σκοπός είναι ο προσδιορισμός της ποιοτικής και ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης και ο υπολογισμός του ποσοστού των κρυσταλλικών και άμορφων φάσεων. Η μέθοδος εκτίμησης του ποσοστού των άμορφων φάσεων που χρησιμοποιήθηκε περιγράφεται από τους Καντηράνης κ.ά. (2004) με ακρίβεια ±2% κ.β.

Από κάθε δείγμα πετρώματος και κλάσματος ιζήματος λήφθηκαν περίπου 2 g αντιπροσωπευτικού υλικού τα οποία κονιοποιήθηκαν στο χέρι σε γουδί αχάτη μέχρις ότου προκύψει αναφή σκόνη (<20μm) για την προετοιμασία παρασκευασμάτων κόνεως τυχαίου προσανατολισμού σε ειδικές αντικειμενοφόρες πλάκες.

Όλες οι μετρήσεις για τα δείγματα πετρωμάτων και κλασμάτων ιζημάτων λήφθηκαν σε περιθλασίμετρο τύπου Philips PW1820/00 με μικροεπεξεργαστή PW1710/00, λυχνία χαλκού και φίλτρο Ni= 0,0170 mm για τη λήψη ακτινοβολίας με μήκος κύματος Cu_{Kα} 1,54184 Å, περιοχή σάρωσης 3-63 ° 2θ και ταχύτητα σάρωσης 1,2°/min. Όλες οι συνθήκες προετοιμασίας των παρασκευασμάτων ήταν οι ίδιες, ενώ οι αναλύσεις έγιναν στο περιθλασίμετρο του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ.

4.5 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Από τις λεπτές-στιλπνές τομές των πετρωμάτων που κατασκευάστηκαν έγινε μορφολογική παρατήρηση, μικροανάλυση και λήψη δεδομένων και εικόνων σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) του Διατμηματικού Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας της Σχολής Θετικών Επιστημών του ΑΠΘ. Το διάγραμμα ενέργειας που προκύπτει προσφέρει πληροφορίες για τη χημική σύσταση του δείγματος. Είναι λοιπόν δυνατή η στοιχειομετρική ανάλυση του δείγματος, δηλαδή η μικροανάλυση. Βάσει των αποτελεσμάτων της μικροανάλυσης προέκυψε ο χημικός τύπος του περιεχόμενου απατίτη με τη χρήση των υπολογιστικών φύλλων ΑΡΑΤΙΤΕ CALCULATION SHEET © GabbroSoft 2011.

4.6 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

Το περιεχόμενο κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων προσδιορίστηκε με την πραγματοποίηση χημικών αναλύσεων ολικού πετρώματος. Αντιπροσωπευτικό δείγμα 10 g από κάθε δείγμα φωσφορικού πετρώματος στάλθηκε στα εργαστήρια της εταιρίας Activation Laboratories Ltd. στον Καναδά.

Η ανάλυση για τον προσδιορισμό του ποσοστού συμμετοχής των κύριων στοιχείων (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅ και Απώλεια πύρωσης) στα δείγματα έγινε με τη μέθοδο FUS-ICP (Fusion-Inductively Coupled Plasma) μετά από σύντηξη

αυτών με μεταβορικό λίθιο (LiBO₂) και τετραβορικό λίθιο (Li₂B₄O₇). Το όριο ανίχνευσης για όλα τα κύρια στοιχεία ήταν 0,01%, εκτός από το TiO₂ που ήταν 0,001%.

Με τη μέθοδο ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) μετρήθηκαν τα ιχνοστοιχεία Be, Sr, V, Y, Zr μετά από σύντηξη αυτών με μεταβορικό λίθιο (LiBO₂) και τετραβορικό λίθιο (Li₂B₄O₇) και όριο ανίχνευσης 1, 2, 5, 1 και 4 ppm, αντίστοιχα.

Με τη μέθοδο INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis) μετρήθηκαν τα ιχνοστοιχεία Au, Br, Co, Cr, Cs, Eu, Hf, Hg, Ir, La, Lu, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, W και Yb. Τα όρια ανιχνευσιμότητας δίνονται στον πίνακα 3.1. Τα ιχνοστοιχεία Ag, As και Ba μετρήθηκαν με τη συνδυαστική μέθοδο INAA/ολική διαλυτοποίηση και μέτρηση με ICP με όρια ανιχνευσιμότητας 0,5, 2 και 3 ppm, αντίστοιχα.

Τέλος, με τη μέθοδο ICP μετρήθηκαν το S και τα ιχνοστοιχεία Bi, Cd, Cu, Mo, Ni, Pb και Zn μετά από ολική διαλυτοποίηση σε ένα διάλυμα HClO₄, HNO₃, HCl και HF στους 200 °C μέχρι την πλήρη εξάτμιση και στη συνέχεια αραίωση σε βασιλικό νερό. Τα όρια ανιχνευσιμότητας ήταν 2, 0,5, 1, 5, 1, 5 και 2 ppm, αντίστοιχα.

Ακολούθησαν συσχετίσεις προκειμένου να συγκριθούν τα περιεχόμενα κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία με τις μέσες τιμές που αναφέρονται βιβλιογραφικά για τη μέση σύσταση του ανώτερου φλοιού, των φωσφοριτών, των σχιστοπηλών και των ιζημάτων βαθιάς θάλασσας.

4.7 ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΥΠΟΓΕΙΟΥ ΝΕΡΟΥ

4.7.1 Χημικές αναλύσεις νερού

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η υδροχημεία των τεσσάρων δειγμάτων νερού της περιοχής υπολογίστηκε με μετρήσεις των φυσικοχημικών παραμέτρων (pH, αγωγιμότητα, Eh, διαλυμένο οξυγόνο, σκληρότητα ολική, παροδική και μόνιμη), των ανιόντων (HCO₃⁻, CO₃²⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻, NO₃⁻ και PO₄³⁻), των κατιόντων (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Li⁺, Sr²⁺ και NH₄⁺), των ιχνοστοιχείων (Sb, As, Cd, Cr_{tot}, Cr⁶⁺, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, Co, Mo, Zn και Hg) και ουσιών χωρίς φορτίο (SiO₂, B και T.O.C.). Οι αναλύσεις έγιναν στο εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του ΑΠΘ. Τα αποτελέσματα επεξεργάστηκαν με την εφαρμογή Aquachem και χρήση διαγραμμάτων Piper και Durov για την εύρεση του υδροχημικού τύπου των νερών της περιοχής.

4.7.2 Ισοτοπικές αναλύσεις ουρανίου (U)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι αναλύσεις ουρανίου και των ισοτόπων του για τα τέσσερα δείγματα νερού πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Χημείας Τροφίμων και Περιβάλλοντος του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης της ραδιενέργειας ουρανίου σε νερά με αφασματοσκοπία και εκτίμηση της αντίστοιχης ραδιολογικής δόσης. Μετά την βαθμονόμηση του α-Φασματογράφου πραγματοποιείται ιονανταλλακτικός διαχωρισμός του ουρανίου από τα υδατικά δείγματα, ηλεκτροεναπόθεση και α-ραδιομετρία του και τέλος ανάλυση του α-φάσματος για προσδιορισμό των επιπέδων και της ισοτοπικής αφθονίας του ουρανίου. Από το ρυθμό κρούσεων (cps) και λαμβάνοντας υπόψη την απόδοση του ανιχνευτή (10%) και τη χημική απόδοση της μεθόδου (80%) υπολογίζεται η συγκέντρωση ραδιενέργειας (Bq/I) του ουρανίου (Bq/I) από τη συγκέντρωση ραδιενέργειας (Bq/I) του ουρανίου (Bq/I) από τη συγκέντρωση ραδιενέργειας (Bq/I) του ουρανίου (238 υ και την ειδική του ενεργότητα που ισούται με 12,445 Bq/g.



ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Π.Θ

5

5.1 ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ – ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ

Γενικά στις εμφανίσεις απατιτών παρουσιάζεται δυσκολία στη σύγκριση της οπτικής παρατήρησης και των μικροσκοπικών χαρακτηριστικών τους λόγω των πολλών διαφορετικών συστάσεων που μπορεί να εμφανίσει η ομάδα αυτή των ορυκτών όταν είναι ιζηματογενούς προέλευσης. Στην παρούσα εργασία από την πετρογραφική μελέτη των εξεταζόμενων δειγμάτων φωσφορικών πετρωμάτων (Σχ. 5.1 έως Σχ. 5.6.) προκύπτουν τα εξής:

- Αναγνωρίζεται φωσφορική ιλύς. Πρόκειται για μια ισότροπη καστανόχρωμη μάζα που καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος των τομών και παρουσιάζει ασθενή έως καθόλου πλεοχρωισμό. Η ισότροπη αυτή ιλύς αναφέρεται ως κολλοφανές (collophane) (Bartels and Gurr, 1994). Το κολλοφανές αποτελεί έναν γενικότερο όρο που περιλαμβάνει την ομάδα των απατιτών που δεν είναι εύκολο να αναγνωριστούν και διαχωριστούν (Pettijonh, 1957). Ο Cook (1976) περιγράφει ως φωσφολουτίτη (phospholutite) τον φωσφορίτη που αποτελείται από κολλοφανή απατίτη.
- Αναγνωρίζονται βιοκλάστες (ως άρτια απολιθώματα ή θραύσματα αυτών). Περιέχονται στη φωσφορική ιλύ σε μικρό ποσοστό και είναι μικρού μεγέθους. Παρουσιάζουν τεφρό χρώμα και είναι πληρωμένα με κρυσταλλικό ασβεστίτη (σπαρίτης).
- Εντοπίζονται γωνιώδη τεμάχη ασβεστόλιθου τεφρού χρώματος με απολιθώματα. Μέσα στην φωσφορική ιλύ φαίνεται να πλέουν ακανόνιστα τεμάχη ποικίλου μεγέθους του περιβάλλοντος πετρώματος που είναι ένας βιομικρίτης.
- Παρατηρούνται δυο γενιές ασβεστιτικών φλεβών που διατρέχουν το φωσφορικό υλικό.
 Η πρώτη γενιά αποτελείται από λεπτομερή φλεβίδια σε όλη την τομή άτακτα αναπτυγμένα μικροκρυσταλλικά-μικρίτης, που διακόπτονται και μετατοπίζονται από φλέβες δεύτερης γενιάς πληρωμένες με αδροκρυσταλλικό ασβεστίτη-σπαρίτης. Οι δεύτερης γενιάς σπαριτικές φλέβες, εμφανίζονται πιο διευρυμένες από τις μικριτικές και είναι μεταγενέστερες, καθώς διακόπτουν τόσο μικριτικά φλεβίδια, όσο και τεμάχη βιομικρίτη.
- Σιδηροξείδια εντοπίζονται στα όρια των δευτερογενών φλεβών καθώς και διάσπαρτα στο κολλοφανές.



Σχήμα 5.1 – 5.6. Αντιπροσωπευτικές εικόνες από το πολωτικό μικροσκόπιο του δείγματος P1. Δεξιά με πολωτή (// N), αριστερά με πολωτή και αναλυτή (⊥ N). Τα τεφρά είναι τα ανθρακικά (βιομικρίτης) και τα καστανά το φωσφορικό υλικό (κολλοφανές). Cc : ασβεστίτης, Fe-OH : σιδηροξείδια, Ap+O.M : απατίτης + οργανική ύλη.

Στην φωσφορική μάζα των Ιουρασικών φωσφοριτών οι Βεκιος και Χιώτης (1993) αναφέρουν πως έχουν βρεθεί απολιθώματα Ποσειδωνιών. Απατιτικοί ιδιόμορφοι κρύσταλλοι δεν βρέθηκαν στα ανθρακικά τεμάχη, ούτε στις δεύτερης γενιάς σπαριτικές φλέβες. Η παρουσία γωνιωδών τεμαχών βιομικρίτη στη μάζα του κολλοφανούς υποδεικνύει απόθεση της φωσφορικής φάσης κατά ή μετά τον τεκτονισμό του ασβεστόλιθου και η ανάπτυξη του φωσφορικού υλικού γύρω από τα τεμάχη βιομικρίτη υποδεικνύει την προέλευσή του από οργανική ύλη αυτού, ενισχύοντας το μοντέλο σχηματισμού με τη δράση των ανοδικών ρευμάτων. Η παρουσία σιδηροξειδίων τόσο στις φλέβες όσο και στη μάζα της ιλύος υποδηλώνει την μετακίνηση Fe και Al και την καταβύθισή τους με τη μορφή οξειδίων και άλλων συμπλόκων πιθανόν κατά τη διαδικασία της διαγένεσης σε ένα υποξικό έως ανοξικό περιβάλλον.

5.2 ΛΙΘΟΛΟΓΙΚΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης των εδαφικών ιζημάτων της περιοχής μελέτης παρουσιάζονται στον Πίν. 5.1 όπως προέκυψαν μετά τις κατεργασίες κατά Jackson.

Δείγμα (βάθος)	Κροκάλες (≥2mm)	Άμμος (2mm-63μm)	Ιλύς (63-2μm)	Άργιλος (< 2μm)	COI*	Σύνολο				
T1.1 (0-0,10m)	18,7	46,1	10,5	20,9	3,8	100,0				
T2.1 (0-0,10m)	52,2	29,2	4,6	5,0	9,0	100,0				
T3.1 (0-0,10m)	52,0	29,1	5,9	5,9	7,1	100,0				
T3.2 (0,45-0,55m)	62,2	27,5	2,3	2,4	5,6	100,0				
T4.1 (0-0,10m)	52,0	32,9	5,8	5,6	3,7	100,0				
T4.2 (0,45-0,55m)	58,0	28,6	4,6	4,0	4,8	100,0				
T5.1 (0-0,10m)	4,5	14,0	19,6	34,8	27,2	100,0				
T5.2 (0,45-0,55m)	3,1	27,7	23,8	28,9	16,5	100,0				
T5.3 (0,90-1m)	0,0	10,4	33,3	48,7	7,6	100,0				

Πίνακας 5.1. Κοκκομετρική κατανομή (% κ.β.) των κλασμάτων των εδαφικών δειγμάτων.

*COI = σύνολο συγκολλητικών ουσιών (ανθρακικά άλατα, οργανική ύλη και MnO₂, οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου)

Η κοκκομετρική σύσταση των δειγμάτων εμφανίζει μεγάλες διακυμάνσεις με το ποσοστό των κροκαλών να κυμαίνεται από μηδέν (δείγμα T5.3) έως 62,2% κ.β. (δείγμα T3.2). Οι κροκάλες είναι κυρίως ανθρακικές, ενώ το σχήμα τους είναι γωνιώδες έως υπογωνιώδες. Τα ποσοστά της άμμου κυμαίνονται από 10,4 (δείγμα T5.3) έως 46,1% κ.β. (δείγμα T1.1), της ιλύος από 2,3 (δείγμα T3.2) έως 33,3% κ.β. (δείγμα T5.3) και της αργίλου από 2,4 (δείγμα T3.2) έως 48,7% κ.β. (δείγμα T5.3). Γενικά, γίνεται εύκολα αντιληπτή η διαφοροποίηση των ιζημάτων των θέσεων T1-T4 με το T5. Στα T1-T4 εμφανίζεται υψηλό ποσοστό κροκαλών και μικρό ποσοστό ιλύος και αργίλου, ενώ στο T5 παρατηρείται μικρό

ποσοστό κροκαλών και υψηλό ποσοστό στο άθροισμα της ιλύος και αργίλου.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Επίσης, στις θέσεις T1-T4 επικρατούν τα αδρομερή κλάσματα (κροκάλες + άμμος) με τιμές του αθροίσματος αυτού να κυμαίνεται μεταξύ 64,8 (δείγμα T1.1) και 89,7% κ.β. (δείγμα T3.2), ενώ στη θέση T5 επικρατούν τα λεπτομερή κλάσματα (ιλύς + άργιλος) με το άθροισμά τους να κυμαίνεται μεταξύ 52,7 (δείγμα T5.2) και 82,0% κ.β. (δείγμα T5.3). Σε σχέση με το βάθος στα δείγματα T1-T4 τα ποσοστά της ιλύος και της αργίλου παρουσιάζουν τάση να ελαττώνονται με το βάθος, ενώ στη θέση T5 παρατηρείται η αντίστροφη συμπεριφορά, δηλαδή αύξησή τους με το βάθος με ξεκάθαρη τάση επικράτησης της αργίλου που ξεπερνά στον βαθύτερο ορίζοντα το 48% κ.β. (δείγμα T5.3).

Στον Πίν. 5.2 παρατίθενται τα ποσοστά των συγκολλητικών ουσιών. Οι συγκολλητικές ουσίες αποτελούνται από διαλυτές ενώσεις, οργανικές ή ανόργανες, που επικάθονται γύρω από τα κλαστικά μέρη του ιζήματος, προέρχονται συνήθως από τη διάλυση των ορυκτών, των κλαστικών μερών ή οργανικών (ζωικά ή φυτικά) συστατικών και το νερό των πόρων και χαρακτηρίζουν τις συνθήκες του περιβάλλοντος απόθεσης του ιζήματος και της διαγένεσης (Graham and Indorante, 2017). Τα συνολικά ποσοστά τους στα εξεταζόμενα δείγματα παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση από 3,7 (δείγμα T4.1) έως και 27,2% κ.β. (δείγμα T5.1). Η γενική τάση που παρατηρείται είναι τα συγκολλητικά να μειώνονται με το βάθος εκτός της θέσης T4 που εμφανίζεται μία μικρή αύξηση.

Δείγμα (εδαφικά βάθη)	COI*	Ανθρακικά άλατα	Οργανική ύλη και MnO₂	Οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου		
T1.1 (0-0,10m)	3,8	2,4	0,4	1,0		
T2.1 (0-0,10m)	9,0	3,3	2,8	2,9		
T3.1 (0-0,10m)	7,1	2,3	3,9	0,9		
T3.2 (0,45-0,55m)	5,6	3,3	1,7	0,6		
T4.1 (0-0,10m)	3,7	0,1	2,4	1,2		
T4.2 (0,45-0,55m)	4,8	2,4	1,6	0,8		
T5.1 (0-0,10m)	27,2	12,3	13,6	1,3		
T5.2 (0,45-0,55m)	16,5	11,2	2,8	2,5		
T5.3 (0,90-1m)	7,6	3,1	3,9	0,6		

Πίνακας 5.2. Ποσοστιαία αναλογία (% κ.β.) των συγκολλητικών ουσιών.

Επικρατέστερα συγκολλητικά υλικά είναι τα ανθρακικά άλατα, ακολουθεί η οργανική ύλη και το MnO₂, ενώ μικρά ποσοστά εμφανίζουν τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου.

Συγκεκριμένα, τα ανθρακικά άλατα εμφανίζουν τιμές από 0,1 (δείγμα T4.1) έως 12,3%

κ.β. (δείγμα T5.1). Φαίνεται να αυξάνονται με το βάθος στις θέσεις T3 και T4, ενώ στη θέση T5 μειώνονται με το βάθος από 27,2 σε 7,7% κ.β. Η σημαντική παρουσία ανθρακικών πετρωμάτων στην περιοχή μελέτης οδηγεί σε εμπλουτισμό των επιφανειακών και υπόγειων νερών σε ασβέστιο και ανθρακικά ιόντα τα οποία λειτουργούν ως συγκολλητικά υλικά κατά τη διαγένεση των κλαστικών σχηματισμών που εξετάζονται.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τα ποσοστά της οργανικής ύλης και του MnO₂ κυμαίνονται από 0,4 (δείγμα T1.1) έως και 13,6% κ.β. (δείγμα T5.1). Το οργανικό συγκολλητικό υλικό συνδέεται με την αποσύνθεση της οργανικής ύλης που συμμετέχει στην ιζηματογένεση αλλά και με τους φωσφορικούς σχηματισμούς τους περιοχής μελέτης από τους οποίους προκύπτει κλαστικών υλικό που συμμετέχει στην ιζηματογένεση κατάντι της περιοχής μελέτης. Το οργανικό υλικό αποτελεί ρυθμιστικό παράγοντα για το pH και το Eh ενός αποθετικού περιβάλλοντος, δείχνοντας έντονα αναγωγικές συνθήκες. Επικρατεί σε σχέση με τα άλλα συγκολλητικά υλικά στα επιφανειακά τμήματα των κορημάτων (T3.1, T4.1), ενώ φαίνεται να επικρατεί και στο βάθος της θέσης T5.

Τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου κυμαίνονται από 0,6 (δείγματα T3.2 και T5.3) έως 2,9% κ.β. (δείγμα T2.1). Οι σιδηρούχοι χιτώνες αποτελούν τα συγκολλητικά υλικά με τη μικρότερη συμμετοχή στα δείγματα.

Στα τριγωνικά διαγράμματα που ακολουθούν ταξινομούνται κατά Folk et al. (1970) τα κλαστικά ιζήματα με βάση την εκατοστιαία αναλογία των κροκάλων, της άμμου, της ιλύος και της αργίλου. Συγκεκριμένα, στο Σχ. 5.7 προσδιορίζονται οι λιθολογικές τάξεις για δείγματα με κροκάλες >5% κ.β. λαμβάνοντας υπόψη το ποσοστό των κροκάλων και τη σχέση (ιλύς+άργιλος)/άμμος, ενώ στο Σχ. 5.8 παρουσιάζονται οι λιθολογικές τάξεις για τα δείγματα με ποσοστό κροκαλών <5% λαμβάνοντας υπόψη το ποσοστό της άμμου και τη σχέση άργιλος / ιλύς. Από τα διαγράμματα αυτά προκύπτουν οι λιθολογικές τάξεις των δειγμάτων που μελετήθηκαν οι οποίες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίν. 5.3.



Σχήμα 5.7. Ταξινόμηση δειγμάτων με κροκάλες >5% (Τ.1.1, Τ2.1, Τ3.1, Τ3.2, Τ4.2, Τ4.2) κατά Folk et al., 1970.



Σχήμα 5.8. Ταξινόμηση δειγμάτων με κροκάλες <5% (T5.1, T5.2, T5.3) κατά Folk et al., 1970.

ΒΙΒΛΙΟΘήκ Πίνακας 5.3 Λιθολ	ογική ταξινόμηση των τ	εξεταζόμενων δειγμάτων κατά Folk et al. (1970)
Δείγμα	ίας	Λιθολογικός χαρακτήρας
T1.1	gmS	κροκαλοπηλοαμμώδες
T2.1		
T3.1		
ТЗ.2	msG	πηλοαμμοκροκαλώδες
T4.1		
T4.2		
T5.1		
T5.2	sM	αμμοπηλώδες
T5.3		

Από τον Πίν. 5.3 προκύπτει ότι η λιθολογική ταξινόμηση των εξεταζόμενων δειγμάτων γίνεται σε τρεις ομάδες. Η θέση T1 λιθολογικά χαρακτηρίζεται ως κροκαλοπηλοαμμώδης. Τα δείγματα στις θέσεις T2, T3 και T4 χαρακτηρίζονται ως πηλοαμμοκροκαλώδη, ενώ τα πλούσια σε λεπτομερή κλάσματα ιζήματα στη θέση T5 χαρακτηρίζονται ως αμμοπηλώδη. Παρατηρείται δηλαδή μία σταδιακή μεταβολή του αποθετικού περιβάλλοντος από υψηλότερης δυναμικής ενέργειας (θέση T1) σε χαμηλότερης δυναμικής ενέργειας (θέση T5). Η μεταβολή αυτή της δυναμικής ενέργειας ελέγχεται από την κλήση της λεκάνης μελέτης (Σχ. 4.1) η οποία είναι ιδιαίτερα απότομη στα υψηλότερα σημεία (Θέση T1) και ομαλοποιείται σταδιακά προς τα χαμηλότερα σημεία δειγματοληψίας (θέσεις T2-T4) μεταβαίνοντας τελικά στο κέντρο της λεκάνης (θέση T5) όπου και παρατηρούνται πηλώδης αποθέσεις που συνεπάγονται ήπιες συνθήκες μεταφοράς και απόθεσης του κλαστικού υλικού.

5.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

ψηφιακή συλλογή

5.3.1 Ορυκτολογική ανάλυση πετρωμάτων

Η ορυκτολογική σύσταση των πετρωμάτων της φωσφορικής φάσης (PM) και του περιβάλλοντος ασβεστόλιθου (PA) υπολογίστηκε με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίν. 5.4. Τα περιθλασιογράμματα των αναλυθέντων δειγμάτων πετρωμάτων παρουσιάζονται στο παράτημα (Σχ. Π.1-Π.5).

Τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά της κρυσταλλικής φωσφορούχας φάσης (P1-4M) είναι η απατιτική φάση από 24 (δείγμα P3M) έως 72% κ.β. (δείγμα P1M) και ο ασβεστίτης

από 13 (δείγμα P1M) έως 62% κ.β. (δείγμα P3M). Μόνο στο δείγμα P4M εμφανίζεται και χλωρίτης (3% κ.β.). Στα φωσφορικά δείγματα η απατιτική φάση υπερτερεί σε σχέση με τον ασβεστίτη εκτός του δείγματος P3M. Μεταξύ της απατιτικής φάσης και του ασβεστίτη φαίνεται μια ανταγωνιστική τάση, καθώς το πλουσιότερο σε απατίτη δείγμα (P1M) είναι αυτό με τον λιγότερο ασβεστίτη, ενώ το δείγμα P3M με τον λιγότερο απατίτη έχει και τον περισσότερο ασβεστίτη. Το άμορφο υλικό διατηρεί σταθερό ποσοστό (14-15% κ.β.) στα τέσσερα δείγματα και είναι αποτέλεσμα της παρουσίας οργανικής ύλης και άμορφων πυριτικών φάσεων.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

πινακάς 5.4. Οροκτολογική συστασή (70 κ.ρ.) των εξεταξόμενων σειγματών πετρωματών.										
	P1A	P1M	P2A	P2M	P3A	P3M	P4A	P4M	*P5A	*P5M
Cc	83	13	76	32	86	62	79	24	67	5
Ар	1	72		54	1	24	3	59		
Qz	1				1		1		17	85
Chl								3	1	
Kfs									1	
Δ	15	15	24	14	12	14	17	14	14	10

Πίνακας 5.4. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των εξεταζόμενων δειγμάτων πετρωμάτων.

Α: ανθρακική φάση (περιβάλλον πέτρωμα), Μ: φωσφορική φάση, *Ρ5 (Σχιστόλιθοι με Ποσειδωνίες): πυριτικές ενστρώσεις (Ρ5Μ) εναλλασσόμενες με ασβεστολιθικές (Ρ5Α) Qz: Χαλαζίας, Cc: Ασβεστίτης, Chl: Χλωρίτης, Kf: K-ούχος άστριος, Ap: Απατίτης , A: άμορφο υλικό.

Τα δείγματα των ανθρακικών πετρωμάτων (P1-4A) αποτελούνται κυρίως από ασβεστίτη που κυμαίνεται μεταξύ 76 (δείγμα P2A) και 86% κ.β. (δείγμα P3A), ενώ σε μικρότερες ποσότητες συμμετέχουν η απατιτική φάση από 1 (δείγματα P1A, P3A) έως 3% κ.β. (δείγμα P4A) και χαλαζίας (1% κ.β.). Το άμορφο υλικό κυμαίνεται μεταξύ 12 (δείγμα P3A) και 24% κ.β. (δείγμα P2A).

Σύμφωνα με τους O'Brien et al. (1990) από τα περιθλασιογράμματα απατιτικών δειγμάτων μπορεί να διαπιστωθεί η παρουσία ή όχι φρανκολίτη υπολογίζοντας την περιεκτικότητα σε CO₂ στη δομή του απατίτη σύμφωνα με τον τύπο 17,335 - (615,524 x Δ) όπου Δ η διαφορά σε Å των κορυφών 211 και 112 όπως αυτές αναγνωρίζονται στα περιθλασιογράμματα των εξεταζόμενων δειγμάτων. Με εφαρμογή του τύπου αυτού στα περιθλασιογράμματα των εξεταζόμενων φωσφοριτών διαπιστώθηκε η παρουσία CO₂ σε ποσοστό 6,50 ± 0,24 % κ.β. Επομένως στα εξεταζόμενα δείγματα η απατιτική φάση περιέχει σημαντική ποσότητα CO₂ και μπορεί να χαρακτηριστεί ως φρανκολίτης. Αυτό είναι σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες (Perdikatsis, 1991 και Tzifas et al. 2014, 2016) στις οποίες μελετήθηκαν φωσφορίτες από την περιοχή της Ηπείρου και διαπιστώθηκε η παρουσία φρανκολίτη. Επίσης το ποσοστό CO_2 που υπολογίστηκε στα δείγματα της περιοχής είναι σε συμφωνια με τις μελέτες των McClellan and Kauwenbergh (1990) οι οποίοι ορίζουν ως μέγιστη αντικατάσταση του CO_2 στον φρανκολίτη στα ~ 6 με 7 % κ.β. ή περίπου το 25% των θέσεων του PO_4^{3-} .

Το δείγμα P5, που προέρχεται από τους σχιστόλιθους με Ποσειδωνίες, δεν εμφανίζει κρυσταλλική απατιτική φάση και φέρει δύο ευδιάκριτες ενστρώσεις, την πυριτικήκερατολιθική (δείγμα P5M) με 85% κ.β. χαλαζία και 5% κ.β. ασβεστίτη και την ασβεστιτική (δείγμα P5A) με 67% κ.β. ασβεστίτη και 17% κ.β. Το άμορφο υλικό μετρήθηκε 10% κ.β. στις πυριτικές ενστρώσεις και 14% κ.β. στις ασβεστιτικές.

5.3.2 Ορυκτολογική ανάλυση εδαφών

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ πραγματοποιήθηκαν για τα δείγματα T1.1, T2.1, T3.1, T3.2, T5.1, T5.2, T5.3 κατά κλάσμα άμμου, ιλύος και αργίλου. Η θέση T4(1+2) εξαιρέθηκε για πρακτικούς λόγους λόγω της εγγύτητας με τις θέσεις T2 και T3. Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής μελέτης των εδαφών παρουσιάζονται στον Πίν. 5.5 (%κ.β.). Τα περιθλασιογράμματα των αναλυθέντων δειγμάτων εδαφών παρουσιάζονται στο παράτημα (Σχ. Π.6-Π.12).

Η σύσταση της κρυσταλλικής φάσης στα ιζήματα είναι κυρίως χαλαζιακή, ασβεστιτική και απατιτική. Ακολουθούν τα φυλλοπυριτικά ορυκτά, ο μοσχοβίτης και ο χλωρίτης και σε μικρότερη συμμετοχή οι καλιούχοι άστριοι με τα πλαγιόκλαστα. Το ποσοστό της άμορφης φάσης είναι σημαντικό σε όλα τα δείγματα.

Πιο αναλυτικά, το κύριο ορυκτό συστατικό σχεδόν σε όλα τα κλάσματα, αλλά και συνολικά σε κάθε θέση είναι ο χαλαζίας. Τα ποσοστά του στο κλάσμα της άμμου κυμαίνονται από 26 (δείγμα T5.1). έως 82% κ.β. (δείγμα T5.2). Η κύρια πηγή προέλευσης του χαλαζία στα ιζήματα της λεκάνης πιθανόν είναι τα πετρώματα ανάντη της λεκάνης όπως φαίνεται στον γεωλογικό χάρτη (Σχ. 3.4.), δηλαδή των πυριτικών στρωμάτων των σχιστόλιθων, καθώς και των πυριτικών ενστρώσεων του σχηματισμού της Βίγλας.

Ο ασβεστίτης κυμαίνεται από 2 (δείγμα T5.3) έως 19% κ.β. (δείγμα T3.2). Απουσιάζει από το δείγμα T1.1 παρόλη την εγγύτητα της θέσης με τον ασβεστόλιθο, ενώ η μεγαλύτερη συγκέντρωσή του παρατηρείται στα κορήματα και το ανώτερο δείγμα της θέσης T5.

Η απατιτική φάση παρουσιάζει τιμές από 1 (δείγματα Τ3.1 και Τ3.2) έως 15% κ.β.

(δείγμα T5.3). Οι υψηλότερες τιμές του παρατηρούνται στη θέση T1 και δικαιολογούνται από τη μικρή απόσταση του σημείου αυτού με τα φωσφορικά πετρώματα. Σε όλα τα δείγματα εμφανίζει προτίμηση στα κλάσματα της ιλύος και της αργίλου με τη μέγιστη τιμή του να παρουσιάζει στο βαθύτερο αμμοπηλώδες δείγμα. Δεδομένου ότι ο φρανκολίτης στο φωσφορούχο πέτρωμα εμφανίζεται μικροκρυσταλλικός, με την μεταφορά του τείνει να συγκεντρώνεται στο λεπτομερές υλικό.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Πίνακας 5.5. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των εξεταζόμενων εδαφικών δειγμάτων κατά κλάσμα άμμου, ιλύος και αργίλου.

Δείγμα	Κλάσμ	α - % κ.β.	Qz	Cc	М	Chl	Kfs	Pl	Ар	Α
T1.1	Άμμος	46,1	81	-	-	-	-	-	6	13
	Ιλύς	10,5	71	-	1	-	2	1	11	14
	Άργιλος	20,9	40	-	13	3	6	-	28	10
	Συνολικά σ	το <2mm ίζημα	68	-	4	1	2	<1	13	12
	Άμμος	29.2	79	8	-	_	_	_	2	11
	Ιλύς	4.6	79	5	1	1	-	2	2	10
T2.1	Άργιλος	5,0	63	6	5	6	-	-	4	16
	Συνολικά σ	το <2mm ίζημα	77	7	1	1	-	<1	2	12
	<i>'</i> ^	20.1	70	16				2	1	11
	Αμμος	29,1 5.0	70	10	-	-	-	Ζ	1	11
T3.1	ίλουμλος	5,9	64	10	-	-	5	-	2	10
	Αργιλος Συνολικά σ	J,J	69 69	12	1	4	- /1	-	5 1	12
	2000/11/0	ιο < 211111 ιςτιμα	09	15	Ŧ	_	~1	T	T	12
	Άμμος	27,5	71	20	1	-	-	-	1	7
то о	Ιλύς	2,3	75	7	1	1	3	-	1	12
15.2	Άργιλος	2,4	66	12	5	6	1	1	1	8
	Συνολικά στο <2mm ίζημα		71	19	1	1	<1	<1	1	7
	Άμμος	14,4	26	61		-	-	2	1	10
T5.1	Ιλύς	19,6	64	18	1	4	2	2	2	7
	Άργιλος	34,8	52	-	9	27	-	-	2	10
	Συνολικά σ	to <2mm ίζημα	50	18	5	15	<1	1	2	9
	Άμμος	27,7	82	-	1	1	-	2	-	14
	Ιλύς	23,8	73	-	2	-	4	2	3	16
T5.2	Άργιλος	28,9	56	-	7	16	-	-	7	14
	Συνολικά στο <2mm ίζημα		71	-	3	6	1	1	3	15
	<i>'</i> \	10.4	57	15	2	1	6	л	2	12
	Αμμος	22.2	57 67	12	5	11	0	4 5	3	7
T5.3	Άονιλος	22,5 /18 7	22	-	11	2/	-	5	27	7 16
	Αργιλίος Συνολικά σ		40	2	8	17	4	2	15	12
	Συνολικά στο <2mm ίζημα		40	2	8	17	4	2	15	12

Qz: Χαλαζίας, Cc: Ασβεστίτης, M: Μοσχοβίτης, Chl: Χλωρίτης, Kf: Κ-ούχος άστριος, Pl: Πλαγιόκλαστο , Ap: Απατίτης, A: άμορφο υλικό, -: Δεν αναιχνεύθηκε.

Τα φυλλοπυριτικά ορυκτά, μοσχοβίτης και χλωρίτης, κυμαίνονται από 1 έως 8% κ.β. και 1 έως 17% κ.β., αντίστοιχα. Παρουσιάζουν μικρές τιμές στις θέσεις T1, T2, T3 και T4, ενώ είναι αυξημένα στην αμμοπηλώδη θέση T5 με το μέγιστο να παρουσιάζουν και τα δύο ορυκτά στον βαθύτερο ορίζοντα T5.3. Το συγκεκριμένο δείγμα παρουσιάζει στην κοκκομετρική του ανάλυση τα υψηλότερα ποσοστά ιλύος και αργίλου γεγονός που δικαιολογεί και την ορυκτολογική του ανάλυση.

Οι άστριοι στα δείγματα έχουν μικρή συμμετοχή χωρίς συγκεκριμένη κατανομή με τα μέγιστα να εμφανίζονται στο δείγμα T5.3. Οι καλιούχοι κυμαίνονται από 1-4% κ.β. και τα πλαγιόκλαστα από 1-2% κ.β.

Το ποσοστό της άμορφης φάσης είναι σημαντικό σε όλα τα δείγματα και αποδίδεται σε κολλοειδή οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου και του αργιλίου και την οργανική ύλη.

5.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Λεπτομερέστερη παρατήρηση του φωσφορικού σχηματισμού του δείγματος P1 πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. Το απατιτικό υλικό (Σχ. 5.9) αντιπροσωπεύεται από τις άσπρες και ανοιχτές τεφρές περιοχές, ενώ με σκούρο γκρι χρώμα φαίνεται το ασβεστιτικό υλικό.

Οι ανοιχτόχρωμες απατιτικές μορφές με διαμέτρους 5-50μm είναι ομογενείς με σχήμα που μπορεί να ποικίλει από σφαιρικό έως και επιμηκυμένο. Λόγω μεγέθους κάποια δεν είναι ανιχνεύσιμα στο πολωτικό μικροσκόπιο, ενώ στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο φαίνονται οι κρυπτοκρυσταλλικές δομές τους. Στο σύνολο της τομής δεν βρέθηκαν σφαιρίδια με πυρήνες ορυκτών ή σκελετικά θραύσματα όπως αναφέρεται συχνά στη βιβλιογραφία διάφορων άλλων φωσφορικών εμφανίσεων (Baturin, 1982). Η τεφρή μάζα που πλέουν τα σφαιρίδια είναι η άμορφη φωσφορική ιλύς, το κολλοφανές. Οι σκούρες γκρι περιοχές αφορούν τις ασβεστιτικές φλέβες και φλεβίδια στα οποία απουσιάζει ο φώσφορος. Μέσα στην φωσφορική ιλύ διακρίνονται σφαιρικά θραύσματα απολιθωμάτων, σκουρόχρωμα υποδεικνύοντας μη απατιτική σύσταση. Τα μαύρα σημεία αποτελούν το οργανικό υλικό ή κατά περίπτωση πόρους του πετρώματος.



Σχήμα 5.9. Τομή Ρ1 στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Cc: ασβεστίτης (ασβεστιτική φλέβα), Ap: Απατίτης, Col: Κολλοφανές (άμορφη φωσφοριτική ιλύς).



Σχήμα. 5.10 – 5.13. Χαρτογράφηση της έκτασης της τομής του σχήματος 5.9 για την αποτύπωση της κατανομής των στοιχείων ασβέστιο, φώσφορος, κάλιο και ουράνιο.
Παράλληλα, πραγματοποιήθηκαν χαρτογραφήσεις περιοχών των στοιχείων P, Ca, K και U για την αποτύπωση των χωρικών κατανομών τους. Οι υψηλές - ανοιχτόχρωμες εντάσεις αντιπροσωπεύουν την ύπαρξη του στοιχείου στα σημεία.

Στα Σχ. 5.10 έως 5.13 φαίνονται οι κατανομές των στοιχείων Ca, P, K και U για όλη την έκταση της τομής του Σχ. 5.9. Το ασβέστιο δεν παρουσιάζει εμφανή διαφοροποίηση στις φλέβες ή την ιλύ και τα σφαιρίδια λόγω της σημαντικής του συμμετοχής στη δομή και των απατιτικών φάσεων. Ο φώσφορος δεν παρουσιάζει διαφορετική συγκέντρωση στη φωσφορική ιλύ και στα σφαιρίδια ενώ απουσιάζει στις ανθρακικές φλέβες (μαύρο). Η χαρτογραφημένη περιοχή φαίνεται πλουσιότερη σε ασβέστιο παρά σε φώσφορο. Το κάλιο έχει μικρή συμμετοχή σύμφωνα με τις αναλύσεις και φαίνεται διάσπαρτο στην τομή με σημειακές προτιμήσεις, πιθανών σε απολιθώματα ή θραύσματα ορυκτών. Το ουράνιο εμφανίζει επίσης διάσπαρτη κατανομή και φαίνεται να συνδέεται με την άμορφη

ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Κατά την παρατήρηση της τομής έγινε λήψη 62 σημειακών αναλύσεων για την κατανόηση της χημικής/ορυκτοχημικής σύστασης του φωσφορικού σχηματισμού. Στον Πιν. 5.6 φαίνονται οι μέσες τιμές των αναλύσεων για τον υπολογισμό του χημικού τύπου του απατίτη. Το ποσοστό του CO₂ το οποίο δεν μπορεί να μετρηθεί στην μικροανάλυση υπολογίσθηκε με τη μέθοδο των O'Brien et al. (1990).

Τα αποτελέσματα δείχνουν πως πρόκειται για έναν τυπικό φρανκολίτη, έναν ανθρακικό φθοροαπατίτη (carbonate-fluoroapatite CFA), ο οποίος αναφέρεται και από άλλους ερευνητές πως αποτελεί την απατιτική φάση των φωσφοριτών της περιοχής (Perdikatsis, 1991 και Tzifas et al., 2014, 2016). Τέλος, τα αποτελέσματα του φρανκολίτη που μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή δείχνουν να συμφωνούν και με την ανάλυση κρυπτοκρυσταλλικών συσσωματωμάτων φρανκολίτη περιοχής της Ρωσίας (Chang et al., 1997).

	Μέση τιμή	Τυπική απόκλισr
SiO ₂	0,79	0,58
Fe ₂ O _{3t}	0,82	3,42
MnO	-	-
MgO	0,16	0,18
CaO	54,44	2,74
SrO	-	-
Na₂O	1,10	0,26
K₂O	0,19	0,16
P ₂ O ₅	32,44	1,28
CO2	6,50*	0,24
SO₃	0,05	0,01
UO ₂	0,33	0,40
F	3,39	1,19
CI⁻	0,10	0,10
Σύνολο	100,068	
Αριθμός ιά	όντων βάση τα 26	[O,OH,F,Cl]
Р	4,468	
Si	0,129	
С	1,444	6,047
S	0,006	
Fe ³⁺	0.100	
Mg	0.039	
Mn	-	
Na	0.347	
Ca	9.489	- 10.026
Sr	-	,
U	0.012	
ĸ	0,039	
	,	
F	1,744	1,772
Cl⁻	0.028	

5.5 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

ιήμα Γεω) Α.Π.Θ Πίνακας 5.6.

Μέση

σύσταση

(n

=

62)

Χημική ανάλυση ολικού πετρώματος πραγματοποιήθηκε στα τέσσερα δείγματα P1, P2, P3, P4. Μετρήθηκε το περιεχόμενο των οξειδίων των κύριων στοιχείων (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O_{3t}, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, P₂O₅) (%κ.β.) και των ιχνοστοιχείων (Sc, Be, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr. Y, Zr, Nb, Mo, Ag, In, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th, U) (ppm). Τα διαγράμματα με τις χημικές αναλύσεις κανονικοποιημένες ως προς τη μέση σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού, τα φωσφορικά πετρώματα, τους σχιστοπηλούς και τα ιζήματα βαθιάς θάλασσας παρουσιάζονται στο παράρτημα (Σχ. Π.13-Π20).

5.5.1 Κύρια στοιχεία

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Όσον αφορά τα κύρια στοιχεία (Πίν. 5.7), κυριαρχούν το ασβέστιο και ο φώσφορος, ενώ υψηλό είναι και το ποσοστό της απώλειας πύρωσης (LOI). Ακολουθούν σε μικρότερες ποσότητες το πυρίτιο, το αργίλιο, το νάτριο, το μαγνήσιο, ο σίδηρος, το κάλιο, το μαγγάνιο και το τιτάνιο.

Πίνακας	5.7.	Χημική	ανάλυση	(%	кβ.)	οξειδίων	κύριων	στοιχείων	των	δειγμάτων
πετ	ρωμό	άτων.								

	SiO2	TiO₂	AI_2O_3	Fe ₂ O ₃ t	MnO	MgO	CaO	Na₂O	K ₂ O	P_2O_5	LOI	Total
0.A.	0,01	0,001	0,01	0,01	0,001	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	-	0,01
P1	1,74	0,037	0,71	0,29	0,007	0,44	54,24	0,74	0,19	14,76	26,18	99,34
P2	0,20	0,002	0,08	0,09	0,006	0,35	54,67	0,31	0,01	6,91	36,18	98,83
P3	1,08	0,022	0,44	0,16	0,007	0,31	54,26	0,69	0,1	14,56	27,17	98,8
P4	2,31	0,041	0,89	0,28	0,006	0,37	53,49	0,75	0,3	17,49	23,09	99,01

Συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα σε φώσφορο των τεσσάρων δειγμάτων κυμαίνεται από 6,91 (δείγμα P2) έως 17,49% κ.β. (δείγμα P4). Οι τιμές αυτές είναι σε συμφωνία με παλαιότερες μετρήσεις των Βέκιος και Χιώτης (1993), οι οποίοι δίνουν εύρος τιμών P_2O_5 για τους ίδιους φωσφορίτες 10 – 35% κ.β. Σε γενικές γραμμές όμως, τα εξεταζόμενα δείγματα είναι πτωχά σε P_2O_5 σε σύγκριση με τον μέσο όρο (P_2O_5 31% κ.β.) των φωσφοριτών (Li and Schoonmaker, 2003). Τα δείγματα P1, P2 και P3 χαρακτηρίζονται σύμφωνα με τον Boggs, (2009) ως φωσφορούχοι ασβεστόλιθοι (P_2O_5 <15% κ.β.), ενώ το δείγμα P4 ως φωσφορικός ασβεστόλιθος (P_2O_5 >15% κ.β.).

Η περιεκτικότητα σε CaO είναι υψηλή και δεν διαφέρει σημαντικά στα τέσσερα δείγματα με τιμές από 53,49 (δείγμα P4) έως 54,67% κ.β. (δείγμα P2). Μικρές ποσότητες μετρήθηκαν για τα υπόλοιπα κύρια στοιχεία (SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, MgO, Fe₂O_{3t}, K₂O, TiO₂ και MnO).

Από τα παρακάτω διαγράμματα (Σχ. 5.14-5.29) φαίνεται η θετική συσχέτιση της

παρουσίας των οξειδίων στο πέτρωμα, εκτός των MnO και MgO, με την απόθεση της φωσφορικής φάσης, σε αντίθεση με της ασβεστιτικής. Η απώλεια πύρωσης, από την άλλη, σχετίζεται κυρίως με την ασβεστιτική φάση και το εκλυόμενο CO₂ κατά την καύση.





Σχήμα. 5.14- 5.29. Διαγράμματα συσχετίσεων P_2O_5 (αριστερά) και CaO (δεξιά) με τα εξεταζόμενα κύρια οξείδια.

Πιο αναλυτικά, τα κύρια οξείδια των αναλυθέντων δειγμάτων πετρωμάτων κανονικοποιημένα ως προς τις μέσες τιμές κύριων οξειδίων του ανώτερου φλοιού (Mason

and Moore 1982, Krauskopf and Bird 1995) (Σχ.5.30) είναι εμπλουτισμένα σε P_2O_5 σχεδόν 70 φορές και σε CaO 10 φορές ενώ εμφανίζονται πτωχά στα υπόλοιπα κύρια οξείδια, γεγονός που αποδίδεται στην υψηλή παρουσία της απατιτικής φάσης, καθώς και των ανθρακικών φλεβών που διατρέχουν το πέτρωμα.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Σχήμα 5.30. Οξείδια κύριων στοιχείων κανονικοποιημένα ως προς τον ανώτερο φλοιό

Από την άλλη, συγκριτικά με τη μέση παγκόσμια σύσταση των φωσφοριτών (Li and Schoonmaker 2003) (Σχ.5.31) τα δείγματα μελέτης εμφανίζονται πτωχά στο P₂O₅ και στα υπόλοιπα κύρια οξείδια, εκτός των MgO, CaO και Na₂O όπου εμφανίζουν μικρό εμπλουτισμό. Ο εμπλουτισμός αυτός πιθανόν οφείλεται σε μερικές αντικαταστάσεις του Na και Mg στο Ca της κυψελίδας του φρανκολίτη (Nathan, 1984), ενώ το CaO παρατηρείται αυξημένο λόγω των ασβεστιτικών φλεβών που διατρέχουν την φωσφορική ιλύ των αναλυόμενων δειγμάτων.



Σχήμα 5.31. Οξείδια κύριων στοιχείων κανονικοποιημένα ως προς τα φωσφορικά πετρώματα

Συγκριτικά με τη μέση παγκόσμια σύσταση σχιστοπηλών (Σχ.5.32) (Turekian and Wedepohl, 1961), τα δείγματα της περιοχής εμφανίζονται πτωχά στα κύρια οξείδια εκτός του εμπλουτισμού που παρατηρείται στα P_2O_5 σχεδόν 100 φορές και σε CaO περίπου 20 φορές λόγω της αυξημένης παρουσίας απατιτικής φάσης που συνήθως απουσιάζει στους σχιστοπηλούς.



Σχήμα 5.32. Οξείδια κύριων στοιχείων κανονικοποιημένα ως προς τους σχιστοπηλούς

Τέλος, ως προς τη μέση παγκόσμια σύσταση ιζημάτων βαθιάς θάλασσας (Σχ.5.33) (Turekian and Wedepohl, 1961) τα δείγματα της περιοχής εμφανίζονται επίσης πτωχά στα περισσότερα κύρια οξείδια εκτός του P₂O₅ και του CaO που είναι εμπλουτισμένα περίπου 50 και 20 φορές αντίστοιχα. Οι εμπλουτισμένες τιμές P και Ca οφείλονται στην παρουσία των κύριων ορυκτών, της απατιτικής φάση και ασβεστίτη που δεν είναι συνήθη στα ιζήματα βαθιάς θάλασσας.



Σχήμα 5.33. Οξείδια κύριων στοιχείων κανονικοποιημένα ως προς τα ιζήματα βαθιάς θάλασσας

5.5.2 Ιχνοστοιχεία

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τα ιχνοστοιχεία που μετρήθηκαν στα εξεταζόμενα δείγματα παρουσιάζονται στον Πίν. 5.8. Η περιεκτικότητα των ιχνοστοιχείων στους φωσφορίτες ρυθμίζεται από διάφορους παράγοντες όπως οι φυσικοχημικές συνθήκες του περιβάλλοντος σχηματισμού τους, οι κρυσταλλοχημικές ιδιότητες του απατίτη, καθώς και οι διαδικασίες προσρόφησης και απορρόφησης διαφόρων στοιχείων που υπάρχουν στο ίζημα.

Αξιόλογη είναι η εμφάνιση του U στα δείγματα όπου παρουσιάζει υψηλές τιμές, από 96 έως 462 ppm. Συγκριτικά με τις μέσες τιμές ιχνοστοιχείων φωσφοριτών (Li and Schoonmaker 2003) (Σχ.5.34) παρατηρείται εμπλουτισμός στο U, εκτός του δείγματος P2.

Ψηφιακή Βιβλια	συλλογή Θήκη ΑΣΤΟΣ"				
Πίνακας	5.8. Περιεκτικότητα (μ	opm) σε ιχνο	στοιχεία των δ	δειγμάτων πετρ	οωμάτων.
X Sector	Οριο ανιχνευσης	P1	P2	P3	P4
Ag	0,5 0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
As	5	< 5	< 5	< 5	< 5
Ва	2	22	8	23	24
Be		< 1	< 1	< 1	< 1
BI	0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4
Ce	0,1	19,9	2,4	8,9	26,7
Co	1	< 1	< 1	< 1	< 1
Cr Cr	20	20	< 20	< 20	70
Ls C	0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,8
Cu	10	90	70	50	60
Dy	0,1	3,2	1,5	1,8	3,4
Er	0,1	2	0,9	1,1	2,1
Eu	0,05	0,62	0,27	0,31	0,72
Ga	1	1	< 1	1	2
Gđ	0,1	3,5	1,5	1,8	3,8
Ge	1	< 1	< 1	< 1	< 1
Ht	0,2	0,4	< 0.2	0,3	0,5
Ho	0,1	0,7	0,3	0,4	0,7
In	0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
La	0,1	21,2	9,1	11,8	26
Lu	0,01	0,23	0,12	0,15	0,30
Mo	2	3	< 2	2	3
Nb	1	2	< 1	1	2
Nd	0,1	12,8	4,9	6,7	14,5
Ni	20	30	20	30	30
Pb	5	21	6	20	29
Pr	0,05	3,00	1,17	1,59	3,47
Rb	2	5	< 2	3	7
Sb	0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,7
Sc	1	2	1	2	3
Sm	0,1	2,4	1,0	1,2	2,9
Sn	1	< 1	< 1	< 1	< 1
Sr	2	570	359	586	627
Та	0,1	0,1	< 0,1	< 0,1	0,1
Tb	0,1	0,5	0,2	0,3	0,6
Th	0,1	0,5	< 0.1	0,3	0,9
TI	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Tm	0,05	0,27	0,12	0,15	0,29
U	0,1	331	96	289	462
V	5	39	14	31	94
W	1	< 1	< 1	< 1	< 1
Y	1	38	20	23	46
Yb	0,1	1,5	0,7	1	1,9
Zn	30	30	< 30	< 30	< 30
Zr	2	20	7	16	22



Σχήμα 5.34. Ιχνοστοιχεία κανονικοποιημένα ως προς τα φωσφορικά πετρώματα.

Παρά το ότι τα δείγματα είναι πτωχά σε P₂O₅, η περιεκτικότητα σε U συσχετίζεται εξαιρετικά με τη συγκέντρωση του P₂O₅ των δειγμάτων (Σχ. 5.35). Όπως προαναφέρθηκε, το U σχετίζεται με τα φωσφορικά ορυκτά, την οργανική ύλη και τα αργιλικά ορυκτά καθώς τείνει να προσροφάται σε αυτά (Baturin, 1982; Ivanonich, 1994). Επομένως, το περιεχόμενο U συνδέεται όχι μόνο με την δομή του απατίτη, αλλά με όλο το φωσφορικό πέτρωμα, δηλαδή και με την οργανική ύλη και άμορφο υλικό στο ίζημα. Αυτή η παρατήρηση συμφωνεί με τις παρατηρήσεις της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης από την οποία φάνηκε η διάσπαρτη κατανομή του U στην φωσφορική ιλύ. Επομένως, το ουράνιο είναι πιθανόν να βρίσκεται τόσο στην U⁶⁺ μορφή του, η οποία συνδέεται με τα οργανομεταλλικά σε οξειδωτικές συνθήκες, όσο και στην U⁴⁺ στην οποία ανάγεται και αντικαθιστά το Ca στον απατίτη (Nathan, 1984).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη





Αναφορικά με τις σπάνιες γαίες που γενικά εμφανίζονται υψηλές στους φωσφορικούς σχηματισμούς, στα δείγματα της συγκεκριμένης μελέτης δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Η περιεκτικότητα των εξεταζόμενων φωσφοριτών σε αυτές είναι πολύ χαμηλότερη συγκριτικά με τη μέση παγκόσμια σύσταση των φωσφορίτων (Σχ. 5.34).

Συγκριτικά με τη μέση σύσταση του ανώτερου ηπειρωτικού φλοιού (Mason and Moore 1982 και Krauskopf and Bird 1995) (Σχ. 5.36) όλα τα εξεταζόμενα δείγματα φωσφοριτών εμφανίζουν εμπλουτισμό σε U, στον Cu εκτός του P3, στο Mo εκτός του P2, στο Ni εκτός του P2, στο Pb εκτός του P2, στο Sb μόνο το P4, στο Sr εκτός του P2 και στο Y μόνο τα P1 και P4. Ο εμπλουτισμός στα στοιχεία αυτά, καθώς δεν υπάρχουν αντίστοιχα ορυκτά στον σχηματισμό να υποστηρίξουν την παρουσία τους, συνδέεται με την ύπαρξη απατιτικής φάσης και αντικατάστασης του Ca (Nathan, 1984 και Chang et al., 1997).



Σχήμα 5.36. Ιχνοστοιχεία κανονικοποιημένα ως προς τον ανώτερο φλοιό

Σε σύγκριση με τη μέση παγκόσμια σύσταση των σχιστοπηλών (Turekian and Wedepohl, 1961) τα εξεταζόμενα δείγματα φωσφοριτών εμφανίζουν εμπλουτισμό σε όλα στο U, Cu και Sr ενώ στο Mo, Pb, Tm και Y μόνο τα P1 και P4 (Σχ. 5.37). Η παρουσία τους πιθανών αποδίδεται σε μερικές αντικαταστάσεις στη δομή του απατίτη στη θέση του Ca και στην παρουσία οργανικών που μπορεί να προσροφώνται (Nathan, 1984 και Chang et al., 1997).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Όσον αφορά τη μέση παγκόσμια σύσταση των ιζημάτων βαθιάς θάλασσας (Turekian and Wedepohl, 1961) (Σχ. 5.38), τα εξεταζόμενα δείγματα φωσφοριτών εμφανίζουν εμπλουτισμό μόνο στο U και το Sr ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία παρουσιάζονται πτωχά.



Σχήμα 5.37. Ιχνοστοιχεία κανονικοποιημένα ως προς τους σχιστοπηλούς



Σχήμα 5.38. Ιχνοστοιχεία κανονικοποιημένα ως προς τα ιζήματα βαθιάς θάλασσας



5.6.1 Πιεζομετρικές συνθήκες

Από μετρήσεις πεδίου συντάχθηκε ο πιεζομετρικός χάρτης της περιοχής έρευνας (Σχ.5.39) όπου φαίνεται πως η υπόγεια ροή παρουσιάζει πλευρική τροφοδοσία από τον ορεινό όγκο διεύθυνσης ΒΑ-ΝΔ. Η στάθμη παρουσιάζεται σε πολύ μικρό βάθος στα αλλούβια της λεκάνης και στα Δ παρατηρείται αρτεσιανισμός που πιθανών οφείλεται στα αλλούβια στους υπό πίεση υδροφορείς λόγω των αργιλικών ενστρώσεων, είτε στις πηγαίες εκφορτίσεις από τον ορεινό όγκο που αναφέρονται στην περιοχή στην επαφή κορημάτων – ασβεστόλιθων.



Σχήμα 5.39. Πιεζομετρικός χάρτης που συντάχτηκε για την περιοχή μελέτης.

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των τεσσάρων δειγμάτων υπόγειου νερού της περιοχής μελέτης παρουσιάζονται στον Πίν. 5.9.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Γμήμα Γεωλογίας

5.6.2 Χημικές αναλύσεις νερού

Συγκεκριμένα, τα ανιόντα κυμαίνονται για τα όξινα ανθρακικά (HCO_3^{-}) από 213,5 (δείγμα KP4) έως 375,15 (δείγμα KP1) mg/L, τα χλωριούχα (Cl⁻) 3 mg/L για όλα τα δείγματα, τα θειϊκά $(SO_4^{2^-})$ από 4 (δείγμα KP2) έως 10 (δείγμα KP4) mg/L και τα νιτρικά (NO_3^{-}) από 3 (δείγμα KP1) έως 5,9 (δείγμα KP3) mg/L. Τα ανθρακικά $(CO_3^{2^-})$, τα νιτρώδη (NO_2^{-}) και τα φωσφορικά $(PO_4^{3^-})$ δεν ανιχνεύθηκαν.

Τα κατιόντα κυμαίνονται για το νάτριο (Na⁺) από 2,5 (δείγματα KP2, KP3) έως 20 (δείγμα KP1) mg/L, το κάλιο (K⁺) από 0,2 (δείγμα KP1) έως 0,795 (δείγμα KP4) mg/L, το ασβέστιο (Ca²⁺) από 67 (δείγματα KP2, KP3) έως 110 (δείγμα KP4) mg/L, το μαγνήσιο (Mg²⁺) από 1,5 (δείγμα KP1) έως 5,3 (δείγμα KP3) mg/L, το λίθιο (Li⁺) δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα δείγμα, το στρόντιο (Sr²⁺) ανιχνεύθηκε μόνο στο δείγμα KP1 (0,6 mg/L), το αμμώνιο (NH⁴⁺) από 0,05 (δείγμα KP1) έως 0,15 (δείγμα KP3) mg/L εκτός του KP2 που δεν ανιχνεύθηκε.

Τα ιχνοστοιχεία που αναλύθηκαν είναι τα Sb, As, Cd, Cr(VI), Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, Co, Mo, Zn, Hg. Όλα μετρήθηκαν κάτω του ορίου ανιχνευσιμότητας εκτός μικρών συγκεντρώσεων Pb, Zn στο δείγμα KP3 που πιθανόν οφείλονται στις σωληνώσεις της γεώτρησης και As στο KP4. Για αυτές τις τιμές για την ασφαλή εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τα Pb, Zn και As είναι απαραίτητη επαναληπτική δειγματοληψία. Αναφορικά στις ουσίες χωρίς φορτίο το SiO₂ κυμαίνεται από 4,4 (δείγματα KP2, KP4) έως 11 (δείγμα KP1) mg/L, το βόριο (B) εμφανίζεται μόνο στο δείγμα KP1 (0,07 mg/L), ενώ TOC δεν ανιχνεύεται σε κανένα δείγμα.

Συγκεκριμένα, τα δείγματα χαρακτηρίζονται ουδέτερα με εύρος pH 7,6 (KP1) - 7,8 (KP2), αγωγιμότητα από 360 (KP2) - 525 (KP1) μS/cm, ολική σκληρότητα 18,7 (KP2) - 28,1 (KP1) ^oF. Επιτόπου ανάλυση για το διαλυμένο οξυγόνο και το Eh μετρήθηκε μόνο για το KP1 κατά τη δειγματοληψία του οποίου υπήρχε διαθέσιμο όργανο μέτρησης. Η τιμή του Eh είναι 190 mV και του διαλυμένου οξυγόνου 9,3 mg/L περιγράφοντας οξειδωτικές υδατικές συνθήκες.

Καμία από τις χημικές παραμέτρους στα τέσσερα δείγματα δεν υπερέβησαν το όριο ανιχνευσιμότητας όπως ορίζει ο ΚΥΑ Υ2/2600/2001.

DAD AS Πίνακας 5.9. Χημικές αναλύσεις κατιόντων, ανιόντων και ιχνοστοιχείων των δειγμάτων νερού.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- 88

Πρότυπη Μουάδα		Μουάδα	Δείγματα				<i>.</i> Осно		
Παράμετορς	Μέθοδος	Μέτοησης	KP1	KP2	КРЗ	КРД	Y2/2600/2001	Οριο Ανίννευσης	
	Ανάλυσης	methiloild		,			,		
Φυσικοχημικές									
рН	4500-H+ B		7,6	7,8	/,/	1,1	6.5-9.5		
Αγωγιμότητα	2510-В	μS/cm	525	360	391	366	2500		
Eh		mV	190						
Διαλυμένο οξυγόνο		mg/L	9,3						
Ολική Σκληρότητα	2340 C	°F	28,1	18,7	18,9	19,4	-		
Παροδική σκληρότητα	2320 B	°F	28,1	18,7	17,75	17,5	-		
Μόνιμη Σκληρότητα	2320 B- 2340C	°F	0	0	1,15	1,9	-		
			Χημ	ιικές					
			Ανια	όντα					
Oξινα Ανθρακικά (HCO ₃)	2320 B	mg/L	375,15	231,8	216,55	213,5	-	5	
Ανθρακικά (CO ₃ ^{-*})	2320 B	mg/L	ND	ND	ND	ND	-	5	
Χλωριούχα (Cl ⁻)	4500 Cl ⁻ F	mg/L	3	3	3	3	250	2	
Θειικά (SO ₄ ²⁻)	4500 SO ₄ ²⁻ B	mg/L	5	4	9	10	250	2	
Νιτρώδη (NO₂¯)	4500 NO ₂ ⁻ B	mg/L	ND	ND	ND	ND	0,5	0,01	
Νιτρικά (NO ₃ [¯])	4500 NO ₃ ⁻ C	mg/L	3	4	5,9	5,6	50	2	
Φωσφορικά (PO ₄ ³⁻)	4500 P C	mg/L	ND	ND	ND	ND	3	0,01	
			Κατι	όντα					
Νάτριο (Na⁺)	3111 B	mg/L	20	2,5	2,5	3,4	200		
Κάλιο (Κ ⁺)	3111 B	mg/L	0,2	0,77	0,48	0,795	12		
Ασβέστιο (Ca ²⁺)	3500 Ca B	mg/L	110	67	67	70	-		
Μαγνήσιο (Mg ²⁺)	3500 Mg B	mg/L	1,5	4,8	5,3	4,5	-		
Λίθιο (Li ⁺)	3111B	mg/L	ND	ND	ND	ND	-	0,01	
Στρόντιο (Sr ²⁺)	3111B	mg/L	0,6	ND	ND	ND	-	0,05	
Αμμώνιο (NH ₄ ⁺)	$4500 \text{ NH}_3 \text{ C}$	mg/L	0,05	ND	0,15	0,1	0,5	0,05	
			Ιχνοστ	τοιχεία					
Αντιμόνιο (Sb)	3113 B	µg/L	ND	ND	ND	ND	5	2	
Αρσενικό (As)	3113 B	µg/L	ND	ND	ND	1,3	10	1	
Κάδμιο (Cd)	3113 B	μg/L	ND	ND	ND	ND	5	0,1	
Χρώμιο Cr(VI)	3500-Cr B	μg/L	ND	ND	ND	ND	-	1	
Χρώμιο (Cr)	3113 B	μg/L	ND	ND	ND	ND	50	1	
Χαλκός (Cu)	3111 B	μg/L	ND	ND	ND	ND	2000	50	
Σίδηρος (Fe)	3113 B	μg/L	ND	ND	ND	ND	200	50	
Μόλυβδος (Pb)	3113 B	μg/L	ND	ND	1,1	ND	10	1	
Μαγγάνιο (Mn)	3113 B	μg/L	ND	ND	ND	ND	50	20	
Νικέλιο (Νi)	3113 B	μg/L	ND	ND	ND	ND	20	1	
Κοβάλτιο (Co)	3113 B	μg/L	ND	ND	ND	ND	-	1	
Μολυβδαίνιο (Μο)	3113 B	μg/L	ND	ND	ND	ND	-	2	
Ψευδάρνυρος (Zn)	3111 B	ug/L	ND	ND	1.7	ND	-	10	
Υδράρνυρος (Ηg)	3112 B	ug/L	ND	ND	ND	ND	1	0.2	
			ουσίες για	ρίς φορτί	0		-	-/-	
SiO ₂	3111 SiO ₂ D	mg/L	11	4,4	6,6	4,4	-	2	
Βόριο	Αζωμεθίνη	mg/L	0.07	, ND	ND	, ND	1	0.05	
т.о.с.	5310 B	mg/L	ND	ND	ND	ND		0,5	

Σύμφωνα με τα παραπάνω, προσδιορίστηκε ο υδροχημικός τύπος των νερών της περιοχής με την προβολή των αποτελεσμάτων των αναλύσεων στα διαγράμματα Piper (Piper, 1944) και Durov (Durov, 1948). Τα νερά χαρακτηρίζονται ασβεστιούχα – οξυανθρακικά (Σχ. 5.40).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Σχήμα 5.40. Ταξινόμηση των δειγμάτων ΚΡ1-ΚΡ4 στα διαγράμματα Piper (Piper, 1944) (αριστερά) και Durov (Durov, 1948) (δεξιά).

Γενικά, οι τιμές των αποτελεσμάτων για τα τέσσερα δείγματα νερού δεν εμφανίζουν μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ τους. Το KP1 εμφανίζει αυξημένες τιμές συγκριτικά με τα υπόλοιπα, διαφορά που μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός πως αποτελεί δείγμα πηγής και σύντομης εκφόρτισης με πηγή τροφοδοσίας τους ασβεστόλιθους Βιγλών. Τα δείγματα KP2, KP3 και KP4 που είναι δείγματα υδρογεωτρήσεων, φαίνεται να τροφοδοτούνται από τον ίδιο υδροφορέα λόγω του παρόμοιου χημισμού τους. Ο υδροφορέας αυτός είναι οι ανθρακικοί σχηματισμοί Ανώτερου Σενωνίου και Βιγλών. Η απουσία λιθολογικών τομών των γεωτρήσεων δεν επιτρέπει τον ακριβή διαχωρισμό των δυο σχηματισμών. Στο σύνολό τους, τα νερά των τεσσάρων δειγμάτων χαρακτηρίζονται άριστης ποιότητας χωρίς υπερβάσεις των ορίων ποσιμότητας της ελληνικής νομοθεσίας (όρια KYA Y2/2600/2001).

5.6.3 Ισοτοπικές αναλύσεις U

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο των ιχνοστοιχείων, η χρήση των ισοτόπων ουρανίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την ανανεωσιμότητα των υπόγειων νερών και το βαθμό τροφοδοσίας τους. Οι μετρήσεις του U και των ισοτόπων του στα δείγματα του νερού της περιοχής μελέτης δίνονται στον Πίν. 5.10.

Δείγμα	рН	Αγωγιμότητα (mS/cm)	U (μg/L)	U ²³⁴ /U ²³⁸	U ²³⁸ (mBq/l)
KP1	7,6	525	0.5	1.0	6
KP2	7,8	360	0.5	1.7	6
KP3	7,7	391	0.7	1.6	9
KP4	7,7	366	0.5	1.9	7

Πίνακας 5.10. Ισοτοπικές	αναλύσεις U	Ι και λόγοι	ισοτόπων
--------------------------	-------------	-------------	----------

Η συγκέντρωση του U στα δείγματα νερών της περιοχής έχει τιμή 0,7 μg/L στο δείγμα KP3 και 0,5 μg/L στα υπόλοιπα δείγματα, τιμές πολύ κάτω του ορίου ποσιμότητας (30μg/L) όπως ορίζει ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας. Καθώς δεν έχει αναφερθεί κάποια ανθρωπογενής παρέμβαση και οι αγροτικές δραστηριότητες είναι μικρές, η προέλευση της μικρής παρουσίας του U στο νερό θα μπορούσε να είναι φυσική, από τους φωσφορίτες που φέρουν το στοιχείο ανάντη της λεκάνης. Εναλλακτικά για το δείγμα KP4, μπορεί να προέρχεται από τις λιγνιτικές ενστρώσεις που συναντώνται στα αλλουβιακά στρώματα της λεκάνης και από εκεί μεταφέρονται στον υδροφόρο. Την ανώτερη τιμή U και ²³⁸U παρουσιάζει το δείγμα KP3 που συνδέεται με τον πορώδη υδροφορέα. Το ²³⁸U στην περιοχή μελέτης κυμαίνεται μεταξύ 6 και 9 mBq/L, τιμές πολύ χαμηλότερες σε σύγκριση με άλλες μελέτες από δείγματα πόσιμου νερού της Ελλάδας που δίνουν τιμές έως 17,27 mBq/L (Kehagia et al., 2007) και της Ευρώπης όπως στις χώρες Γαλλία (έως 930 mBq/L), Γερμανία (έως 600 mBq/L), Ιταλία (έως 130 mBq/L), Ρουμανία (έως 37 mBq/L), Ελβετία (έως 1.000 mBq/L), Ισπανία (έως 4,4 mBq/L), Φινλανδία (έως 150.000 mBq/L) κ.ά. (Kehagia et al., 2007).

Ο λόγος ²³⁴U/²³⁸U των δειγμάτων κυμαίνεται από 1,0 (δείγμα KP1) έως 1,9 (δείγμα KP4). Την μικρότερη τιμή λόγου παρουσιάζει το δείγμα KP1 που αποτελεί δείγμα πηγής, δείχνοντας μικρό χρόνο αλληλεπίδρασης με τον υδροφορέα και μεγάλη ανανεωσιμότητα. Τα υπόλοιπα τρία δείγματα σταδιακά ο λόγος αυξάνεται σε τιμές 1,6 έως 1,9 δείχνοντας σχετικά μεγαλύτερη παραμονή του νερού στον υδροφορέα. Η τροφοδοσία από τα ορεινά τμήματα επιβεβαιώνεται και στον πιεζομετρικό χάρτη (Σχ.5.39), αλλά και από ισοτοπικές

αναλύσεις δΟ¹⁸ στα ύδατα της περιοχής που δείχνουν τροφοδοσία από την υψηλή καρστική ζώνη του υποσυστήματος Μιτσικελίου (Νικολάου, 2010).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Παρά το ουδέτερο περιβάλλον του νερού, που διατηρεί το U σε ανιοντική και διαλυτή μορφή, η παρουσία του στοιχείου είναι μειωμένη, γεγονός που υποδηλώνει αναγωγικές συνθήκες στον υπόγειο υδροφόρο και διατήρησή του σε αδιάλυτη μορφή (Σχ. 2.5).





Τα σημαντικότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία είναι τα εξής :

<u>Πετρώματα</u>

- Από την πετρογραφική παρατήρηση προέκυψε πως το μεγαλύτερο μέρος των φωσφορικών πετρωμάτων που μελετήθηκαν αποτελούνται από φωσφορική μικροκρυσταλλική ιλύ, ή αλλιώς κολλοφανές. Ασβεστιτικά-μικριτικά φλεβίδια, βιοκλάστες και διάσπαρτα γωνιώδη τεμάχη βιομικρίτη βρίσκονται στη μάζα τους και διατρέχονται από μεταγενέστερες σπαριτικές φλέβες, καθώς και σιδηροξείδια τα οποία βρίσκονται τόσο στην φωσφορική ιλύ διάσπαρτα, όσο και στα όρια των σπαριτικών φλεβών.
- Οι κύριες φάσεις του φωσφορικού πετρώματος είναι η απατιτική (24-72% κ.β.) που αντιπροσωπεύεται από έναν τυπικό μικροκρυσταλλικό φρανκολίτη και η ασβεστιτική. Τα άμορφα υλικά που εμφανίζονται σε υψηλά ποσοστά αποδίδονται στην παρουσία οργανικής ύλης ή/και τις άμορφες πυριτικές φάσεις.
- Στο περιβάλλον πέτρωμα η κύρια φάση είναι ο ασβεστίτης (76-86% κ.β.), ενώ εμφανίζεται ελάχιστος έως καθόλου φρανκολίτης (έως 3% κ.β.).
- Από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης διακρίνονται απατιτικές ομογενείς μορφές και η άμορφη φωσφορική ιλύς, ενώ στις ανθρακικές φλέβες δεν παρουσιάζεται φώσφορος. Οι χαρτογραφήσεις περιοχών στις εξεταζόμενες λεπτές τομές δείχνουν απουσία του φωσφόρου από τις ανθρακικές φλέβες. Το U εμφανίζει διάσπαρτη κατανομή στην φωσφορική ιλύ χωρίς να δείχνει τάση συγκέντρωσης σε κάποιο σημείο.
- Τα δείγματα πετρωμάτων P1, P2 και P3 χαρακτηρίζονται βάση του περιεχόμενου P2O5 ως φωσφορούχοι σχηματισμοί, ενώ το πέτρωμα P4 ως φωσφορικός. Γενικά, ο εξεταζόμενοι φωσφορούχοι σχηματισμοί είναι φτωχοί σε P2O5 συγκριτικά με τις παγκόσμιες εμφανίσεις φωσφορικών πετρωμάτων.
- Οι εξεταζόμενοι φωσφορίτες εμφανίζουν υψηλή περιεκτικότητα σε ουράνιο που κυμαίνεται μεταξύ 96 και 462 ppm και η συγκέντρωση του U έχει καλή συσχέτιση με την περιεκτικότητα (% κ.β.) του P₂O₅. Η συσχέτιση αυτή σε συνδυασμό με τη διασπορά που παρατηρήθηκε στη φωσφορική ιλύ αυξάνει την πιθανότητα για συναπόθεση του U με το

φωσφορικό υλικό ή/και την απομάκρυνσή του από τη ρευστή φάση με συμπλοκοποίηση με τα οργανικά υλικά, από τα αργιλοπυριτικά ορυκτά ή/και τα σιδηροξείδια που βρίσκονται στα εξεταζόμενα ιζηματογενή πετρώματα. Οι διεργασίες αυτές έλαβαν χώρα πιθανόν κατά τη διαδικασία της διαγένεσης σε ένα υποξικό έως ανοξικό περιβάλλον.

<u>Ιζήματα- εδάφη</u>

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- Τα ιζήματα-εδαφικά δείγματα της λεκάνης μελέτης ταξινομούνται λιθολογικά σε τρεις ομάδες, τα κροκαλοπηλοαμμώδη, τα πηλοαμμοκροκαλώδη και τα αμμοπηλώδη.
 Παρατηρείται μία σταδιακή μεταβολή του αποθετικού περιβάλλοντος, η οποία ελέγχεται από την κλήση της λεκάνης από υψηλότερης δυναμικής ενέργειας θέσεις σε χαμηλότερης με απόθεση αδρομερέστερου προς λεπτομερέστερο υλικό, αντίστοιχα.
- Τα συγκολλητικά υλικά είναι κυρίως ανθρακικής και οργανικής σύστασης με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου και γενικά τείνουν να μειώνονται με το βάθος.
- Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις των ιζημάτων είναι ο χαλαζίας που υπερτερεί σε όλα τα κλάσματα, ο ασβεστίτης, η απατιτική φάση και τα αργιλικά ορυκτά (χλωρίτης και μοσχοβίτης). Επίσης, παρατηρείται σταθερά και η παρουσία άμορφων υλικών.
- Απατιτικ εμφανίζεται σε όλα σχεδόν τα δείγματα με πολύ μικρή παρουσία στις πηλοαμμοκροκαλώδεις θέσεις στα πορώδη κορήματα και τάση μεγαλύτερης συγκέντρωσης στα λεπτομερέστερα κλάσματα με μέγιστο στις αμμοπηλώδεις θέσεις (15% κ.β.) των αδιαπέρατων Τεταρτογενών ενστρώσεων.

<u>Υπόγειο Νερό</u>

- Ο κύριος υδροφορέας της περιοχής έρευνας βρίσκεται στον ασβεστόλιθο της Βίγλας και τον ασβεστόλιθο Ανώτερου Σενωνίου, ενώ ο βαθύτερος καρστικός υδροφορέας του Παντοκράτορα διαχωρίζεται από τον υπερκείμενο μέσω των αδιαπέρατων Σχιστόλιθων με Ποσειδωνίες.
- Εμφανίζονται δυο πηγαίες εμφανίσεις με καλή ανανεωσιμότητα, μια ροή μικροπηγής στις επαφές μεταξύ περατών και αδιαπέρατων σχηματισμών ανάντη της λεκάνης και η πηγή της Τούμπας στη βάση της λεκάνης η οποία εκμεταλλεύεται με υδρομαστευτικά έργα για την κάλυψη των αναγκών των κοινοτήτων της γύρω περιοχής.

Ο υδροχημικός τύπος του νερού της περιοχής χαρακτηρίζεται ασβεστούχος –
 οξυανθρακικός. Το νερό είναι άριστης ποιότητας χωρίς υπερβάσεις των ορίων ποσιμότητας τόσο για κατιόντα, όσο και ιχνοστοιχεία.

- Παρά την μεγάλη περιεκτικότητα U στις φωσφορούχες εμφανίσεις της περιοχής, τα νερά αυτής δεν εμφανίζουν αξιόλογη περιεκτικότητα σε U, με τις τιμές που μετρήθηκαν να είναι πολύ κάτω του ορίου ποσιμότητας που ορίζει ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας.
- Η μικρή παρουσία του ουρανίου στα ύδατα οφείλεται σε δυο λόγους. Αφενός στη μικρή έκταση του σχηματισμού στην λεκάνη που έχει μικρή επίδραση στην τροφοδοσία του υδροφορέα και αφετέρου στον τρόπο παρουσίας του U στον σχηματισμό. Το U βρίσκεται δεσμευμένο στο πλέγμα του απατίτη και στα οργανικά του φωσφορούχου σχηματισμού και οι ουδέτερες έως ελαφρώς αλκαλικές συνθήκες των υδάτων της περιοχής διατηρούν το στοιχείο αυτό δεσμευμένο και αδιάλυτο.
- Υπό τις υπάρχουσες υδροχημικές-γεωχημικές συνθήκες η αλληλεπίδραση των φωσφοριτών της περιοχής μελέτης με την υγρή φάση είναι σχετικά περιορισμένη και επομένως δεν παρατηρείται ρύπανση του υπόγειου νερού από τους σχηματισμούς αυτούς.





- Aubouin, J and Dercourt, J., 1970. Sur la geologie de l'Egee; regard sur le Dodecanese meridional (Kasos; Karpathos; Rhodes). Bulletin de la Société Géologique de France, 7(3), 455-472.
- Banning, A., Demmel, T, Rüde, TR. and Wrobel M., 2013. Groundwater uranium origin and fate control in a river valley aquifer. Environmental science & technology, 47, 13941–48.
- Bartels, J. J. and Gurr, T. M., 1994. Phosphate rock. From Industrial Mineral and Rocks. 6th ed. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 751-763.

Baturin, G. N., 1982. Phosphorites on the sea floor (Vol. 33). Elsevier. p. 343.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

oviac

- Benitez-Nelson, C. R., 2000. The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems. Earth-Science Reviews, 51(1), 109-135.
- Bentor, Y. K. (Ed.)., 1980. Marine Phosphorites: Geochemistry, Occurrence, Genesis. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists.
- Bernoulli, D. and Renz, O., 1970. Jurassic carbonate facies and new ammonite faunas from western Greece. Eclogae Geol. Helv., 63(2), 573-607.
- Boggs, S., 2009. Petrology of sedimentary rocks. Cambridge University Press. p. 600.
- B.P. Co ITD, 1971. The geologica1 results of petroleum exploration in Western Greece. I.G.S.R., 10, 1-73.
- Brookins, D. G., 2012. Eh-pH diagrams for geochemistry. Springer Science & Business Media.
- Burnett, W.C. 1974. Phosphorite Deposits from the Sea Floor off Peru and Chile: Radiochemical and Geochemical Investigations Concerning their Origin. Ph.D. Dissertation, Hawaii Institute of Geophysics, University of Hawaii, Honolulu, Hawaii.
- Chang, L. L., Howie, R. A. and Zussman, J., 1997. Rock-forming Minerals: Non-silicates. Vol. 5B. Geological Society. p. 380.
- Cook, P. J., 1976. Sedimentary phosphate deposits, in Wolf, K. H. (ed.), Handbook of Strata-Bound and Stratiform Ore Deposits: Elsevier, Amsterdam, vol. 7, pp. 506–536.
- Cossa, 1878. «Sur la diffusion du cerium, du lanthane et du didyme» extract of a letter from
 Cossa to M. Sella, presented by M. Fremy. Acad. Sciences (Paris) Comptes randus, v.
 87, p. 387-388.

- Danelian T., Tsikos H., Gardin S., Baudin F., Bellier J.P. and Emmanuel L., 2004. Global and regional palaeoceanographic changes as recorded in the mid-Cretaceous (Aptian-Albian) sequence of the Ionian zone (NW Greece). Journal of the Geological Society, 161, 711-720.
 - Drummond, J. B., Pufahl, P. K., Porto, C. G., and Carvalho, M., 2015. Neoproterozoic peritidal phosphorite from the Sete Lagoas Formation (Brazil) and the Precambrian phosphorus cycle. Sedimentology, 62(7), 1978-2008.
 - Durov, S. A., 1948. Natural waters and graphic representation of their composition. In Dokl Akad Nauk SSSR (Vol. 59, No. 3, pp. 87-90).
 - Elderfield, H., Hawkesworth, C. J., Greaves, M. J., and Calvert, S. E., 1981. Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 45(4), 513-528.
 - Eliopoulos, D., Economou, G., Tzifas, I. and Papatrechas, C., 2014. The potential of rare earth elements in Greece. In ERES2014: First European Rare Earth Resources Conference, Milos, Greece.
 - EPA, A., 2012. Drinking Water Standards and Health Advisories.

- Folk, R.L., Andrews, P.B. and Lewis, D.W., 1970. Detrital sendimentary rock clas-sification and nomenclature for use in N. Zealand. New Zealand Journal of Geology and Geophysics, 13, 937–968.
- Froelich, P., Arthur, M., Burnett, W., Deakin, M., Hensley, V., Jahnke, R. and Vathakanon, C.,
 1988. Early diagenesis of organic matter in Peru continental margin sediments:
 phosphorite precipitation. Marine Geology, 80(3-4), 309-343.
- Herring JS, 2013. Uranium and thorium resources. In: Tsoulfanidis N, editor. Nuclear energy. New York: Springer. p. 463–490.
- IGRS-IFP, 1966. Etude geologique de l'Epire (Grece nord-occidentale). Editions Technip., Paris, 306.
- Ivanovich, M., 1994. Uranium series disequilibrium: concepts and applications. *Radiochimica Acta*, *64*(2), 81-94.
- Kabata-Pendias A., 2011. Trace elements in soils and plants. CRC Press, 505p.
- Kafousia, N., Karakitsios, V., Mattioli, E., Kenjo, S., and Jenkyns, H. C., 2014. The toarcian oceanic anoxic event in the ionian zone, Greece. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 393, 135-145.

Karakitsios, V., 1990. Chronologie et geometrie de l'ouverture d'un basin et de son inversion tectonique : le besin Ionien (Epire, Grèce). C. R. Acad. Sc. Paris, 288, 1367-1370.

- Karakitsios, V., 1991. Ouverture et inversion tectonique du bassin Ionien (Epire, Grèce). In Annales géologiques des pays helléniques. Laboratoire de géologie de l'Université, 35, 185-318.
- Karakitsios, V., 1995. The influence of preexisting structure and halokinesis on organic matter preservation and thrust system evolution in the Ionian Basin, Northwest Greece. AAPG bulletin, 79(7), 960-980.
- Karakitsios V., Tsikos H., van Breugel Y., Koletti L., Sinninghe Damsté J.S. and Jenkyns H.C., 2007. First evidence for the Late Cenomanian Oceanic Anoxic Event (OAE2, 'Bonarelli' event) in the Ionian Zone, western continental Greece. International Journal of Earth Sciences, 96, 343-352.
- Karakitsios V., Kafousia N. and Tsikos H., 2010. A Review of Oceanic Anoxic Events as recorded in the Mesozoic sedimentary record of mainland Greece. Hellenic Journal of Geosciences, 45, 123-132.
- Krauskopf K. and Bird D., 1995. Introduction to Geochemistry. McGraw-Hill, 637p.
- Kehagia, K., Koukouliou, V., Bratakos, S., Seferlis, S., Tzoumerkas, F., and Potiriadis, C., 2007.
 Radioactivity monitoring in drinking water of Attika, Greece. Desalination, 213(1-3), 98-103.
- Landais, P., 1996. Organic geochemistry of sedimentary uranium ore deposits. Ore Geology. Reviews, 11, 33–51.
- Li, Y.H. and Schoonmaker, J., 2003. Chemical composition and mineralogy of marine sediments. In: Mackenzie, F.T. (Ed.), Sediments, Daigenesis, and Sedimentary Rocks. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), Treatise on Geochemistry, vol. 7. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 1–35.
- Machairas, G., Kedicoglou I., Papastavrou, S., Perdikatsis, B. et Pandelis, G., 1979. Decouverte d'importants depots de phosphorites en Epire (Grece) Note Cente national de la Recherche Academie Scientifique Paris, t. 288 Serie D,1367-1370.
- Marinos, P., Stournaras, G., and Karotsieris, Z., 1990. Ensembles karstiques et dispersion des écoulements souterrains en Grèce du NW. Les cas des bassins des rivières Louros et Arakhthos. In Water resources in mountainous regions: international conference

jointly convened with IAHS, Symposia 5-8 (Vol. 22, p. 872). International Association of Hydrogeologists.

- Mason B. and Moore C.B., 1982. Principles of geochemistry. 4th Edition, John Willey & Sons, New York.
- McClellan, G. H., and Kauwenbergh, S. J. Van, 1990. Mineralogy of sedimentary apatites. Geological Society, London, Special Publications, 52(1), 23-31.
- McClellan G. H. and Lehr J. R., 1969. Crystal chemical investigation of natural apatites. American Mineralogist 54, 1374 – 1391.
- Nathan, Y., 1984. The mineralogy and geochemistry of phosphorites. In Phosphate minerals (pp. 275-291). Springer Berlin Heidelberg
- Noli, F., Kazakis, N., Vargemezis, G., and Ioannidou, A., 2016. The uranium isotopes in the characterisation of groundwater in the Thermi-Vasilika region, northern Greece. Isotopes in environmental and health studies, 52(4-5), 405-413.
- O'Brien, G. W., Milnes, A. R., Veeh, H. H., Heggie, D. T., Riggs, S. R., Cullen, D. J., Marshall, J. F. and Cook, P. J., 1990. Sedimentation dynamics and redox iron-cycling: controlling factors for the apatite—glauconite association on the East Australian continental margin. Geological Society, London, Special Publications, 52(1), 61-86.
- Parnell, J., 1988. Mineralogy of uraniferous hydrocarbons in Carboniferous-hostedmineral deposits. Great Britain. Uranium 4, 197–218.
- Papastavrou, S., 1989. The phosphate resources of the Ipiros Province, Ionian Zone, northwestern Greece, in Notholt, A.J.G., Sheldon, R.P., and Davidson, D.F., eds., Phosphate deposits of the world, Volume 2-- Phosphate rock resources: Cambridge, Cambridge University Press, p. 415-421.
- Perdikatsis, B., 1991. X-ray powder diffraction study of francolite by the Rietveld method. In Materials Science Forum (Vol. 79, pp. 809-814). Trans Tech Publications.
- Pettijohn, F. J., 1957. Sedimentary Rocks: 2d Ed. Harper & Row. p. 718.
- Piper, A. M., 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. Eos, Transactions American Geophysical Union, 25(6), 914-928.
- Renz, C., 1957. Die vorneogene Stratigraphie der normal sedimentaren formationen Griechenlands. I.G.S. R., 637p.
- Rigakis, N., and Karakitsios, V., 1998. The source rock horizons of the Ionian Basin (NW Greece). Marine and Petroleum geology, 15(7), 593-617.

Robertson, A. H. F., Clift, P. D., Degnan, P. J., and Jones, G., 1991. Palaeogeographic and palaeotectonic evolution of the Eastern Mediterranean Neotethys. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 87(1-4), 289-343.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- Rouzaud, J.N., Oberlin, A. and Trichet, J., 1980. Interaction of uranium and organic matter in uraniferous sediments. Phys. Chem. Earth 12, 505–516.
- Smedley, P. L., Smith, B., Abesser, C., and Lapworth, D., 2006. Uranium occurrence and behaviour in British groundwater.
- Smith, B, Powell, J, Gedeon, R, and Amro, H., 1996. Groundwater pollution by natural radionuclides: an evaluation of natural and mining contamination associated with phosphorite (Jordan). Proceedings of the Conference: Second IMM Conference on Minerals, Metals and the Environment, Prague.
- Tsikos H., Karakitsios V., Van Breugel Y., Walsworth-Bell B., Bombardiere L., Petrizzo M.R., Sinninghe Damsté J.S., Schouten S., Erba E., Premoli Silva I., Farrimond P., Tyson R.V. & Jenkyns H.C., 2004. Organic carbon deposition in the Cretaceous of the Ionian Basin, NW-Greece: The Paquier event (OAE 1b) re-visited. Geological Magazine, 141, 401-416.
- Tzifas, I. T., Godelitsas, A., Magganas, A., Androulakaki, E., Eleftheriou, G., Mertzimekis, T. J., and Perraki, M., 2014. Uranium-bearing phosphatized limestones of NW Greece. Journal of Geochemical Exploration, 143, 62-73.
- Tzifas, I. T., Glasmacher, U. A., Misaelides, P., Godelitsas, A., Gamaletsos, P. N., Goettlicher, J., and de Godoy, D. F., 2017. Uranium-bearing francolites present in organic-rich limestones of NW Greece: a preliminary study using synchrotron radiation and fission track techniques. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 311(1), 465-472.
- Tzortzaki E., Karakitsios V. and Tsikos H., 2013. Biomarker evidence for intermittent photic zone euxinia in the Aptian-Albian organic sedimentary record from the Ionian Zone (Epirus, Greece). Organic Geochemistry, 64, 84-93.

Tucker M., 2001. Sedimentary petrology, 3rd Edition, Blackwell Science Ltd, 262 p.

- 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(2), 175-192.
- Underhill, J. R., 1988. Triassic evaporites and Plio-Quaternary diapirism in western Greece. Journal of the Geological Society, 145(2), 269-282.
- WHO, 2011. Guidelines for Drinking-water Quality, 4th ed. Geneva.

Βαλκανάς, Γ., Γκαραγκούνης, Κ., Κόλλιας, Π., Καραγκούνης, Μ., Τσιπιανίτης, Α., Καραγιάννης, Δ., Δρακόπουλος, Ν., Δαβάκης, Π., Τσισμενάκη, Σ., Μήτρακα, Μ., Σιάνης, Α., Τσίπηρας, Ι. και Παπαθεωδόρου Η., 1990. Μελέτη προστασίας πηγών Τούμπας νομού Ιωαννίνων. Τεύχος 1 : Κυρίως Μελέτη. Αθήνα.

- Βέκιος, Π., 1979. Προκαταρκτική έκθεση για τον βιτουμενιούχο φωσφορίτη στην περιοχή Φαράγγι Ηπείρου. Αδημοσίευτη έκθεση ΙΓΜΕ 14 σ.
- Βέκιος, Π. και Χιώτης, Ε., 1993. Παλαιογεωγραφικές συνθήκες σχηματισμού των φωσφοριτών και μητρικών πετρωμάτων πετρελαίου στην Ήπειρο. Συμβολή στην έρευνα φωσφοριτών και υδρογονανθράκων. Δελτίον της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, 28(2), 535.
- Γουργιώτης, Α., Reyss, J. L., Frank, Ν., Αναγνώστου, Χ. και Guihou, Α., 2016. Γεωχημική συμπεριφορά των φυσικών ραδιενεργών σειρών του ουρανίου σε ιζήματα πλούσια σε οργανική ύλη. Η περίπτωση των σαπροπηλών.
- ΙΓΜΕ, 1976. Φ.Χ. Τσεπέλοβο, κλίμακα 1:50.000.
- ΙΓΜΕ, 1994. Φ.Χ. Κάλαμος, κλίμακα 1:50.000.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Ελληνική

- Καντηράνης, Ν., Στεργίου, Α., Φιλιππίδης, Α., και Δρακούλης, Α., 2004. Υπολογισμός του ποσοστού του αμόρφου υλικού με τη χρήση περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-Χ. Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, 36(1), 446-453
- Καρακίτσιος, Β., Σκουνάκης, Σ. Β. και Γεωργαλάς, Λ., 1994. Έρευνα υπόγειας διάθεσης των επεξεργασμένων λυμάτων της πόλης των Ιωαννίνων= Study of the surface injection of the treated wastewaters of Ioannina city. Hydrogeological and environmental observations. Δελτίον της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, 30(4), 97-113.
- Καρακίτσιος, B, 2010. Καρστικό λεκανοπέδιο Ιωαννίνων και διαχείριση των υδάτων του. 7th Hellenic Hydrogeological Conference – Athens 2005, p. 171-181.
- Καρακίτσιος, Β., 2011. Υδρογεωλογική μελέτη και καθορισμός ζωνών περιμετρικής προστασίας των πηγών Κρύας Ιωαννίνων Αποτελέσματα.
- Κουκουτζάς, Κ., Γρηγόρης, Π., Παπασταύρου, Σ., Γαλανός, Δ. και Μανολαράκης, Σ., 1978. Προκαταρκτική μελέτη των ουρανιούχων φωσφοριτικών εμφανίσεων και των ραδιοανωμαλιών της Ηπείρου-Ιωάννινα. ΙΓΜΕ, Αθήνα (αδημοσίευτη εργασία).
- KYA Y2/2600/2001 (ΦΕΚ 892 Β/11-7-2001) «Ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης» σε συμμόρφωση προς την Οδηγία 98/83/ΕΚ του συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Μουντράκης Δ. Μ., 1985. Γεωλογία της Ελλάδας. University Studio Press, Θεσσαλονίκη, 373 σ. Μπρουσούλης, Ι., Χατζηγιάννης, Γ., Κολοβός, Γ., και Παπανίκος, Δ., 1999. Το κοίτασμα λιγνιτών Ιωαννίνων (Γεωλογία-Κοιτασματολογία-Χαρακτηρισμός λιγνίτη). Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας, Τομος ΧΧΧΙΙΙ, 113-130.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- Νικολάου, Ε., 2010. Υδρογεωλογική μελέτη. Υδατικό διαμέρισμα Ηπείρου (05), ΙΓΜΕ. Πρέβεζα.
- Ρούμπας, Ε., 2010. Μελέτη υδρογεωλογικών συνθηκών περιοχής Τούμπας λεκανοπεδίου Ιωαννίνων για την αδειοδότηση γεωτρήσεων ιδιοκτησίας Σ.Υ.Δ.Κ.Λ.Ι.
- Σοβατζόγλου-Σκουνάκη, Ε. και Σκουνάκης, Σ. Β., 1989. Η κατανομή των σπάνιων γαιών εις τους φωσφορίτες της Ηπείρου (Δ. Ελλάδα). Ορυκτός Πλούτος, 60, 271-273.

Τσιραμπίδης Α., 2008. Ιζηματογενή Πετρώματα. Εκδόσεις Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη, 317 σ.





Σχήμα Π 1. Περιθλασιόγραμμα δειγμάτων πετρώματος θέσης Ρ1



Σχήμα Π 2. Περιθλασιόγραμμα δειγμάτων πετρώματος θέσης Ρ2


Σχήμα Π 3. Περιθλασιόγραμμα δειγμάτων πετρώματος θέσης Ρ3



Σχήμα Π 4. Περιθλασιόγραμμα δειγμάτων πετρώματος θέσης Ρ4



Σχήμα Π 5. Περιθλασιόγραμμα δειγμάτων πετρώματος θέσης Ρ5



Σχήμα Π 6. Περιθλασιόγραμμα κλασμάτων άμμου, ιλύος και αργίλου του δείγματος Τ1.1



Σχήμα Π 7. Περιθλασιόγραμμα κλασμάτων άμμου, ιλύος και αργίλου του δείγματος Τ2.1



Σχήμα Π 8. Περιθλασιόγραμμα κλασμάτων άμμου, ιλύος και αργίλου του δείγματος Τ3.1



Σχήμα Π 9. Περιθλασιόγραμμα κλασμάτων άμμου, ιλύος και αργίλου του δείγματος Τ3.2



Σχήμα Π 10. Περιθλασιόγραμμα κλασμάτων άμμου, ιλύος και αργίλου του δείγματος Τ5.1



Σχήμα Π 11. Περιθλασιόγραμμα κλασμάτων άμμου, ιλύος και αργίλου του δείγματος Τ5.2



Σχήμα Π 12. Περιθλασιόγραμμα κλασμάτων άμμου, ιλύος και αργίλου του δείγματος Τ5.3