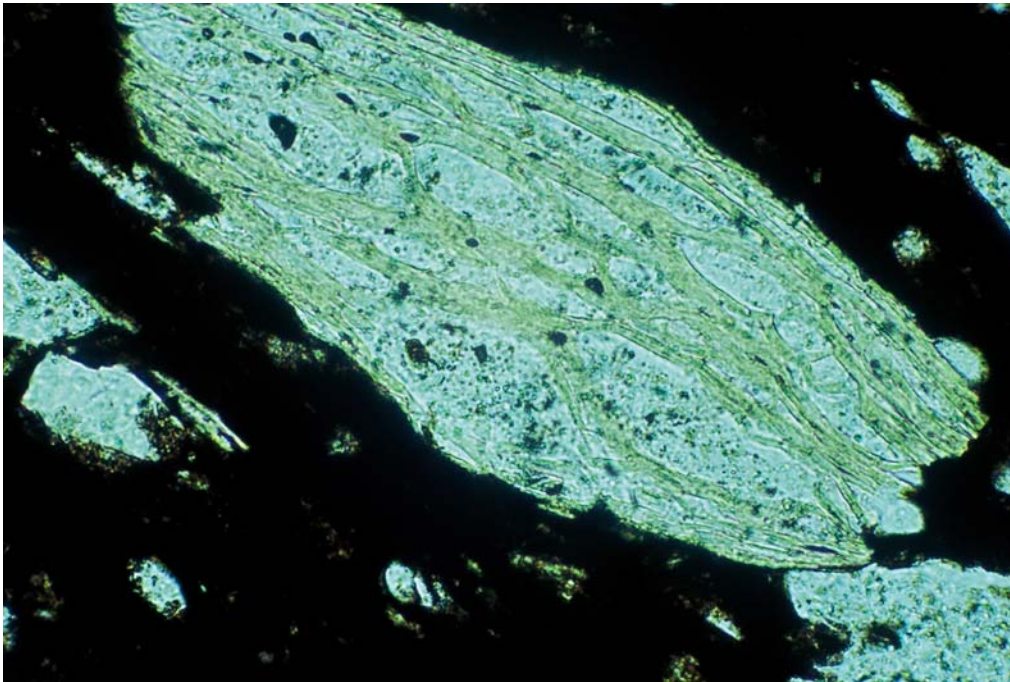


ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ – ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

ΝΙΚΟΛΕΤΑ Α. ΖΗΣΗ
Γεωλόγος

ΣΤΑΔΙΑΚΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ
ΔΟΜΩΝ ΚΑΙ ΕΠΑΚΟΛΟΥΘΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΕ
ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΣΙΑΚΑ ΑΡΓΙΛΟΥΧΑ ΥΛΙΚΑ.
ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ



ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ
ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	3
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	4
 Κεφάλαιο 1	
ΚΕΡΑΜΙΚΑ.....	6
1.1 Γενικά – Ορισμοί.....	6
1.2 Φυσιογραφία της κεραμικής ύλης.....	9
1.3 Παράγοντες που καθορίζουν το είδος των ορυκτών συστατικών των πηλών.....	11
 Κεφάλαιο 2	
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	13
 Κεφάλαιο 3	
ΧΗΜΙΣΜΟΣ ΑΡΓΙΛΟΥΧΩΝ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ - ΧΗΜΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ.....	18
3.1 Γενικά.....	18
3.2 Χημική ταξινόμηση.....	22
3.3 Γραφική απόδοση του συνολικού χημισμού αργιλικού υλικού. Χημογραφήματα.....	35
3.4 Απόδοση του χημισμού σε τριαδικά διαγράμματα.....	42
3.4.1 Τριαδικά διαγράμματα με $[Al_2O_3]$ και $[SiO_2]$ ως δύο από τα τρία συστατικά.....	43
3.4.2 Τριαδικά διαγράμματα με $[CaO]$ και $[MgO]$ ως δύο από τα τρία συστατικά τους.....	46

Κεφάλαιο 4

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΟΠΤΗΣΗ.....	49
4.1 Όπτηση των 24 δειγμάτων στους 750°C (διάρκεια παραμονής στην κορυφαία θερμοκρασία 4h 30').....	49
4.2 Όπτηση στους 950°C (διάρκεια παραμονής στην κορυφαία θερμοκρασία 2h 15').....	50
4.3 Έναρξη της τήξης.....	52

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΩΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ, ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΝΕΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΚΑΙ ΕΝΑΡΞΗΣ ΤΗΣ ΤΗΞΗΣ ΣΕ ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ.....	55
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	65

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εκπόνηση της παρούσας διατριβής ειδίκευσης πραγματοποιήθηκε στον τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας, του τμήματος Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών Γεωλογίας στην κατεύθυνση Πετρολογία – Γεωχημεία.

Η Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή απαρτίζεται από τον Καθηγητά του τμήματος Γεωλογίας κ. Σ. Δημητριάδη, ο οποίος ήταν και ο κύριος επιβλέπων, από τον Καθηγητά του τμήματος Γεωλογίας κ. Α. Τσιραμπίδη και από τον Λέκτορα του τμήματος Γεωλογίας κ. Γ. Τρώντσιο.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους βοήθησαν στην περάτωση της διατριβής ειδίκευσης.

Τις θερμότερες ευχαριστίες μου εκφράζω προς τον Καθηγητή κ. Σαράντη Δημητριάδη για την άριστη συνεργασία που είχαμε, τη συνεχή επίβλεψη και τη πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε σε όλη τη διάρκεια της προσπάθειας μου. Ιδιαίτερα ευχαριστώ τον Καθηγητή κ. Ανανία Τσιραμπίδη για τις συμβουλές και τις εύστοχες παρατηρήσεις του. Επίσης εκφράζω τις αμέριστες ευχαριστίες μου στον Λέκτορα κ. Γεώργιο Τρώντσιο για την πολύτιμη βοήθειά του κατά τη διεξαγωγή του πειραματικού σταδίου της διατριβής, καθώς και τη μελέτη των περιθλασιγραμμάτων.

Επιθυμώ να ευχαριστήσω ακόμη την κ. Ε. Κόταλη, για την πραγματοποίηση των χημικών αναλύσεων με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης, καθώς και τον κ. Δ. Κατσίκα για την παρασκευή των λεπτών τομών των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Τις ιδιαίτερες ειλικρινείς μου ευχαριστίες στους συναδέλφους στον τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας για την ηθική συμπαράσταση και τις πολύτιμες συμβουλές τους σε όλη τη διάρκεια της διατριβής μου.

Τέλος το μεγαλύτερο μου ευχαριστώ ανήκει στην οικογένειά μου για την ψυχολογική και υλική στήριξή τους, χωρίς την οποία δε θα ήταν δυνατή η αποπεράτωση της παρούσας διατριβής. Αφιερώνω τη διατριβή αυτή στους γονείς μου και την αδερφή μου ως ελάχιστη εκδήλωση της αναγνώρισης της προσφοράς τους.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην εργασία αυτή μελετώνται χημικά, ακτινογραφικά και οπτικά 24 δείγματα των αργιλικών κλασμάτων που απομονώθηκαν από ισάριθμους φυσικούς πηλώδεις σχηματισμούς διαφόρων γεωγραφικά και γεωλογικά προελεύσεων. Σκοπός της εργασίας είναι να διερευνηθεί η ορυκτολογική και χημική ποικιλότητα που υπάρχει σε τέτοια αργιλικά κλάσματα και να εξεταστεί κατά πόσο μπορεί αυτή να συσχετιστεί με τη συμπεριφορά των αργιλούχων αυτών κλασμάτων κατά τη θέρμανση μέχρι το όριο της εμφανούς τήξης τους.

Η θεωρητική και γεωλογική σημασία που έχει μια τέτοια μελέτη έγκειται στο γεγονός ότι τα αργιλικά υλικά, είτε ως αυθυπόστατες μονάδες (αργιλικές ενστρώσεις ή μεγαλύτερες αργιλικές αποθέσεις) είτε ως ενδιάμεση πληρωτική φάση πιο χονδρόκοκκων κλαστικών σχηματισμών, αποτελούν ούτως ή άλλως μια ενδιαφέρουσα περίπτωση γεωλογικού υλικού, που πέρα από τη διεργασία σχηματισμού του έχει και μια ενδιαφέρουσα στη συνέχεια εξέλιξη όταν υπεισέλθει σε μεταμορφικές και ανατηκτικές διαδικασίες. Ασφαλώς η παρούσα μελέτη δε θα πρωτοτυπούσε αν έβλεπε το θέμα μόνο από αυτή τη σκοπιά.

Μια άλλη σημασία εν τούτοις που έχουν τα αργιλικά κλάσματα των πηλωδών σχηματισμών είναι ότι αποτελούν το αρχικό υλικό που μετασχηματίζεται στο γνωστό ως “matrix” (που εδώ αποδίδεται με τον όρο “λεπτόμαζα”) μέρος του κεραμικού προϊόντος που παράγεται κατά την ισχυρή θέρμανση (όπτηση) ενός πηλού. Το συστατικό αυτό μέρος είναι εκείνο που προσδίδει πριν από την όπτηση τις απαραίτητες υδροπλαστικές ιδιότητες στους πηλούς και επιτρέπει τη μορφοποίησή τους κατά το πλάσιμο, ενώ είναι επίσης αυτό που συντελεί στη στερεοποίηση του όλου υλικού κατά την όπτηση. Και ενώ τα παραδοσιακά κεραμικά προϊόντα έχουν σήμερα αντικατασταθεί σε μεγάλο μέρος από άλλα, πιο “σύγχρονα” υλικά (εκτός από τη χρήση τους ως οπτόπλινθοι σε δομικά έργα), η σημασία τους εν τούτοις ως υλικών καταλοίπων για την Αρχαιολογία παραμένει κεφαλαιώδης. Σε ό,τι αφορά αυτά τα παραδοσιακά κεραμικά ειδικότερα, και κυρίως τα χαρακτηριστικά τους που θα μπορούσαν, ή αποδεδειγμένα μπορούν, να βοηθήσουν τους αρχαιολόγους στην προσπάθειά τους να αποκομίσουν ό,τι είναι δυνατό να σηματοδοτούν τα κεραμικά ευρήματα, έχουν γίνει

πολυάριθμες μελέτες με αφετηρία ορυκτολογικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά των πηλών και κατ' επέκταση των κεραμικών προϊόντων που αυτοί παράγουν. Οι μέχρι τώρα ορυκτολογικές μελέτες όμως αναφέρονται κατ' εξοχήν στο χονδρόκοκκο και εύκολα χαρακτηριζόμενο υπό το μικροσκόπιο κλάσμα του κεραμικού (και του αρχικού του πηλού), ενώ οι γεωχημικές επικεντρώνονται στη συμμετοχή των ιχνοστοιχείων κυρίως. Και οι δύο προσεγγίσεις αποτελούν πολύτιμη συνεισφορά στην Αρχαιολογία για τη διερεύνηση θεμάτων προέλευσης πηλών ή κεραμικών, ενώ η πρώτη από αυτές και για θέματα τεχνολογίας. Παραμένει όμως παρ' όλα αυτά ένα κενό από την έλλειψη αξιοποίησης και των χαρακτηριστικών της λεπτόμαζας σε σχετικές μελέτες. Για να γίνει όμως μια τέτοια αξιοποίηση θα πρέπει πρώτα να μελετηθούν και κατανοηθούν τα ορυκτολογικά, χημικά και οπτικά χαρακτηριστικά της λεπτόμαζας και να διερευνηθεί εάν και κατά πόσο τα χαρακτηριστικά αυτά θα μπορούσαν ίσως ανάλογα να χρησιμοποιηθούν. Προς την κατεύθυνση αυτή στοχεύει η παρούσα μελέτη.

Κεφάλαιο 1

ΚΕΡΑΜΙΚΑ

1.2 Γενικά – Ορισμοί

Τα **κεραμικά**¹ είναι τα πρώτα συνθετικά υλικά που παρήγαγε ο άνθρωπος με μια σχετικά ελεγχόμενη, σε επάλληλα στάδια διαδικασία παραγωγής και με κατανάλωση ενέργειας που εξοικονομούσε από το περιβάλλον. Η έναρξη παραγωγής τους συμπίπτει περίπου χρονικά με τη μεγάλη πολιτιστική επανάσταση των αρχών της Νεολιθικής περιόδου και προηγείται κατά περίπου τέσσερις χιλιάδες χρόνια από την καθιέρωση της γραφής, που εξάλλου και αυτή για πρώτη φορά αποτυπώθηκε σε πλασμένες πλακέτες πηλού. Παρ' όλα αυτά, τα παραδοσιακά κεραμικά παραμένουν σήμερα από τα λιγότερο γνωστά υλικά σε ό,τι αφορά τις συγκεκριμένες φυσικοχημικές διεργασίες που συντελούνται κατά το στάδιο παραγωγής τους. Αυτό οφείλεται αφ' ενός στο γεγονός ότι δεν υφίσταται πιεστική ανάγκη συστηματικής μελέτης τους, λόγω σταδιακής απόσυρσής τους από την παραγωγή, τουλάχιστον ως καθημερινών χρηστικών αντικειμένων, και αντικατάστασής τους από άλλα πιο "σύγχρονα" υλικά (π.χ. υάλινα, μεταλλικά και κυρίως πλαστικά) και αφ' ετέρου στο γεγονός ότι οι συγκεκριμένες διεργασίες κατά την παραγωγή τους γίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου η άμεση παρατήρηση είναι δύσκολη, ενώ επιπλέον οι ακριβείς συστάσεις των πρώτων υλών δεν είναι πάντοτε δεδομένες ή σταθερές. Η γνώση εν τούτοις των πολυποίκιλων επί μέρους φυσικοχημικών διεργασιών κατά την παραγωγή των παραδοσιακών κεραμικών θα ήταν ιδιαίτερα σημαντική συνεισφορά στον τομέα της Αρχαιομετρίας, αφού η μελέτη της κεραμικής, συμπεριλαμβανομένων και των ιδιομορφιών της υλικής της υπόστασης, αποτελεί μέρος κάθε σχεδόν μελέτης αρχαιολογικών ανασκαφικών συνόλων, ενώ αποτελεί τη σημαντικότερη υλική μαρτυρία στην προσπάθεια κατανόησης

¹ Με τον όρο "κεραμικά" θα αναφερόμαστε στη συνέχεια μόνο στα παραδοσιακά, χρηστικά ή διακοσμητικά αντικείμενα που παράγονται με τη μορφοποίηση υγρασμένου πηλού αρχικά και το ψήσιμό του (όπτηση) στη συνέχεια. Ο ίδιος όρος έχει εν τούτοις στη σύγχρονη τεχνολογία ευρύτερη έννοια.

των παραγωγικών, κοινωνικών και διακοινοτικών σχέσεων, ιδιαίτερα στην περίπτωση της Προϊστορικής Αρχαιολογίας. Στα πλαίσια μιας τέτοιας προσπάθειας εντάσσεται η παρούσα μελέτη.

Όσα είναι γνωστά από τη συμπεριφορά σε υψηλές θερμοκρασίες απλών χημικών συστημάτων ή συγκεκριμένων ορυκτών ειδών, μόνο ως πρώτη προσέγγιση μπορούν να λαμβάνονται υπόψη στην προσπάθεια διερεύνησης της θερμικής συμπεριφοράς των πραγματικών υλικών που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες κατά την παρασκευή παραδοσιακών κεραμικών. Τα υλικά αυτά είναι πολυσυστασιακά - πολυορυκτολογικά συστήματα, στα οποία κατά τη θέρμανση λαμβάνουν χώρα διαδοχικά ποικίλες αντιδράσεις μεταξύ των διαφόρων αρχικών συστατικών, μεταξύ ενδιάμεσα παραγόμενων φάσεων και αρχικών συστατικών, αλλά και μεταξύ των ίδιων των ενδιάμεσων φάσεων.

Έχει λεχθεί ότι τα παραδοσιακά κεραμικά προϊόντα θα μπορούσαν να παραλληλισθούν με κάποια μεταμορφωμένα πετρώματα, επειδή και στα πετρώματα αυτά αρχικά υλικά, ανάλογα με εκείνα που χρησιμοποιούνται κατά την παραγωγή των κεραμικών, μεταμορφώνονται με τη δράση κυρίως της υψηλής θερμοκρασίας. Η μεταμόρφωση όμως ως πετρογενετική διαδικασία ολοκληρώνεται σε πολύ μεγάλα χρονικά διαστήματα, καθόλου συγκρίσιμα με το μηδενικό από γεωλογική θεώρηση χρόνο όπτησης ενός κεραμικού, έστω και αν οι θερμοκρασίες στις δύο περιπτώσεις μπορεί να είναι ανάλογες. Στα κεραμικά προϊόντα είναι απίθανο να έχει αποκατασταθεί θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ των φάσεων που λαμβάνουν χώρα σε αντιδράσεις προκαλούμενες από την αύξηση της θερμοκρασίας κατά την όπτηση. Περιορισμοί που επιβάλλονται από την κινητική των αντιδράσεων αυτών δεν εγγυώνται την επίτευξη θερμοδυναμικής ισορροπίας μεταξύ των φάσεων που απαρτίζουν το τελικό προϊόν, εκτός ίσως σε μικροσκοπική κλίμακα και μόνο στα διαχωριστικά όριά μεταξύ μερικών από αυτές τις φάσεις (Maggetti 1982, Heimann 1989, Riccardi 1999), αντίθετα με ό,τι αποτελεί κανόνα ή τουλάχιστον συμβαίνει συχνά στα μεταμορφωμένα πετρώματα. Το “πάγωμα” ημιτελών αντιδράσεων και μετασταθών φάσεων και δομικών καταστάσεων είναι λογικά αναμενόμενο στα κεραμικά προϊόντα, στα οποία η διαδοχή: ταχεία θέρμανση - βραχεία παραμονή σε υψηλές θερμοκρασίες - ταχεία ψύξη,

δεν επιτρέπει την αποκατάσταση πλήρους θερμοδυναμικής ισορροπίας για το σύνολο του συστήματος σε κανένα ενδιάμεσο, ούτε στο τελικό στάδιο.

Σε ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες όπτησης είναι πολύ πιθανή και η τήξη μέρους του αρχικού υλικού, ενώ υπέρβαση κάποιου θερμοκρασιακού ορίου μπορεί να προκαλέσει σχεδόν συνολική τήξη του. Φαίνεται εν τούτοις πως η μερική τήξη δεν είναι η μόνη υπεύθυνη για τη συγκόλληση (τη μη αναστρέψιμη στερεοποίηση) της κεραμικής μάζας, επειδή “μη αναστρέψιμη στερεοποίηση”² παρατηρείται και σε θερμοκρασίες όπτησης αρκετά χαμηλότερες από αυτές που θα μπορούσαν να θεωρηθούν πιθανές για την έναρξη της όποιας τήξης πηλών. Ο όρος “**κεραμοποίηση**” θα χρησιμοποιείται στα επόμενα για να υποδηλώσει την διεργασία, ή το σύνολο των όποιων διεργασιών προκαλούν κατά την όπτηση πηλών τη μη αναστρέψιμη στερεοποίησή τους. Ο όρος “κεραμοποίηση” θα μπορούσε να αντικατασταθεί σε γενικότερη θεώρηση του φαινομένου με τον όρο “**πυροσυσσωμάτωση**” (thermal sintering).

Υπό αυτές τις προϋποθέσεις, και δεδομένης της δυσκολίας άμεσης παρατήρησης των συμβαινόντων στη μάζα ενός κεραμικού κατά το στάδιο της θέρμανσης στις υψηλές θερμοκρασίες όπτησής του, αρκούμαστε κατά κανόνα στη μελέτη του αρχικού υλικού και του παραγόμενου προϊόντος. Θα ήταν παρόλα αυτά χρήσιμο να επιχειρηθεί μια θεωρητική διερεύνηση των πιθανών μεταβολών (δομικών και χημικών) που συμβαίνουν κατά τη διαδικασία της όπτησης, μεταβολών οι οποίες απότομα διακόπτονται σε κάποιο στάδιό τους με την παύση της θέρμανσης και την επακόλουθη ταχεία ψύξη κατά τρόπο που στο τελικό προϊόν αντικατοπτρίζεται “παγωμένη” η ενδιάμεση εκείνη κατάσταση στην οποία βρισκόταν το σύστημα πριν την απότομη ψύξη του. Η θεωρητική αυτή διερεύνηση μπορεί εν μέρει να ελεγχθεί και πειραματικά, με όπτηση σταθερών συστάσεων σε συγκεκριμένες και διαφορετικές θερμοκρασίες και στη συνέχεια μελέτη των κεραμικών προϊόντων που παράγονται και που αναμένεται να αντιπροσωπεύουν συγκεκριμένα ενδιάμεσα στάδια μεταβολών.

² “μη αναστρέψιμη στερεοποίηση ” θεωρείται η διατήρηση του ψημένου πηλού σε στερεή κατάσταση, παρά την όποια μετέπειτα ύγρανσή του, σε αντίθεση με ό,τι συμβαίνει στον απλά στεγνωμένο άψητο πηλό, ο οποίος αν και φαινομενικά στερεός επανέρχεται με επανύγρανση στην πριν από την ξήρανση πλαστική του κατάσταση.

Το είδος των αρχικά παρόντων στην πηλώδη μάζα πριν την όπτησή της ορυκτών ειδών θα πρέπει να έχει έμμεση επίδραση στις φυσικοχημικές διεργασίες δημιουργίας των κεραμικών, επειδή ουσιαστικά οι διεργασίες κεραμοποίησης του πηλού συνδέονται όχι με την παρουσία ακέραιων αυτών των ορυκτών ειδών, αλλά μάλλον με τη θερμική αποικοδόμησή τους. Τα διάφορα αρχικά παρόντα ορυκτά είδη και οι τυχόν συνυπάρχουσες άμορφες ενώσεις λειτουργούν κατά το στάδιο της όπτησης ως δότες απελευθερούμενων χημικών συστατικών, τα οποία αμέσως στη συνέχεια αντιδρούν μεταξύ τους κατά ποικίλους τρόπους. Η θεωρητική κατά συνέπεια προσέγγιση των πιθανών αντιδράσεων που συνδέονται με την κεραμοποίηση των πηλών θα αφορά το στάδιο θερμικής αποικοδόμησης των αρχικών ορυκτών φάσεων και, κυρίως, το συνακόλουθο στάδιο της αλληλεπίδρασης των εκ της αποικοδόμησης αυτής απελευθερούμενων χημικών συστατικών.

1.2 Φυσιογραφία της κεραμικής ύλης

Το υλικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή των διαφόρων παραδοσιακών κεραμικών είναι ένα φυσικό ή σκόπιμα τροποποιημένο πολυσύνθετο μίγμα ορυκτών φάσεων, μεταξύ των οποίων σημαντική συμμετοχή έχουν και ένα ή συνηθέστερα περισσότερα ορυκτά της αργίλου. Η κοκκομετρική σύσταση του υλικού που τελικά χρησιμοποιείται για την κατασκευή κεραμικών καθορίζεται από τα κοκκομετρικά χαρακτηριστικά του φυσικού κοιτάσματος του πηλού που χρησιμοποιείται (ή του μίγματος διαφόρων πηλών) και από τη δυνατότητα επέμβασης στη φυσική πρώτη ύλη και τροποποίησης της κοκκομετρικής της σύνθεσης, είτε με αφαίρεση κάποιων κλασμάτων της, είτε με προσθήκη υλικού ορισμένης κοκκομετρίας, ώστε να μεταβληθούν κατά το επιθυμητό οι υδροπλαστικές ιδιότητες του διαμορφούμενου με το πλάσιμο πηλού ή οι τελικές μηχανικές ιδιότητες του κεραμικού προϊόντος. Γενικά πάντως, στα παραδοσιακά κεραμικά η κοκκομετρία της πρώτης ύλης χαρακτηρίζεται από συνύπαρξη κόκκων με ένα εύρος μεγεθών, από υπομικροσκοπικό (αργιλικό κλάσμα πλούσιο σε ορυκτά της αργίλου) μέχρι κάποιου μέγιστου που μπορεί σε κάποιες περιπτώσεις (π.χ. πολλά νεολιθικά αγγεία ή δομικά κεραμικά των ιστορικών χρόνων) να

φτάσει και τα μερικά ή αρκετά mm. Κατά περίπτωση, μπορεί να διαπιστωθεί είτε συνέχεια στο φάσμα των μεγεθών των κόκκων είτε ασυνέχειες, με επικράτηση κάποιας ή κάποιων τάξεων μεγέθους.

Έχει επικρατήσει να γίνεται στο τελικό κεραμικό προϊόν μια διάκριση δύο φάσεων του: της ομογενούς στην όψη **λεπτόμαζας** (matrix) και εκείνης του συνόλου των **κοκκωδών συστατικών** του.

Σε ό,τι αφορά τη λεπτόμαζα, αυτή θεωρείται ότι αντιστοιχεί στο εξαιρετικά λεπτόκοκκο και εύπλαστο μετά την ύγρανση κλάσμα της πρώτης ύλης (του πηλού) από τον οποίο διαμορφώθηκε (πλάστηκε) το κεραμικό πριν την όπτησή του. Στο κλάσμα αυτό ενυπήρχαν τα ορυκτά της αργίλου, όποια από αυτά συμμετείχαν στη σύσταση της πρώτης ύλης, αλλά πλην αυτών και κάποιοι υπομικροσκοπικοί κόκκοι άλλων ορυκτών, καθώς και τυχόν συνυπάρχουσες άμορφες φάσεις ή ελεύθερα ιόντα. Η πλαστικότητα του υγρασμένου πηλού οφείλεται στην παρουσία των ορυκτών της αργίλου και στα ιδιαίτερα υδροπλαστικά τους χαρακτηριστικά (**πράσινο βιβλίο...clays....**)

Τα κοκκώδη συστατικά είναι κόκκοι ορυκτών και πολυορυκτολογικά θραύσματα πετρωμάτων, που το μέγεθός τους επιτρέπει τη διάκρισή τους από την ομογενή στην όψη λεπτόμαζα εντός της οποίας είναι ενσωματωμένα. Τα κοκκώδη συστατικά δεν προσδίδουν πλαστικότητα στη μάζα του πηλού κατά την ύγρανσή του· το αντίθετο, κάνουν τη μάζα αυτή λιγότερο εύπλαστη και για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται και ως **απλαστικά συστατικά**. Είναι τα τελευταία αυτά που δημιουργούν ένα είδος “ικριώματος στήριξης” του πηλού στο στάδιο του πλασίματος, ενώ η παρουσία τους διαχέει ή απορροφά κατά κάποιο τρόπο τις δημιουργούμενες τάσεις κατά τα έντονα διαστολικά και συστολικά επεισόδια που λαμβάνουν χώρα στα στάδια της όπτησης και της επακόλουθης ψύξης, ενώ επίσης τα απλαστικά συστατικά ενισχύουν και τη μηχανική αντοχή του κεραμικού προϊόντος κατά τη μετέπειτα χρήση του.

Είναι εύκολα αντιληπτό ότι η διάκριση των δύο παραπάνω φάσεων, λεπτόμαζας αφ' ενός και κοκκωδών (ή απλαστικών) συστατικών αφ' ετέρου, και ιδιαίτερα η εκτίμηση της μεταξύ τους ποσοτικής σχέσης, που ούτως ή άλλως μπορεί κατά περίπτωση να είναι πολύ διαφορετική, καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό και από την κλίμακα παρατήρησης. Όσο η κλίμακα μεγαλώνει, τόσο η συμμετοχή των απλαστικών συστατικών ενισχύεται ποσοτικά, επειδή κάποια από αυτά που με παρατήρηση υπό μικρή μεγέθυνση κρύβονται στη

λεπτόμαζα, περνούν στην κατηγορία των απλαστικών συστατικών από τη στιγμή που η εγγύτερη και υπό μεγαλύτερη μεγέθυνση παρατήρηση τα αναδεικνύει ως αυθυπόστατους κόκκους, ξεχωριστούς από την ομογενή στην όψη υπόλοιπη λεπτόμαζα. Πράγματι, σε παρατήρηση από κάποια απόσταση όλη η μάζα του υγρασμένου πηλού φαίνεται σαν ένα ομογενές εύπλαστο υλικό στα χέρια του κεραμέα. Πιο κοντινή παρατήρηση, με τη βοήθεια και ενός μεγεθυντικού φακού, θα φανερώσει εν τούτοις ένα μεγάλο αριθμό ενσωματωμένων στη μάζα του πηλού απλαστικών κόκκων, μικρότερων ή μεγαλύτερων, από ορυκτά ή πολυορυκτολογικά θραύσματα πετρωμάτων. Παρατήρηση υπό το μικροσκόπιο θα αποκαλύψει πολύ περισσότερους και μικρότερους στο μέγεθος τέτοιους απλαστικούς κόκκους, τόσο περισσότερους και τόσο μικρότερους όσο μεγαλύτερη είναι η μεγέθυνση. Τελικά, με την αυστηρή έννοια του όρου, ως “λεπτόμαζα” πρέπει σε ένα κεραμικό να νοείται μόνον το μέρος του εκείνο που υπό το μικροσκόπιο και με σχετικά μεγάλη μεγέθυνση αποτελεί μια ομογενή, μη κοκκώδη φάση. Στις περισσότερες περιπτώσεις είναι εν τούτοις πρακτικά αδύνατο να ξεχωρίσει κανείς ως ιδιαίτερη φάση την καθαυτό λεπτόμαζα από τους εντός της εγκλεισμένους μικρότατους κόκκους, ιδίως όταν αυτοί είναι αρκετοί, επειδή το, έστω και μικρό, πάχος των μικροσκοπικών παρασκευασμάτων (~0,02 mm) επιτρέπει την παρεμβολή πολλών από αυτούς στην πορεία του φωτός δια μέσου της λεπτόμαζας.

Κατά περίπτωση, η λεπτόμαζα, με τη στενή έννοια του όρου, μπορεί από ποσοτική άποψη να υπολείπεται σημαντικά σε σχέση με τα κοκκώδη συστατικά, μπορεί όμως και να είναι ποσοτικά εξίσου σημαντική ή και σημαντικότερη από τη φάση του συνόλου των απλαστικών κοκκωδών συστατικών. Με παρατήρηση υπό μικρή μεγέθυνση μάλιστα κάποια κεραμικά δίνουν την εντύπωση ότι αποτελούνται μόνο από λεπτόμαζα.

1.3 Παράγοντες που καθορίζουν το είδος των ορυκτών συστατικών των πηλών

Το είδος των απλαστικών κόκκων, αλλά και των ορυκτών της αργίλου που συμμετέχουν ως φυσικά συστατικά σε ένα κοίτασμα πηλού καθορίζονται:

α. Από το είδος των μητρικών γεωλογικών σχηματισμών και των πετρογραφικών τύπων που με τα υλικά διάβρωσής τους τροφοδότησαν και δημιούργησαν το συγκεκριμένο κοιτάσμα πηλού.

β. Από την απόσταση μεταξύ των μητρικών αυτών σχηματισμών και της θέσης απόθεσης του κοιτάσματος πηλού, όπως και από την μεταξύ τους υψομετρική διαφορά.

γ. Από τις κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούσαν την περίοδο της διάβρωσης των μητρικών πετρωμάτων και της απόθεσης των παραγόμενων εξ αυτής υλικών στη θέση δημιουργίας του κοιτάσματος.

δ. Από τις μετά την απόθεση γεωλογικές και φυσικοχημικές συνθήκες εντός του κοιτάσματος του πηλού (βάθος κατάχωσης, συνεχής ή διακοπτόμενος υδατοκορεσμός, διάρκεια κατάχωσης, υπεδαφικό pH και οξειδοαναγωγικό δυναμικό κ.λπ.).

Οι τρεις πρώτοι από τους παραπάνω παράγοντες καθορίζουν επίσης σε μεγάλο βαθμό και την κοκκομετρία ενός πηλού.

Κόκκοι χαλαζία αποτελούν στη μεγάλη πλειονότητα των περιπτώσεων το επικρατέστερο ορυκτό είδος μεταξύ των απλαστικών συστατικών. Αυτό οφείλεται κυρίως στην ιδιαίτερη ανθεκτικότητα του ορυκτού αυτού έναντι των διαβρωτικών και εξαλοιωτικών παραγόντων. Με μικρότερη ποσοτική συμμετοχή συναντώνται άστριοι, καλιούχοι και πλαγιόκλαστα. Επίσης φυλλάρια μαρμαρυγιών, ανθρακικοί κόκκοι (ασβεστιτικοί ή δολομιτικοί) πολυορυκτολογικά θραύσματα πετρωμάτων, κυρίως χαλαζιοαστριούχων, βασικών και σχιστολιθικών, βιογενή στερεά υπολείμματα (ανθρακικά ή πυριτικά), συγκρίματα σιδηροξειδίων και μικρόκοκκοι άλλων ορυκτών, όπως αμφιβόλων, επιδότου, ζοϊσίτη, τιτανίτη, τουρμαλίνη, γρανάτη, απατίτη κ.ά.

Ως ορυκτά της αργίλου συχνότερα συμμετέχουν ο καολινίτης, ο ιλλίτης οι σμεκτίτες, ο χλωρίτης και ο μοντμοριλλονίτης, καθώς διάφορα άλλα πιο σύνθετης δομικής συγκρότησης. Ανθρακικά επίσης συστατικά μπορεί να είναι λεπτομερέστατα διαμερισμένα και να αποτελούν στην ουσία τμήμα του αργιλικού κλάσματος, αν και συχνότερα οι κόκκοι τους διακρίνονται ως μέρος των απλαστικών συστατικών.

Κεφάλαιο 2

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Για τους πιο εξειδικευμένους σκοπούς αυτής της μελέτης χρησιμοποιήθηκαν φυσικά δείγματα πηλών και όλες οι διαδικασίες έγιναν κατά τρόπο που προσιδιάζει σε ένα εργαστήριο κεραμοποιού μάλλον, παρά σε ένα χημικό εργαστήριο. Οι όποιοι κατά συνέπεια διαχωρισμοί του υλικού μελέτης έγιναν με πρακτικές που εφαρμόζονται από κεραμοποιούς. Η όπτηση έγινε υπό οξειδωτικές συνθήκες σε ηλεκτρικό κλίβανο. Δεν έγινε προσπάθεια επέκτασης των παραμέτρων όπτησης και σε αναγωγικές συνθήκες, επειδή η μεγάλη ποικιλότητα που μπορεί να παρουσιάζουν οι τιμές fO_2 θα πολλαπλασίαζε κατά πολύ την πολυπλοκότητα του συστήματος. Ήδη η πολυπλοκότητα αυτή είναι ούτως ή άλλως ευρύτατη, επειδή οι φυσικοί πηλοί είναι πολυσυστασιακά - πολυφασικά συστήματα, με όχι εύκολα διαγνώσιμες τις συμμετέχουσες φάσεις που μπορεί να είναι κρυσταλλικές και άμορφες.

Επελέγησαν 24 δείγματα πηλών βάρους από 0,5 έως 1,0 kg από διάφορα μέρη της Ελλάδας και από διάφορα γεωλογικά περιβάλλοντα (πίνακας 1). Κάποια από αυτά προέρχονται από επί τόπου αποθέσεις (πηλοί που σχηματίστηκαν από τα πετρώματα που υπόκεινται ή γειτονεύουν άμεσα με τις αποθέσεις τους), ενώ άλλα είναι από πηλούς που έχουν μεταφερθεί και αποτεθεί μακριά από τα μητρικά τους πετρώματα. Έγινε προσπάθεια ώστε τα δείγματα της μελέτης να αντιπροσωπεύουν ένα ευρύ φάσμα συστάσεων, με τη βασική προϋπόθεση ότι ο στόχος αυτός μπορούσε να προεκτιμηθεί στο στάδιο της δειγματοληψίας· σε ποιο βαθμό αυτό τελικά κατορθώθηκε παραμένει βέβαια άγνωστο.

Δείγμα	Περιοχή
A	Αλλατίνη (Θεσσαλονίκης)
B	Αλλατίνη (Θεσσαλονίκης)
Γ	Βαθύλακκος (Θεσσαλονίκης)
Δ	Κρηστώνη (Κιλκίς)
E	Καρυώτισσα (Πέλλης)
Z	Δισπηλιό (Καστοριάς)
H	Δισπηλιό (Καστοριάς)
Θ	Σίνδος (Θεσσαλονίκης)
I	Καλαμαριά (Θεσσαλονίκης)
K	Λεκάνη Αξιού (Θεσσαλονίκης)
Λ	Αλλατίνη (Θεσσαλονίκης)
M	Δισπηλιό (Καστοριάς)
N	Άγιος Μάμας (Χαλκιδικής)
Ξ	Πολυνέρι (Γρεβενών)
O	Μελισσουργός (Θεσσαλονίκης)
Π	Κωσταράζι (Καστοριάς)
P	Άγιος Πρόδρομος (Χαλκιδικής)
Σ	Αγία Τριάδα (Χανίων)
T	Αλλατίνη (Θεσσαλονίκης)
Υ	Κέλλη (Φλώρινας)
Φ	Ομαλός (Χανίων)
X	Λιθιά (Καστοριάς)
Ψ	N. Ραιδεστός (Θεσσαλονίκης)
Ω	Δισπηλιό (Καστοριάς)

Πίνακας 1. Προέλευση των 24 δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη.

Κάθε ένα από τα 24 δείγματα αφέθηκε σε δοχείο απεσταγμένου νερού επί 48 ώρες και στη συνέχεια έγινε μηχανική με τα χέρια αποσυσωμάτωσή του. Με ανάδευση δημιουργήθηκε ένα εναιώρημα από κάθε δείγμα σε νερό

όγκου τουλάχιστον τριπλάσιου από τον όγκο του στερεού υλικού. Δεν έγινε καμία προσπάθεια απομόνωσης και αφαίρεσης οποιουδήποτε συστατικού του αρχικού δείγματος. Τα αιωρήματα αφέθηκαν επί 48 ώρες για την πλήρη καθίζηση των στερεών υλικών. Αφαιρέθηκε με προσοχή στη συνέχεια το πλεονάζον νερό και πριν την πλήρη αεροξήρανση του στρωματοποιημένου ιζήματος έγινε προσεκτική δειγματοληψία, αρχικά από το ανώτατο και εξαιρετικά λεπτομερές αργιλικό³ κλάσμα με προορισμό τη χημική και ακτινογραφική μελέτη του. Μια δεύτερη δειγματοληψία έγινε στη συνέχεια ώστε μαζί με το παραπάνω αργιλικό κλάσμα να συμπεριληφθεί και μέρος του αμέσως κατώτερου ιλυώδους υλικού στο οποίο συμμετείχαν μικροσκοπικά προσδιορίσιμοι κόκκοι από τα συνοδά κάθε δείγματος ορυκτά. Το δεύτερο αυτό δείγμα χρησιμοποιήθηκε μετά από όπτηση για τη μικροσκοπική μελέτη των αντίστοιχων κεραμικών προϊόντων.

Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS) στον τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας του τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, με χρήση φασματοφωτόμετρου Perkin Elmer 5000 και τις καθορισμένες για το σκοπό αυτό διαδικασίες.

Ακτινογραφική εξέταση πραγματοποιήθηκε στα 24 δείγματα τόσο στο άψητο υλικό, όσο και μετά την όπτησή του στους 750°C και στους 950°C. Η ακτινογραφική αυτή εξέταση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του περιθλασιμέτρου του τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας, του Γεωλογικού τμήματος του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (PHILIPS PW 1710, συνθήκες λειτουργίας 35 kV, 24Ma, ακτινοβολία CuKα (1,5418 Å) και φίλτρο Ni = 0,0170 mm για την απομόνωση μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Η αποτίμηση των περιθλασιγραμμάτων έγινε με τη χρήση των καρτελών ASTM (American Society for Testing Materials).

Όλα τα δείγματα υποβλήθηκαν, πριν την ακτινογραφική εξέτασή τους, σε κονιοποίηση, αποσυσσωμάτωση και ομογενοποίηση. Στη συνέχεια

³ Η χρήση του όρου «αργιλικό» δε γίνεται εδώ με την αυστηρά πετρογραφική σημασία του, εκτιμάται δε ότι το μέγεθος των συστατικών κόκκων του συγκεκριμένου κλάσματος δεν είναι μεγαλύτερο από το όριο μεταξύ “very fine silt” και “fine silt” της κλίμακας Udden-Wentworth, το κλάσμα αυτό κατά συνέπεια περιλαμβάνει σε μεγάλο ποσοστό πραγματική άργιλο και πολύ λεπτόκοκκη ιλύ.

εναιώρηματά τους σε νερό τοποθετήθηκαν σε αντικειμενοφόρους. Ακολούθησε η βραδεία ξήρανση και συρρίκνωσή τους σε θερμοκρασία δωματίου που πρέπει να οδήγησε σε παράλληλο προσανατολισμό των φυλλόμορφων ορυκτών ώστε να ενισχυθούν οι εντάσεις των βασικών ανακλάσεων των φυλλόμορφων συστατικών τους.

Από τα 24 δείγματα που αποχωρίστηκαν για τη μικροσκοπική μελέτη των κεραμικών προϊόντων πλάστηκαν ορθογώνιες πλακέτες διαστάσεων ~ 5,0 x 6,0 cm. Αυτές χαράχθηκαν αναλόγως για την υποβοήθηση του προβλεπόμενου στη συνέχεια διαχωρισμού τους σε δώδεκα η κάθε μία μικρότερα δοκίμια τελικών διαστάσεων ~ 1,0 x 1,5 cm και αφέθηκαν μέχρι την πλήρη ξήρανσή τους. Μετά την πλήρη ξήρανση αποχωρίστηκαν τα μικρότερα δοκίμια, δώδεκα για το καθένα από τα 24 αρχικά δείγματα.

Η όπτηση των δοκιμίων αυτών έγινε κατά ομάδες των 24. Σε κάθε κύκλο όπτησης συμμετείχε ένα δοκίμιο από κάθε δωδεκάδα του καθενός από τα 24 δείγματα.

Έγιναν συνολικά εννέα κύκλοι όπτησης που κάλυψαν τις θερμοκρασίες από 650 μέχρι 1100°C, σε ηλεκτρικό κλίβανο υπό οξειδωτικές συνθήκες όπως έχει ήδη αναφερθεί. Το πρωτόκολλο των σχετικών πειραματισμών συνοψίζεται στον πίνακα 2. Για δύο θερμοκρασίες όπτησης (750 και 850°C) έγιναν δύο κύκλοι όπτησης, ο ένας σημαντικά πιο μακρόχρονος σε σχέση με τον άλλο, ώστε να μελετηθεί ξεχωριστά και ο ρόλος του χρόνου παραμονής στην κορυφαία θερμοκρασία, πέρα από την τιμή της τελευταίας. Το ειδικό αυτό θέμα τελικά δεν εξετάζεται στην παρούσα εργασία επειδή δεν έγινε δυνατή η ακτινογράφιση συγκεκριμένων δοκιμίων μετά την όπτηση λόγω βλάβης του περιθλασιμέτρου.

Οι χρόνοι παραμονής στην κορυφαία θερμοκρασία διαφέρουν και γενικά είναι τόσο συντομότεροι όσο υψηλότερη η θερμοκρασία. Αυτό εξισορροπεί κάπως τα πράγματα από την άποψη της θερμικής ενέργειας που αναλώνεται κατά την όπτηση στις διάφορες θερμοκρασίες και προσιδιάζει περισσότερο στην πραγματικότητα της διαδικασίας όπτησης, όπου οι χαμηλότερες θερμοκρασίες μπορούν εύκολα να διατηρηθούν για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα σε σχέση με τις υψηλότερες θερμοκρασίες.

T °C	650	750	850	950	1000	1050	1100	750	850
min	360	270	225	195	180	165	150	600	600

Πίνακας 2. Πρωτόκολλο των σχετικών πειραματισμών. Κορυφαίες θερμοκρασίες και χρόνοι παραμονής σ' αυτές.

Κεφάλαιο 3

ΧΗΜΙΣΜΟΣ ΑΡΓΙΛΟΥΧΩΝ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ - ΧΗΜΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ

3.1 Γενικά

Στο κεφάλαιο αυτό μελετώνται οι χημικοί χαρακτήρες των 24 εμπλουτισμένων με άργιλο κλασμάτων που διαχωρίστηκαν από τα ισάριθμα δείγματα πηλών. Η μελέτη αφορά μόνο τα κύρια στοιχεία. Η μελέτη των ιχνοστοιχείων δεν αποτέλεσε αντικείμενο της παρούσας εργασίας.

Ο χημισμός ως προς τα κύρια στοιχεία ενός αργιλούχου ιζήματος (ή του αργιλούχου κλάσματος ενός κοινού πηλού) καθορίζεται από τους εξής παράγοντες:

- α. Από το είδος του ή των πετρωμάτων που συνεισέφεραν για τη δημιουργία του πηλού.
- β. Από τις κλιματολογικές συνθήκες υπό τις οποίες έγινε η αποσάθρωση και αλλοίωση των πετρωμάτων αυτών.
- γ. Από τις συνθήκες και διαδικασίες της τυχόν μεταφοράς και μακριά από τα μητρικά πετρώματα απόθεσης του ιζήματος.
- δ. Από τις φυσικοχημικές συνθήκες που επικρατούσαν κατά την ταφονομική (μετααποθετική) εξέλιξη του ιζήματος και το χρόνο διάρκειάς της.

Ο χημισμός ως προς τα κύρια στοιχεία καθορίζει τα προϊόντα κατά τα τελικά στάδια της προϊούσας θέρμανσης των αργιλούχων κλασμάτων μέχρι τη μερική ή προχωρημένη τήξη τους, σε αντίθεση με τα πρώιμα στάδια θέρμανσής τους όπου ο καθοριστικός παράγοντας των αλλαγών που συμβαίνουν είναι η αρχική ορυκτολογική σύσταση του αργιλούχου κλάσματος. Αυτό είναι συνέπεια του γεγονότος ότι κατά την προϊούσα θέρμανση καταστρέφονται σταδιακά οι αρχικά υπάρχουσες κρυσταλλικές και άμορφες ορυκτές φάσεις, απελευθερώνοντας συνεχώς συστατικά τους που ανασυνθέτονται σε άλλες ενώσεις μέχρι την ενσωμάτωσή τους στο τελικά σχηματιζόμενο τήγμα.

Τα ιχνοστοιχεία στα αργιλούχα κλάσματα δεν υπάρχουν ως ιδιαίτερες φάσεις, ούτε δημιουργούν τέτοιες· απλά ενυπάρχουν ως ιοντικοί υποκαταστάτες στις διάφορες φάσεις ή είναι προσροφημένα επί των φάσεων αυτών. Κατά συνέπεια, και ανεξάρτητα από την ιδιαίτερη σημασία που μπορεί να έχουν στην προσπάθεια προσδιορισμού της προέλευσης πηλών, τα διάφορα ιχνοστοιχεία ελάχιστα έως καθόλου επηρεάζουν τη συνολική θερμική συμπεριφορά των αργιλούχων κλασμάτων των πηλών.

Τα 24 δείγματα που μελετήθηκαν ασφαλώς δεν είναι αρκετά για να θεωρηθεί ότι καλύπτουν το πραγματικό εύρος φυσικής ποικιλότητας που μπορεί να εμφανιστεί στα αργιλούχα κλάσματα των διαφόρων πηλών. Εν τούτοις, το γεγονός ότι οι 24 πηλοί από τους οποίους απομονώθηκαν τα κλάσματα που εδώ εξετάζονται συλλέχθηκαν από διαφορετικές τόσο γεωγραφικά όσο και γεωλογικά περιοχές, ενώ επίσης αντιπροσωπεύουν επί τόπου σχηματισθέντα αλλά και μεταφερμένα ιζήματα, μας κάνει να πιστεύουμε ότι από άποψη σύστασης πρέπει να εκτείνονται ευρύτατα μέσα στο συνολικό πεδίο ποικιλότητάς των αργιλούχων κλασμάτων των πηλών, του οποίου τη δυνητική έκταση και τα όρια έστω εν μέρει προσεγγίζουν. Τυχόν υπάρχουσες γεωχημικές τάσεις και συσχετίσεις κατά συνέπεια μπορούν ίσως να διερευνηθούν με βάση τα χημικά χαρακτηριστικά των 24 δειγμάτων αυτής της μελέτης, η οποία δεν πρέπει να θεωρηθεί παρά ως μια απλή προσπάθεια προσέγγισης του θέματος. Τα σχετικά συμπεράσματά της θα πρέπει κατά συνέπεια να υποστούν και μελλοντικό έλεγχο και ίσως τροποποιηθούν λιγότερο ή περισσότερο όταν διευρυνθεί η βάση δεδομένων με ανάλογη μελέτη και άλλων δειγμάτων.

Για τη μελέτη του χημισμού των 24 δειγμάτων έγινε μια συγκεκριμένη επεξεργασία των χημικών αναλύσεων (πίνακες 3 παραρτήματος). Κατ' αρχάς έγινε νέος υπολογισμός των αποτελεσμάτων τους (% κατά βάρος αναλογία των κυρίων οξειδίων) σε άνυδρη βάση. Στη συνέχεια έγινε αναγωγή των αποτελεσμάτων της άνυδρης κατά βάρος σύστασης κάθε δείγματος στην ισοδύναμη μοριακή αναλογία συμμετοχής των διαφόρων κύριων οξειδίων {τιμή σχετικής μοριακής συμμετοχής ενός οξειδίου = (% άνυδρη κατά βάρος.συμμετοχή του × 1000) : (μοριακό βάρος αντίστοιχου οξειδίου)}. Οι τιμές των επί άνυδρης βάσης σχετικών μοριακών αναλογιών των οξειδίων των κύριων στοιχείων συμβολίζονται εντός αγκυλών [...] για τη διάκρισή τους από

τις αντίστοιχες κατά βάρος τιμές συμμετοχής των οξειδίων αυτών (π.χ. $[Al_2O_3]$ έναντι Al_2O_3). Όλη η παραπέρα επεξεργασία, δηλαδή η προβολή των διαφόρων συστάσεων σε σχετικά διαγράμματα, γίνεται με βάση τις τιμές μοριακής συμμετοχής των οξειδίων στα 24 δείγματα. Αυτός ο τρόπος απόδοσης της χημικής σύστασης διευκολύνει γεωμετρικά τις σχετικές προβολές και επιτρέπει μια αμεσότερα συσχετισμένη με ορυκτολογικές αναφορές ερμηνεία των χημογραφημάτων.

Για την κατασκευή χημογραφημάτων χρησιμοποιήθηκε ένας μεγάλος αριθμός παραμέτρων, τόσο απλές τιμές μοριακής συμμετοχής συγκεκριμένων οξειδίων, όσο και λόγοι μεταξύ τέτοιων τιμών ή και πιο σύνθετες σχέσεις μεταξύ τους.

Το σύνολο όλων των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές τους για τα 24 δείγματα καταγράφονται στον πίνακα 4 του παραρτήματος.

Από τα κύρια στοιχεία που απέδωσαν οι χημικές αναλύσεις δεν εξετάστηκε ειδικότερα στη μελέτη αυτή ο φωσφόρος, η χημική συνεισφορά του οποίου στα ορυκτά των αργιλικών κλασμάτων, πλην της τυχόν παρουσίας απατίτη, δεν είναι απόλυτα γνωστή. Σημειώνεται απλά εδώ ότι η συμμετοχή του φωσφόρου σε ιζήματα μπορεί να επηρεάζεται έντονα θετικά από βιο-περιβαλλοντικούς παράγοντες. Για τα δείγματα πηλών που εδώ εξετάζονται η μέγιστη τιμή P_2O_5 επί ξηρού βάρους (0,44%) βρέθηκε στο δείγμα Υ. Ίσως δεν είναι τυχαίο ότι το δείγμα αυτό προέρχεται από μια περιοχή όπου η βόσκηση αιγοπροβάτων είναι έντονη.

Με βάση την κατανομή των προβολών των 24 δειγμάτων στα διάφορα χημογραφήματα προτείνεται ένα εμπειρικό, πολυπαραμετρικό, με εσωτερική συνοχή όμως ως προς το σύνολο των παραμέτρων χημικό σύστημα χαρακτηρισμού και ταξινόμησης των 24 αργιλικών κλασμάτων των πηλών (ή και γενικότερα των αργιλικών ιζημάτων). Τα όρια διάκρισης των διαφόρων ταξινομικών ομάδων, όπως προτείνονται εδώ με τις συγκεκριμένες τιμές των διαφόρων παραμέτρων, μοιάζουν αυθαίρετα, υπαγορεύθηκαν όμως από τις επί μέρους ομαδοποιήσεις των προβολών των 24 συστάσεων που εμφανίστηκαν στα διάφορα χημογραφήματα. Επειδή τα όρια αυτά διάκρισης μεταξύ των ταξινομικών ομάδων έχουν καθοριστεί από τις τιμές των χημικών παραμέτρων των συγκεκριμένων δειγμάτων αυτής της μελέτης μόνο, είναι

αυτονόητο ότι τα όρια αυτά μπορούν να τροποποιηθούν, αν αυτό επιβάλλει μελλοντική διεύρυνση της βάσης δεδομένων.

Διαπιστώθηκε ότι ο σημαντικότερος παράγοντας που προκαλεί ευρεία διασπορά των προβολών των συστάσεων στα διάφορα χημογραφήματα είναι η συμμετοχή ή όχι και ανθρακικών συστατικών στη σύσταση των 24 αργιλικών κλασμάτων, καθώς και η ασβεστιτική ή δολομιτική σύσταση αυτών των ανθρακικών συστατικών (όπως αυτή πιστοποιείται ακτινογραφικά). Σε πολλά λοιπόν χημογραφήματα έγινε προσπάθεια να οριοθετηθούν πιο εξειδικευμένα τα πεδία προβολής των συστάσεων χωρίς καθόλου ανθρακικά, σε διάκριση από τα πεδία προβολής των συστάσεων με λίγες ή πολλές ανθρακικές προσμίξεις (λιγότερο ή περισσότερο ασβεστούχοι άργιλοι), καθώς και οι τάσεις που παρατηρούνται από την ασβεστιτική ή δολομιτική σύσταση των ανθρακικών.

Επειδή το σύστημα χημικής ταξινόμησης που παρουσιάζεται δεν είναι παρά μια απλή πρόταση στο στάδιο αυτό, τα ακραία πεδία δεν έχουν εξωτερικά όρια αλλά παραμένουν ανοικτά προς τις χαμηλότερες και υψηλότερες τιμές, ώστε να μπορούν στη συνέχεια να φιλοξενηθούν στο σύστημα αυτό προβολές περισσότερο ακραίων συστάσεων χωρίς να υπάρχει ανάγκη τροποποίησης του εσωτερικού ταξινομικού ιστού.

Τέλος, παρατίθενται ειδικά επεξεργασμένα χημογραφήματα (ένα για το καθένα από τα 24 δείγματα, σχήματα 19 έως 42) στα οποία λαμβάνονται υπόψη οι τιμές 17 χημικών παραμέτρων. Κάθε χημογράφημα αποδίδει και εποπτικά το συνολικό χημικό χαρακτήρα του αντίστοιχου δείγματος και μπορεί να θεωρηθεί ως “η χημική ταυτότητα” ή η “χημική υπογραφή” του, σε ό,τι τουλάχιστον αφορά τα κύρια στοιχεία. Γίνεται έτσι εύκολη η άμεση διαπίστωση του βαθμού χημικής συγγένειας μεταξύ διαφορετικών αργιλικών δειγμάτων από την απλή αντιπαράθεση και σύγκριση των χημογραφημάτων τους.

3.2 Χημική ταξινόμηση

Δείκτες αργιλικότητας και αργιλοπυριτικότητας

Οι μεταξύ τους σχετιζόμενοι αυτοί δείκτες αποδίδονται αντίστοιχα από την τιμή του $[Al_2O_3]$ (δείκτης αργιλικότητας) και την τιμή του λόγου $[Al_2O_3] / [SiO_2]$ (δείκτης αργιλοπυριτικότητας).

Με βάση το συνδυασμό των τιμών τους (πίνακες 4, και σχήμα 1 παραρτήματος) διακρίνονται οι εξής κατηγορίες:

Αργιλικότητα και αργιλοπυριτικότητα υψηλή:

Τιμές $[Al_2O_3] > 250$ και τιμές $[Al_2O_3] / [SiO_2] > 0,275$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **Σ, Φ, και Υ.**

Αργιλικότητα και αργιλοπυριτικότητα ενδιάμεση προς υψηλή:

Τιμές $250 > [Al_2O_3] > 225$ και τιμές $0,275 > [Al_2O_3] / [SiO_2] > 0,235$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **Τ, Δ, και Χ.**

Αργιλικότητα και αργιλοπυριτικότητα ενδιάμεση προς χαμηλή:

Τιμές $225 > [Al_2O_3] > 188$ και τιμές $0,235 > [Al_2O_3] / [SiO_2] > 0,180$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **Θ, Κ, Λ, Ο και Ψ.**

Αργιλικότητα και αργιλοπυριτικότητα χαμηλή:

Τιμές $[Al_2O_3] < 188$ και τιμές $[Al_2O_3] / [SiO_2] < 0,180$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **Α, Β, Γ, Ε, Ζ, Η, Ι, Μ, Ν, Ξ, Π, Ρ, και Ω.**

Τα δείγματα **Ε, Ζ, Η** και **Ι** ειδικότερα, τα οποία έχουν χαμηλές τιμές αργιλικότητας είναι, όπως δείχνει η ακτινογραφική και μικροσκοπική εξέτασή τους, και όπως θα φανεί και στη συνέχεια από το χημισμό τους, τα μόνα με σύσταση πλούσια σε ανθρακικά.

Η επί του συνόλου των προβολών των 24 συστάσεων στο διάγραμμα του σχήματος 1 φαινομενικά γραμμική σχέση οφείλεται στην ποσοτικά πολύ σημαντική συμμετοχή των δύο συστατικών: $[Al_2O_3]$ και $[SiO_2]$.

Δείκτες σιδηροεμπλουτισμού και σιδηροαργιλικότητας

Οι δείκτες αυτοί αποδίδονται αντίστοιχα από την τιμή του $[Fe_2O_3]$ (δείκτης σιδηροεμπλουτισμού) και την τιμή του λόγου $[Fe_2O_3] / [Al_2O_3]$ (δείκτης σιδηροαργιλικότητας). Με βάση το συνδυασμό τους (πίνακες 4 και σχήμα 2 παραρτήματος) διακρίνονται οι εξής κατηγορίες:

Σιδηροεμπλουτισμός υψηλός – σιδηροαργιλικότητα υψηλή:

Τιμές $[\text{Fe}_2\text{O}_3] > 63$ και τιμές $[\text{Fe}_2\text{O}_3] / [\text{Al}_2\text{O}_3] > 0,330$

Τέτοιες τιμές έχει το δείγμα Ω μόνο.

Σιδηροεμπλουτισμός μέσος προς υψηλό – σιδηροαργιλικότητα υψηλή:

Τιμές $63 > [\text{Fe}_2\text{O}_3] > 56$ και τιμές $[\text{Fe}_2\text{O}_3] / [\text{Al}_2\text{O}_3] > 0,330$

Τέτοιες τιμές έχει το δείγμα H μόνο.

Σιδηροεμπλουτισμός μέσος προς χαμηλό – σιδηροαργιλικότητα υψηλή:

Τιμές $56 > [\text{Fe}_2\text{O}_3] > 50$ και τιμές $[\text{Fe}_2\text{O}_3] / [\text{Al}_2\text{O}_3] > 0,330$

Τέτοιες τιμές έχει το δείγμα Ξ μόνο.

Σιδηροεμπλουτισμός χαμηλός – σιδηροαργιλικότητα υψηλή:

Τιμές $[\text{Fe}_2\text{O}_3] < 50$ και τιμές $[\text{Fe}_2\text{O}_3] / [\text{Al}_2\text{O}_3] > 0,330$

Τέτοιες τιμές έχει το δείγμα Z μόνο.

Σιδηροεμπλουτισμός υψηλός – σιδηροαργιλικότητα μέση:

Τιμές $[\text{Fe}_2\text{O}_3] > 63$ και τιμές $0,330 > [\text{Fe}_2\text{O}_3] / [\text{Al}_2\text{O}_3] > 0,270$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα X και Ψ .

Σιδηροεμπλουτισμός μέσος προς υψηλό – σιδηροαργιλικότητα μέση:

Τιμές $63 > [\text{Fe}_2\text{O}_3] > 56$ και τιμές $0,330 > [\text{Fe}_2\text{O}_3] / [\text{Al}_2\text{O}_3] > 0,270$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: Θ , K , M , και O .

Σιδηροεμπλουτισμός μέσος προς χαμηλό – σιδηροαργιλικότητα μέση:

Τιμές $56 > [\text{Fe}_2\text{O}_3] > 50$ και τιμές $0,330 > [\text{Fe}_2\text{O}_3] / [\text{Al}_2\text{O}_3] > 0,270$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: A , B , E και Π .

Σιδηροεμπλουτισμός χαμηλός – σιδηροαργιλικότητα μέση:

Τιμές $[\text{Fe}_2\text{O}_3] < 50$ και τιμές $0,330 > [\text{Fe}_2\text{O}_3] / [\text{Al}_2\text{O}_3] > 0,270$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα I και N .

Σιδηροεμπλουτισμός υψηλός – σιδηροαργιλικότητα χαμηλή:

Τιμές $[\text{Fe}_2\text{O}_3] > 63$ και τιμές $[\text{Fe}_2\text{O}_3] / [\text{Al}_2\text{O}_3] < 0,270$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα Σ και Φ .

Σιδηροεμπλουτισμός μέσος προς υψηλό – σιδηροαργιλικότητα χαμηλή:

Τιμές $63 > [\text{Fe}_2\text{O}_3] > 56$ και τιμές $[\text{Fe}_2\text{O}_3] / [\text{Al}_2\text{O}_3] < 0,270$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα Δ και Υ .

Σιδηροεμπλουτισμός μέσος προς χαμηλό – σιδηροαργιλικότητα χαμηλή:

Τιμές $56 > [\text{Fe}_2\text{O}_3]$ και τιμές $[\text{Fe}_2\text{O}_3] / [\text{Al}_2\text{O}_3] < 0,270$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα Λ και T .

Σιδηροεμπλουτισμός χαμηλός – σιδηροαργιλικότητα χαμηλή:

Τιμές $[\text{Fe}_2\text{O}_3] < 50$ και τιμές $[\text{Fe}_2\text{O}_3] / [\text{Al}_2\text{O}_3] < 0,270$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα **Γ** και **Ρ**.

Από όλα τα δείγματα το **Ω** έχει τον υψηλότερο δείκτη σιδηροεμπλουτισμού και ταυτόχρονα τον υψηλότερο δείκτη σιδηροαργιλικότητας. Σ' αυτό το τελευταίο συντελεί η χαμηλή του αργιλικότητα. Το **Ι**, το οποίο σύμφωνα με τα ακτινογραφήματά του είναι ιδιαίτερα πλούσιο σε δολομίτη, έχει το χαμηλότερο δείκτη σιδηροεμπλουτισμού, πράγμα που σημαίνει ότι στο σιδηροεμπλουτισμό δε συνεισφέρει σημαντικά θετικά η παρουσία δολομίτη.

Στο διάγραμμα: $[Fe_2O_3]$ ως προς $[Al_2O_3] / [SiO_2]$ (σχήμα 3) διακρίνεται μια σχέση ανάμεσα στο δείκτη σιδηροεμπλουτισμού ($[Fe_2O_3]$) και στο δείκτη αργιλοπυριτικότητας ($[Al_2O_3] / [SiO_2]$), που χονδρικά αποδίδεται στο διάγραμμα αυτό με την σχέση: $y = 130 \cdot x + 30$

Στο διάγραμμα: $[Fe_2O_3] / [Al_2O_3]$ ως προς $[Al_2O_3] / [SiO_2]$ (σχήμα 4) το σύνολο των δειγμάτων μπορεί να θεωρηθεί ότι διατάσσεται σε καμπύλες υπερβολών που ενώνουν ακραίες συστάσεις τύπου **Ω** αφ' ενός (υψηλή τιμή Fe/Al και χαμηλή τιμή Al/Si) με συστάσεις τύπου **Φ,Σ** και **Υ** (χαμηλή τιμή Fe/Al και υψηλή τιμή Al/Si).

Δείκτες ασβεστιπικότητας και ασβεσταργιλικότητας

Οι δύο αυτοί σχετιζόμενοι δείκτες αποδίδονται αντίστοιχα από την τιμή του $[CaO]$ (δείκτης ασβεστιπικότητας) και την τιμή του λόγου $[CaO] / [Al_2O_3]$ (δείκτης ασβεσταργιλικότητας). Οι δείκτες αυτοί συνδυαζόμενοι, όπως φαίνεται στη συνέχεια, διαχωρίζουν πολύ ικανοποιητικά αργίλους χωρίς καθόλου ανθρακικά από εκείνες στις οποίες συμμετέχουν και ανθρακικά συστατικά, ενώ μεταξύ των τελευταίων γίνεται διάκριση εκείνων με μικρή συμμετοχή ανθρακικών από εκείνες όπου τα ανθρακικά συστατικά είναι κυρίαρχα (πίνακας 4 και σχήμα 5)

Με βάση τις σχετικές τιμές διακρίνονται οι εξής κατηγορίες:

Ασβεστιπικότητα και ασβεσταργιλικότητα υψηλής:

Τιμές $[CaO] > 100$ και τιμές $[CaO] / [Al_2O_3] > 0,555$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **Ε**, **Ζ**, **Η** και **Ι**. Αυτά είναι όλα και τα μόνα εξάλλου δείγματα στα οποία συμμετέχουν με σημαντική αναλογία ή κυριαρχούν τα ανθρακικά συστατικά.

Ασβεστιπικότητα και ασβεσταργιλικότητα ενδιάμεσες:

Τιμές $100 > [\text{CaO}] > 28,5$ και τιμές $0,555 > [\text{CaO}] / [\text{Al}_2\text{O}_3] > 0,158$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **B, K, N, Ξ, O, Y, και Ψ**. Αυτά είναι όλα τα δείγματα στα οποία συμμετέχουν, χωρίς όμως να κυριαρχούν, και ανθρακικά συστατικά.

Ασβεστιτικότητα και ασβεσταργιλικότητα χαμηλές:

Τιμές $[\text{CaO}] < 28,5$ και τιμές $[\text{CaO}] / [\text{Al}_2\text{O}_3] < 0,158$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **A, Γ, Δ, Θ, Λ, Μ, Π, Ρ, Σ, Τ, Φ, Χ, και Ω**.

Αυτά είναι όλα δείγματα από τα οποία απουσιάζουν ανθρακικά συστατικά.

Το μεγάλο εύρος διακύμανσης των τιμών $[\text{CaO}]$, σε σχέση με το μικρό εύρος διακύμανσης των τιμών του λόγου $[\text{CaO}] / [\text{Al}_2\text{O}_3]$, διευθετεί τις προβολές των συστάσεων περίπου κατά μήκος μιας ευθείας $y = 180 \cdot x$ στο διάγραμμα του σχήματος 5. Αποκλίσεις από την ευθεία αυτή προς υψηλότερες τιμές του λόγου $[\text{CaO}] / [\text{Al}_2\text{O}_3]$ παρατηρούνται μόνο στα δείγματα όπου τα ανθρακικά είναι κυρίαρχα συστατικά, και είναι τόσο σημαντικότερες όσο πιο αυξημένη είναι η συμμετοχή των ανθρακικών και όσο περισσότερο δολομιτική είναι η σύστασή τους.

Δείκτες μαγνησιοεμπλουτισμού και μαγνησιοαργιλικότητας

Οι δείκτες αυτοί αποδίδονται από την τιμή $[\text{MgO}]$ (δείκτης μαγνησιοεμπλουτισμού), και την τιμή του λόγου $[\text{MgO}] / [\text{Al}_2\text{O}_3]$ (δείκτης μαγνησιοαργιλικότητας) αντίστοιχα.

Με βάση τις σχετικές τιμές (πίνακας 4 και σχήμα 6) διακρίνονται οι εξής κατηγορίες:

Μαγνησιοεμπλουτισμός και μαγνησιοαργιλικότητα υψηλά:

Τιμές $[\text{MgO}] > 110$ και τιμές $[\text{MgO}] / [\text{Al}_2\text{O}_3] > 0,555$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **E, Z, H, I, Ξ, και Ω**.

Μαγνησιοεμπλουτισμός και μαγνησιοαργιλικότητα ενδιάμεσα:

Τιμές $110 > [\text{MgO}] > 50$ και τιμές $0,555 > [\text{MgO}] / [\text{Al}_2\text{O}_3] > 0,250$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **A, B, Γ, Δ, Θ, K, Λ, Μ, N, O, T, X, και Ψ**.

Μαγνησιοεμπλουτισμός και μαγνησιοαργιλικότητα χαμηλά:

Τιμές $[\text{MgO}] < 50$ και τιμές $[\text{MgO}] / [\text{Al}_2\text{O}_3] < 0,250$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **Π, Ρ, Σ, Υ και Φ**.

Εκτός από το Ω , τα υπόλοιπα δείγματα αυτής της κατηγορίας έχουν ανθρακικά στη σύστασή τους, και μάλιστα στα **E**, **Z**, **H** και **I** αυτά κυριαρχούν. Ειδικότερα στα **I** και **H** η σύσταση των ανθρακικών (όπως φαίνεται από τα περιθλασιγράμματα ακτίνων X) είναι δολομιτική· εξ' αυτού λοιπόν οι πολύ υψηλές τιμές μαγνησιοεμπλουτισμού τους. Το Ξ από το ακτινογράφημά του φαίνεται να έχει μόνο ασβεστίτη στη σύστασή του και οι υψηλή τιμή του δείκτη μαγνησιοεμπλουτισμού του θα πρέπει να οφείλεται στην συμμετοχή στη σύστασή του κάποιας άλλης, ιδιαίτερα πλούσιας σε μαγνήσιο φάσης. Το ίδιο πρέπει να ισχύει και για το Ω , το οποίο εξάλλου στερείται εντελώς ανθρακικών.

Και στο διάγραμμα του σχήματος 6 ($[MgO]$ έναντι $[MgO] / [Al_2O_3]$), όμοια όπως και σε εκείνο του σχήματος 5 ($[CaO]$ έναντι $[CaO] / [Al_2O_3]$), η διευθέτηση των προβολών γίνεται περίπου επί μιας ευθείας $y = 200 \cdot x$. Αποκλίσεις και εδώ προς υψηλότερες τιμές του λόγου $[MgO] / [Al_2O_3]$ παρατηρούνται στα δείγματα με σημαντική συμμετοχή ανθρακικών (**I**, **H**, **E**, **Z**) και επί πλέον στο Ξ και Ω , δηλαδή σε δείγματα όπου συμμετέχουν μαγνησιούχες μη αργιλικές φάσεις· η ποσοτική συμμετοχή των τελευταίων πρέπει να είναι ανάλογη με το βαθμό της προς τα δεξιά απόκλισης των προβολών των σχετικών συστάσεων σε σχέση με την ευθεία $y = 200 \cdot x$.

Από την αντιπαράθεση των διαγραμμάτων των σχημάτων 3 και 4 μπορεί να γίνει μια εκτίμηση της δολομιτικής ή ασβεσπιτικής φύσης των ανθρακικών που εμπεριέχονται στα δείγματα τα ιδιαίτερα εμπλουτισμένα σε ανθρακικά συστατικά. Εάν για ένα τέτοιο δείγμα παρατηρείται περίπου ισοσταθμία των τιμών $[CaO]$ και $[MgO]$ στα δύο διαγράμματα, η σύσταση των ανθρακικών του είναι δολομιτική (π.χ. τα **I** και **E**). Εάν παρατηρείται σημαντικά μειωμένη τιμή $[MgO]$ στο ένα διάγραμμα έναντι της τιμής $[CaO]$ στο άλλο, τότε η σύσταση των ανθρακικών του είναι ασβεσπιτική (π.χ. τα **H** και **Z**). Από τη σχετική άρα κατά την κατακόρυφο μετάθεση του σημείου προβολής ενός δείγματος στα παραπάνω δύο διαγράμματα συμπεραίνεται η σημαντικότητα συμμετοχής του ασβεστίτη ή του δολομίτη στην ανθρακική φάση του δείγματος αυτού. Με βάση το κριτήριο αυτό το **Z** αναφαίνεται ως το κατ' εξοχήν ασβεσπιτικό, ενώ το **I** ως το κατ' εξοχήν δολομιτικό, γεγονός που επαληθεύεται εξάλλου και από τα ακτινογραφήματα των δύο αυτών δειγμάτων. Για τα υπόλοιπα με σημαντική συμμετοχή ανθρακικών δείγματα,

στα οποία η ακτινογραφική εξέταση έδειξε την παρουσία τόσο δολομίτη όσο και ασβεστίτη, μπορούν να λεχθούν τα εξής με βάση τις προβολές τους στα δύο διαγράμματα: Στο **E** υπερτερεί το δολομιτικό συστατικό έναντι του ασβεστιτικού, στο **H** το ασβεστιτικό έναντι του δολομιτικού. Ας τονιστεί όμως εδώ και πάλι ότι τέτοια συνδυασμένη χρήση των δύο διαγραμμάτων μπορεί να επιχειρηθεί μόνο για δείγματα με υψηλή συμμετοχή ανθρακικών. Εάν η συμμετοχή των ανθρακικών είναι μικρή, τότε οι τιμές [CaO] και [MgO] καθορίζονται από, ή και από, άλλες, μη ανθρακικές φάσεις. Κάτι τέτοιο ισχύει μεταξύ των άλλων και για το Ξ και το Ω , των οποίων οι θέσεις προβολής, ιδιαίτερα στο διάγραμμα [MgO] έναντι [MgO] / [Al₂O₃], επηρεάζεται ισχυρά από την παρουσία κάποιας ή κάποιων μη ανθρακικών μαγνησιούχων φάσεων.

Λαμβάνοντας υπόψη και τα ακτινογραφικά και μικροσκοπικά δεδομένα, συνάγεται μια εμπειρική συσχέτιση μεταξύ δεικτών μαγνησιοεμπλουτισμού και μαγνησιοαργιλικότητας αφ' ενός και συμμετοχής ανθρακικών και είδους ανθρακικών αφ' ετέρου. Συγκεκριμένα: όλα τα δείγματα με υψηλή συμμετοχή ανθρακικών έχουν υψηλές τιμές μαγνησιοεμπλουτισμού και μαγνησιοαργιλικότητας, ενώ τα εξ' αυτών δολομιτικά τιμές [MgO] > 150. Το αντίστροφο, παρόλο που αληθεύει στις πλείστες των περιπτώσεων, δε φαίνεται να έχει γενική ισχύ, αφού το δείγμα Ω που στερείται ανθρακικών έχει τιμή [MgO] > 110. Στα επόμενα θα αναφέρουμε και άλλες εμπειρικές σχέσεις που διαχωρίζουν αργίλους με ανθρακικά από εκείνες χωρίς, και που δίνουν ισχυρές ενδείξεις για τη φύση (ασβεστιτική ή δολομιτική) των ανθρακικών.

Δείκτης Ca/Mg

Ο δείκτης Ca/Mg αποδίδεται από την τιμή του λόγου [CaO] / [MgO].

Με βάση τις σχετικές τιμές (πίνακας 4 και σχήματα 7 και 10) διακρίνονται οι εξής κατηγορίες:

Ca/Mg υψηλός:

Τιμές [CaO] / [MgO] > 1,000

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **Z, H, N** και **Y**.

Ca/Mg ενδιάμεσος προς υψηλό:

Τιμές 1,000 > [CaO] / [MgO] > 0,700

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **E, I** και **O**.

Ca/Mg ενδιάμεσος προς χαμηλό:

Τιμές $0,700 > [\text{CaO}] / [\text{MgO}] > 0,450$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **B, K, Π, P** και **Σ**.

Ca/Mg χαμηλός:

Τιμές $[\text{CaO}] / [\text{MgO}] < 0,450$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **A, Γ, Δ, Θ, Λ, M, Ξ, T, Φ, X, Ψ**, και **Ω**.

Με βάση την παραπάνω κατάταξη γίνεται μεταξύ των δειγμάτων όπου κυριαρχούν τα ανθρακικά διαχωρισμός των ασβεστιτικών (**Z** και **H**) από τα δολομιτικά (**I** και **E**).

Στο διάγραμμα του σχήματος 7 επίσης, τα με δολομίτη δείγματα **I** και **E** διατάσσονται κατά την κατακόρυφο, περίπου υπό σταθερή σχέση $[\text{CaO}] / [\text{MgO}] \sim 1$, ενώ τα με ασβεστίτη δείγματα **H** και **Z** διατάσσονται κατά τη διαγώνιο του διαγράμματος ακολουθώντας χονδρικά (περισσότερο το **Z**, λιγότερο το **H** στο οποίο συμμετέχει και δολομίτης) το διάνυσμα της ασβεστιτικής σύστασης που καθορίζεται από σταθερή 1:1 συναύξηση των δύο παραμέτρων.

Μέτρο αθροίσματος Ca + Mg

Το μέτρο του αθροίσματος Ca + Mg αποδίδεται από την τιμή του αθροίσματος $\{[\text{CaO}] + [\text{MgO}]\}$.

Με βάση τις σχετικές τιμές (πίνακας 4 και σχήματα 8, 9 και 10) διακρίνονται οι εξής κατηγορίες:

Άθροισμα Ca+Mg υψηλό:

Τιμές $\{[\text{CaO}] + [\text{MgO}]\} > 200$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **E, Z, H, I** και **Ξ**.

Τα **E, Z, H** και **I** είναι τα κατ' εξοχήν πλούσια σε ανθρακικά (ασβεστίτη ή δολομίτη) δείγματα, ενώ το **Ξ** εμπεριέχει και αυτό ασβεστίτη.

Άθροισμα Ca+Mg ενδιάμεσο:

Τιμές $200 > \{[\text{CaO}] + [\text{MgO}]\} > 100$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **A, B, Γ, Δ, Θ, K, Λ, N, O, T, Y, X, Ψ** και **Ω**.

Άθροισμα Ca+Mg χαμηλό:

Τιμές $\{[\text{CaO}] + [\text{MgO}]\} < 100$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **M, Π, P, Σ**, και **Φ**.

Στο διάγραμμα του σχήματος 8: ($[MgO]$ ως προς $\{[CaO] + [MgO]\}$) έχει χαραχθεί μια ευθεία που διαχωρίζει την ομάδα των συστάσεων χωρίς ανθρακικά από την ομάδα των συστάσεων με ανθρακικά. Στην δεύτερη αυτή ομάδα σαφώς επίσης διαχωρίζονται, απομακρυσμένες από τις υπόλοιπες, οι συστάσεις όπου τα ανθρακικά κυριαρχούν. Στο ίδιο διάγραμμα έχουν χαραχθεί τα διανύσματα των συστάσεων «ασβεστίτης» (επί του άξονα $[CaO] + [MgO]$) και «στοιχειομετρικός δολομίτης» ($[MgO] : \{[MgO] + [CaO]\} = 1 : 2$).

Τα δείγματα **I** και **E** στα οποία κυριαρχούν τα δολομιτικής σύστασης ανθρακικά προβάλλονται επί του διανύσματος του δολομίτη και τόσο μακρύτερα από την αρχή των αξόνων όσο ποσοτικά σημαντικότερη η συμμετοχή του δολομίτη, ενώ τα δείγματα **H** και **Z** στα οποία κυριαρχούν τα ασβεστιτικής σύστασης ανθρακικά αποκλίνουν προς το διάνυσμα του ασβεστίτη, τόσο περισσότερο, όσο σημαντικότερη ποσοτικά η συμμετοχή του ασβεστίτη. Ειδικότερα η θέση του **H** στο οποίο συμμετέχει ασβεστίτης και δολομίτης όπως δείχνει το περιθλασίγραμμά του, τοποθετείται επί ενός διανύσματος ενδιάμεσης διεύθυνσης μεταξύ των δύο (δολομιτικού και ασβεστιτικού) με σημείο εκκίνησης την προβολή της υπόλοιπης σύστασής του αφαιρουμένων των ανθρακικών. Η θέση του **Z**, στο οποίο συμμετέχει μόνο ασβεστίτης, καθορίζεται από ένα διάνυσμα παράλληλο σε εκείνο της ασβεστιτικής σύστασης με σημείο εκκίνησης την προβολή της υπόλοιπης σύστασής του αφαιρουμένου του ασβεστίτη. Η προβολή του **Ξ**, σαφώς πάνω από το διάνυσμα του δολομίτη στο διάγραμμα του σχήματος 6 αναδεικνύει το γεγονός ότι ο εμπλουτισμός του δείγματος αυτού σε Mg οφείλεται στη συμμετοχή κάποιας άλλης πλην του δολομίτη μαγνησιούχου φάσης στη σύστασή του.

Στο διάγραμμα του σχήματος 9, ($[CaO]$ ως προς $\{[CaO] + [MgO]\}$) έχουν επίσης διαχωριστεί το πεδίο των συστάσεων χωρίς καθόλου ανθρακικά από εκείνο των με ανθρακικά, ενώ και εδώ απομακρύνονται από όλα τα υπόλοιπα τα δείγματα στα οποία τα ανθρακικά κυριαρχούν. Στο ίδιο διάγραμμα έχουν επίσης χαραχθεί τα διανύσματα των συστάσεων «ασβεστίτης» ($[CaO] / \{[CaO] + [MgO]\} = 1$) και «στοιχειομετρικός δολομίτης» ($[CaO] / \{[CaO] + [MgO]\} = 1:2$) Και εδώ τα **E** και **I** προβάλλονται επί του διανύσματος του δολομίτη, ενώ τα **H** και **Z** αποκλίνουν προς το διάνυσμα του ασβεστίτη. Το **Ξ** προβάλλεται κάτω από το διάνυσμα του δολομίτη, ένδειξη ότι

για τον εμπλουτισμό του σε μαγνήσιο ευθύνεται άλλη φάση και όχι ο δολομίτης, τον οποίο εξάλλου δεν περιέχει. Το **Z**, που έχει μόνο ασβεστίτη, δεν προβάλλεται επί του αντίστοιχου διανύσματος, επειδή η θέση προβολής του στο διάγραμμα αυτό καθορίζεται από μετακίνηση επί μιας ευθείας παράλληλης στο διάνυσμα του ασβεστίτη, με σημείο εκκίνησης όμως την υπόλοιπη σύσταση του **Z** πλην του περιεχόμενου σ' αυτό ασβεστίτη. Η θέση προβολής του **H** καθορίζεται διανυσματικά από το σημείο εκκίνησης (τη σύστασή του πλην των ανθρακικών) και την κίνηση επί της συνισταμένης μεταξύ των δύο ανυσμάτων που καθορίζεται από τη σχετική συμμετοχή ασβεστίτη και δολομίτη στο δείγμα αυτό. Η θέση προβολής του Ξ τέλος καθορίζεται διανυσματικά από το σημείο εκκίνησης (τη σύστασή του πλην του ασβεστίτη, που είναι η μόνη ανθρακική φάση σ' αυτό) και την κίνησή του επί της συνισταμένης των ανυσμάτων του ασβεστίτη αφ' ενός και του ανύσματος της κύριας μαγνησιούχου μη ανθρακικής φάσης (;) που ενυπάρχει στο δείγμα αυτό αφ' ετέρου.

Στο διάγραμμα του σχήματος 10 : ([CaO] / [MgO] ως προς {[CaO]+[MgO]}), διαχωρίζονται όμοια η ομάδα των δειγμάτων των στερούμενων ανθρακικών από εκείνη αυτών που περιέχουν ανθρακικά, και στην τελευταία και πάλι διαχωρίζονται παραπέρα εκείνα τα δείγματα στα οποία τα ανθρακικά κυριαρχούν. Όμοια και εδώ η σχετική συμμετοχή ασβεστίτη και δολομίτη καθορίζει τη θέση προβολής των πλούσιων σε ανθρακικά δειγμάτων. Τα **E** και **I** προβάλλονται επί του διανύσματος του δολομίτη (ευθεία σταθερής σχέσης [CaO] / [MgO] = 1), ενώ τα **H** και **Z** πάνω από το διάνυσμα αυτό προς περισσότερο ασβεστιτικές συστάσεις (στο διάγραμμα αυτό δεν είναι δυνατό να καθορισθεί συγκεκριμένο διάνυσμα του ασβεστίτη).

Μέτρο της σχέσης Ca/Fe

Το μέτρο της σχέσης Ca/Fe αποδίδεται από την τιμή του λόγου [CaO] / [Fe₂O₃].

Με βάση τις σχετικές τιμές (πίνακας 4 και σχήμα 11) διακρίνονται οι εξής κατηγορίες:

Σχέση Ca/Fe υψηλή:

Τιμές [CaO] / [Fe₂O₃] > 2,000

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **E, Z, H** και **I**.

Αυτά είναι τα κατ' εξοχήν εμπλουτισμένα σε ανθρακικά (ασβεστίτη ή δολομίτη) δείγματα **E, Z, H**, και **I**.

Σχέση Ca/Fe ενδιάμεση:

Τιμές $2,000 > [\text{CaO}] / [\text{Fe}_2\text{O}_3] > 0,625$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **B, K, N, Ξ, O, Y** και **Ψ**.

Αυτά είναι τα δείγματα στα οποία ενυπάρχουν και ανθρακικά συστατικά.

Σχέση Ca/Fe χαμηλή:

Τιμές $[\text{CaO}] / [\text{Fe}_2\text{O}_3] < 0,625$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **A, Γ, Δ, Θ, Λ, Μ, Π, Ρ, Σ, Τ, Φ, Χ** και **Ω**.

Αυτά είναι τα δείγματα από τα οποία απουσιάζουν τα ανθρακικά συστατικά

Βλέπουμε και εδώ έναν ικανοποιητικό διαχωρισμό των ομάδων σε ό,τι αφορά την περιεκτικότητα σε ανθρακικά συστατικά.

Μέτρο της σχέσης (Fe+Mn+Mg) / Al

Το μέτρο της σχέσης αυτής αποδίδεται από την τιμή $\{[\text{FM}]+[\text{MgO}]\} / [\text{Al}_2\text{O}_3]$, όπου $[\text{FM}] = \{[\text{Fe}_2\text{O}_3] + [\text{MnO}]\}$.

Με βάση τις σχετικές τιμές (πίνακας 4 και σχήματα 12 και 13) διακρίνονται οι εξής κατηγορίες:

Σχέση (Fe+Mn+Mg) / Al υψηλή:

Τιμές $\{[\text{FM}]+[\text{MgO}]\} / [\text{Al}_2\text{O}_3] > 1,000$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **E, Z, H, I, Ξ** και **Ω**.

Πλην των κατ' εξοχήν εμπλουτισμένων σε ανθρακικά δειγμάτων **E, Z, H** και **I**, εδώ υπάγονται και το **Ξ** που εμπεριέχει επίσης ανθρακικά (ασβεστίτη), αλλά και το **Ω** που στερείται ανθρακικών.

Σχέση (Fe+Mn+Mg) / Al ενδιάμεση:

Τιμές $1,000 > \{[\text{FM}]+[\text{MgO}]\} / [\text{Al}_2\text{O}_3] > 0,550$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **A, B, Γ, Δ, Θ, Κ, Λ, Μ, Ν, Ο, Τ, Χ** και **Ψ**.

Σχέση (Fe+Mn+Mg) / Al χαμηλή:

Τιμές $\{[\text{FM}]+[\text{MgO}]\} / [\text{Al}_2\text{O}_3] < 0,550$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **Π, Ρ, Σ, Υ** και **Φ**.

Στο διάγραμμα του σχήματος 12, πλην των δειγμάτων με υψηλή τιμή της σχέσης (Fe+Mn+Mg) / Al, τα υπόλοιπα διατάσσονται χονδρικά επί μιας ευθείας $y = 200 \cdot x$. Η προς τα δεξιά απόκλιση από την ευθεία αυτή των

δειγμάτων με υψηλή τιμή της σχέσης (Fe+Mn+Mg) / Al είναι ανάλογη της συμμετοχής σ' αυτά μη αργιλιούχων ή μειωμένης αργιλικότητας σιδηρομαγνησιούχων φάσεων (όπως π. χ. δολομίτης, νοντρονίτης, τάλκης, σαπρονίτης κ.λπ)

Μέτρο της σχέσης (Fe+Mn+Mg+Ca) / Al

Το μέτρο της σχέσης αυτής αποδίδεται από την τιμή $\{[FM]+[MgO]+[CaO]\} / [Al_2O_3]$, όπου $FM = \{[Fe_2O_3] + [MnO]\}$.

Με βάση τις σχετικές τιμές (πίνακας 4 σχήμα 14, όπου γίνεται συνδυασμός με το μέτρο αργιλοπυριπικότητας) διακρίνονται οι εξής κατηγορίες:

Σχέση (Fe+Mn+Mg+Ca) / Al υψηλή:

Τιμές $\{[FM]+[MgO]+[CaO]\} / [Al_2O_3] > 1,330$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **E, Z, H, I** και **Ξ**.

Και πάλι εδώ συγκεντρώνονται τα ιδιαίτερα πλούσια σε ανθρακικά δείγματα **E, Z, H** και **I**, μαζί με το **Ξ**, που επίσης εμπεριέχει ανθρακικά.

Σχέση (Fe+Mn+Mg+Ca) / Al ενδιάμεση:

Τιμές $1,330 > \{[FM]+[MgO]+[CaO]\} / [Al_2O_3] > 0,600$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **A, B, Γ, Δ, Θ, Κ, Λ, Μ, Ν, Ο, Τ, Υ, Χ, Ψ** και **Ω**.

Σχέση (Fe+Mn+Mg+Ca) / Al χαμηλή:

Τιμές $\{[FM]+[MgO]+[CaO]\} / [Al_2O_3] < 0,600$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **Π, Ρ, Σ** και **Φ**.

Με συνδυασμό του μέτρου (Fe+Mn+Mg+Ca) / Al με το μέτρο αργιλοπυριπικότητας διακρίνονται παραπέρα υποκατηγορίες, όπως φαίνεται στο σχήμα 14.

Είναι χαρακτηριστικό στο διάγραμμα του σχήματος 14 ότι η ευρέως ποικίλλουσα τιμή του μέτρου (Fe+Mn+Mg+Ca) / Al στα ιδιαίτερα πλούσια σε ανθρακικά δείγματα (**I, Z, H** και **E**) δε συνδυάζεται με αντίστοιχη ποικιλότητα του μέτρου αργιλοπυριπικότητας, που για όλα αυτά τα δείγματα έχει χαμηλές τιμές.

Μέτρο καλιεμπλουτισμού

Το μέτρο καλιεμπλουτισμού αποδίδεται από την τιμή $[K_2O]$.

Με βάση τις σχετικές τιμές (πίνακας 4 και σχήμα 15, όπου γίνεται συνδυασμός με το μέτρο αργιλοπυριπικότητας) διακρίνονται οι εξής κατηγορίες:

Καλιομπλουτισμός υψηλός:

Τιμές $[K_2O] > 33$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **A, Δ, Θ** και **O**.

Καλιομπλουτισμός ενδιάμεσος:

Τιμές $33 > [K_2O] > 17$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **B, Γ, E, Z, H, K, Λ, N, Ξ, Π, P, T, Φ, Χ, Ψ** και **Ω**.

Καλιομπλουτισμός χαμηλός:

Τιμές $[K_2O] < 17$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **I, M, Σ** και **Υ**.

Με συνδυασμό του μέτρου καλιομπλουτισμού με το μέτρο αργιλοπυριτικότητας διακρίνονται παραπέρα υποκατηγορίες, όπως φαίνεται στο σχήμα 15.

Μέτρο αλκαλιαργιλικότητας

Το μέτρο αλκαλιαργιλικότητας αποδίδεται από τη σχέση $[Alk] / [Al_2O_3]$ όπου $[Alk] = \{[K_2O] + [Na_2O]\}$.

Με βάση τις σχετικές τιμές (πίνακας 4 σχήμα 16, όπου γίνεται συνδυασμός με το μέτρο ασβεστοαργιλικότητας) διακρίνονται οι εξής κατηγορίες:

Αλκαλιαργιλικότητα υψηλή:

Τιμές $[Alk] / [Al_2O_3] > 0,285$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **N** και **O**.

Αλκαλιαργιλικότητα ενδιάμεση προς υψηλή:

Τιμές $0,285 > [Alk] / [Al_2O_3] > 0,200$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **A, B, Γ, Δ, E, Z, H, Θ, I, K, Ξ, Ψ** και **Ω**.

Αλκαλιαργιλικότητα ενδιάμεση προς χαμηλή:

Τιμές $0,200 > [Alk] / [Al_2O_3] > 0,125$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **Λ, M, Π, P, T** και **X**.

Αλκαλιαργιλικότητα χαμηλή:

Τιμές $[Alk] / [Al_2O_3] < 0,125$

Τέτοιες τιμές έχουν τα δείγματα: **Σ, Υ** και **Φ**.

Όλα τα ιδιαίτερα πλούσια σε ανθρακικά συστατικά δείγματα (**E, Z, H**, και **I**) συμβαίνει να ταξινομούνται στην κατηγορία των με ενδιάμεση προς

υψηλή αλκαλιαργλικότητα δειγμάτων αυτό κυρίως οφείλεται στην χαμηλή αργλικότητά τους μάλλον παρά στην υψηλή περιεκτικότητά τους σε αλκάλια.

Μέτρο περιεκτικότητας Ti

Το μέτρο αυτό εκφράζεται με τον δείκτη $[TiO_2]'$ ($= [TiO_2] / \{[FM] + [MgO]\}$, (όπου $[FM] = [Fe_2O_3] + [MnO]$). Στο διάγραμμα του σχήματος 17 (Ti ως προς $[FM] + [MgO]$), αν εξαιρέσουμε τα πλούσια σε ανθρακικά δείγματα (τα οποία παρουσιάζουν πολύ μικρή διακύμανση της περιεκτικότητάς τους σε τιτάνιο, ανεξάρτητα από την πολύ ευρύτερα κυμαινόμενη περιεκτικότητά τους στο άθροισμα των σιδηρομαγνησιούχων) για τα υπόλοιπα δείγματα φαίνεται να υπάρχει μια χονδρικά θετική αλλά όχι σταθερή συσχέτιση μεταξύ των δύο αυτών παραμέτρων. Μια πολύ ασαφής, μάλλον θετική συσχέτιση, με κάποιες όμως εμφανείς εξαιρέσεις, φαίνεται να υπάρχει και μεταξύ των παραμέτρων $[TiO_2]$ και $[Al_2O_3]$ (σχήμα 18). Εκτιμάται ότι αυτή η γεωχημική συμπεριφορά του Ti οφείλεται στο ότι το στοιχείο αυτό μπορεί να υποκαταστήσει το Fe ή το Mg σε οκταεδρικές θέσεις αλλά και το Al σε τετραεδρικές.

Μέτρο πυριτικότητας

Το μέτρο πυριτικότητας εκφράζεται από την απόλυτη τιμή της παραμέτρου $[SiO_2]$.

Από όλες τις παραμέτρους που εξετάστηκαν στα προηγούμενα η συγκεκριμένη είναι η λιγότερο ελεγχόμενη, επειδή η τιμή της επηρεάζεται τόσο από τα είδη των διαφόρων πυριτικών ορυκτών του αργλικού μίγματος, όσο και από τον συνυπάρχοντα ελεύθερο χαλαζία. Σημειώνεται απλά εδώ ότι το πλουσιότερο σε SiO_2 δείγμα είναι το **P** και το φτωχότερο το **H**. Όλα τα πλούσια σε ανθρακικά συστατικά δείγματα είναι σαφώς φτωχά σε SiO_2 . Από τα στερούμενα ανθρακικών δείγματα το φτωχότερο σε SiO_2 είναι το **Φ**.

Ως μέση τιμή του μέτρου πυριτικότητας, με βάση την περιεκτικότητα σε SiO_2 των 24 δειγμάτων, λαμβάνεται η $[SiO_2] = 975$.

3.3 Γραφική απόδοση του συνολικού χημισμού αργιλικού υλικού - Χημογραφήματα

Ο συνολικός χημισμός κάθε αργιλικού υλικού είναι δυνατό να χαρακτηριστεί με βάση τις χημικές παραμέτρους που καθορίστηκαν παραπάνω και τις αντίστοιχες ποσοτικές κατηγορίες κατά παράμετρο (συγκεντρωτικοί πίνακες 5, 6 και 7 παραρτήματος). Κάποιες από αυτές τις παραμέτρους αλληλοσχετίζονται κατά περίπλοκο τρόπο. Πάντως, δύο διαφορετικά δείγματα αργίλων με όλες τις αντίστοιχες παραμέτρους τους της αυτής ποσοτικής κατηγορίας θα πρέπει να θεωρούνται χημικά συγγενή, και μάλιστα τόσο περισσότερο όσο πιο παραπλήσιες είναι οι τιμές των αντίστοιχων παραμέτρων τους. Για να είναι ακριβέστερη μια τέτοια σύγκριση της γεωχημικής συγγένειας και κυρίως αμεσότερα αντιληπτή, προτείνεται εδώ ένας τρόπος γραφικής απόδοσης των χημικών αυτών παραμέτρων και του συνολικού χημισμού των αργιλικών συστάσεων. Για το σκοπό αυτό ορίζεται κατ' αρχάς ως βάση σύγκρισης μια «πρότυπη αργιλική σύσταση μέσης στάθμης» (πίνακας 8). Για τον ορισμό της (τον καθορισμό των τιμών των διαφόρων χημικών παραμέτρων της) χρησιμοποιήθηκαν οι μέσοι όροι μεταξύ των ζευγών των τιμών που καθορίζουν τα όρια μεταξύ μέσων και υψηλών τιμών αφ' ενός και μέσων και χαμηλών τιμών αφ' ετέρου για κάθε μία παράμετρο. Υποτιμήθηκαν κατά τους υπολογισμούς αυτούς μόνο τα δείγματα εκείνα που ήταν ιδιαίτερα πλούσια σε ανθρακικά. Έτσι, η πρότυπη σύσταση μέσης στάθμης θεωρείται ότι αντιπροσωπεύει τη μέση σύσταση των μη ιδιαίτερα εμπλουτισμένων σε ανθρακικά αργιλικών συστάσεων. Εκτιμάται ότι ο εμπλουτισμός σε ανθρακικά μπορεί στη φύση να ξεπεράσει κατά πολύ και τα περισσότερο εμπλουτισμένα από τα δείγματα που εδώ εξετάστηκαν. Ειδικότερα για τις παραμέτρους που αντιστοιχούν στη μοριακή συμμετοχή των SiO_2 και TiO_2 , ως τιμές της πρότυπης αργιλικής σύστασης μέσης στάθμης λαμβάνονται οι: 975 ($[\text{SiO}_2]$) και 8 ($[\text{TiO}_2]$), τιμές που υπολογίστηκε ότι αντιπροσωπεύουν τους μέσους όρους των αντίστοιχων συστατικών. Οι τιμές όλων των 17 χημικών παραμέτρων που προκύπτουν (πίνακας 7) αντιπροσωπεύουν κατά συνέπεια μιαν ιδανικά ενδιάμεση αργιλική σύσταση.

Στον πίνακα 8 έχει γίνει αναγωγή από την % μοριακή συμμετοχή στην % κατά βάρος συμμετοχή των διαφόρων οξειδίων της πρότυπης σύστασης μέσης στάθμης.

Οξειδία	Μοριακή συμμετοχή	% κ.β. σε άνυδρη βάση
SiO ₂	975	58,6
Al ₂ O ₃	225	22,9
TiO ₂	8	0,6
Fe ₂ O ₃	56	8,9
MgO	55	2,2
CaO	37	2,1
K ₂ O	25	2,4
Na ₂ O	20	1,2

Πίνακας 8. Πρότυπη αργιλική σύσταση μέσης στάθμης.

Συγκρινόμενη η παραπάνω πρότυπη αργιλική σύσταση μέσης στάθμης, όπως προέκυψε στην παρούσα εργασία, με τις πιο αντιπροσωπευτικές μέσες τιμές της σύστασης πηολίθων (Ronon et al, 1966, από Blatt, Middleton and Murray 1972) παρουσιάζει πολύ μικρή θετική απόκλιση σε ό,τι αφορά την περιεκτικότητα σε SiO₂, σημαντική θετική απόκλιση σε ό,τι αφορά την περιεκτικότητα σε Al₂O₃, σημαντική αρνητική απόκλιση σε ό,τι αφορά την περιεκτικότητα σε CaO και καλή συμφωνία στα υπόλοιπα συστατικά.

Για τη γραφική παράσταση του χημισμού ενός δείγματος αργίλου ακολουθείται η εξής διαδικασία:

Από την % κατά βάρος χημική σύσταση του δείγματος αυτού υπολογίζονται πρώτα οι σχετικές μοριακές συμμετοχές των διαφόρων κύριων οξειδίων ([SiO₂], [Al₂O₃], [Fe₂O₃], [CaO], κ.λπ.) σε άνυδρη βάση, κατά τον τρόπο που έχει ήδη αναφερθεί στα προηγούμενα. Καταγράφονται στη συνέχεια προς παραπέρα χρήση οι αριθμητικές τιμές των εξής 17 παραμέτρων:

5	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]
6	[Al ₂ O ₃]
6	{[FM]}+[MgO]/[Al ₂ O ₃]
7	[SiO ₂]
7	{[FM]}+[MgO]+[CaO]/[Al ₂ O ₃]
8	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]
8	K ₂ O
8	Fe ₂ O ₃
9	[Alk]/[Al ₂ O ₃]

10	[CaO]
11	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]
12	[CaO]/[MgO]
13	[CaO]+[MgO]
14	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
15	[MgO]
16	[MgO]/[Al ₂ O ₃]
17	[TiO ₂]

Πίνακας 9. Αύξουσα αρίθμηση των 17 παραμέτρων που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή χημογραφημάτων.

Αρκετές από τις 17 παραπάνω παραμέτρους δεν είναι εντελώς άσχετες με κάποιες από τις υπόλοιπες. Εξ άλλου, με σύνθεσή τους (π.χ. χρησιμοποιώντας τις τιμές των αθροισμάτων ή των λόγων μεταξύ δύο ή περισσοτέρων εξ αυτών) προκύπτουν και άλλες εξαρτημένες παράμετροι. Πραγματικά ανεξάρτητες μεταξύ τους παράμετροι είναι στην πραγματικότητα μόνο οι μοριακές συμμετοχές των απλών οξειδίων, παρόλο που και αυτές συνδέονται σε άλλο επίπεδο, αν λάβουμε υπόψη τους περίπλοκους περιορισμούς που επιβάλλονται από τις γεωχημικές συνθήκες σχηματισμού των αργίλων και την κρυσταλλοχημεία των συμμετεχόντων σ' αυτά ορυκτών, παράγοντες βέβαια που είναι πολύ δύσκολο να συνυπολογιστούν και εκφραστούν ποσοτικά. Θεωρήθηκε, κάπως αυθαίρετα βέβαια, ότι οι 17 παράμετροι που εδώ χρησιμοποιούνται είναι αρκετές, αλλά όχι υπερβολικά πολλές, για να προβάλλουν και να εκφράσουν γραφικά τις ομοιότητες και διαφορές του συνολικού χημισμού των αργιλικών δειγμάτων που εξετάζονται.

Για την γραφική έκφραση του χημισμού ακολουθείται η εξής πορεία:

Η αριθμητική τιμή κάθε μιας από τις 17 αυτές παραμέτρους διαιρείται με την αριθμητική τιμή της αντίστοιχης παραμέτρου της πρότυπης σύστασης μέσης στάθμης και προκύπτουν έτσι 17 «ανηγμένες ως προς την πρότυπη σύσταση» τιμές των αντίστοιχων χημικών παραμέτρων. Αυτές οι τελευταίες 17 ανηγμένες τιμές χρησιμοποιούνται για την κατασκευή προβολών τους σε ημιλογαριθμικό πεδίο (σειρά τέτοιων, ένα για κάθε μία από τις 24 συστάσεις της παρούσας μελέτης, βλέπε στα σχήματα 19 έως 42). Σε οριζόντια διάταξη, κάτω από τη στάθμη (οριζόντια γραμμή) 1 του ημιλογαριθμικού πεδίου (που αντιπροσωπεύει την πρότυπη σύσταση μέσης στάθμης) αναγράφονται κατά σειρά οι αριθμοί 1 έως 17 που σηματοδοτούν κάθε ένας τη θέση προβολής της ανηγμένης τιμής της αντίστοιχης παραμέτρου.

Για κάθε μία από τις 24 συστάσεις που μελετώνται στην παρούσα εργασία προβάλλονται με χρήση της λογαριθμικής κλίμακας οι αριθμητικές τιμές των 17 ανηγμένων παραμέτρων της. Τα σημεία προβολής των ανηγμένων παραμέτρων συνδέονται στη συνέχεια με μια συνεχή γραμμή. Η γραμμή αυτή αποτελεί το «χημογράφημα» της αντίστοιχης σύστασης και μπορεί να θεωρηθεί ως η γεωχημική υπογραφή της.

Όσο πιο ομαλό και κοντά στη στάθμη 1 είναι το χημογράφημα ενός αργιλικού δείγματος τόσο πλησιέστερα στην πρότυπη σύσταση μέσης στάθμης είναι η σύστασή του· όσο περισσότερα και εντονότερα υψώματα ή βυθίσματα έχει αυτό τόσο περισσότερο η σύστασή του απέχει από εκείνη. Επί πλέον, η επί λογαριθμικής κλίμακας ανάπτυξη του χημογραφήματος επιτρέπει και την ποσοτική και όχι μόνο ποιοτική σύγκριση μεταξύ διαφόρων χημογραφημάτων.

Εάν είχε καθοριστεί κάποια άλλη ως πρότυπη σύσταση μέσης στάθμης και όχι αυτή που εδώ χρησιμοποιείται, τα χημογραφήματα των 24 δειγμάτων θα είχαν διαφορετική μορφή, όμως, και αυτό είναι σημαντικό, οι όποιες τώρα διαπιστώνονται μεταξύ τους ομοιότητες ή διαφορές θα αναδεικνύονταν και τότε ακριβώς οι ίδιες.

Συγκρίνοντας τη γενική μορφή των χημογραφημάτων των 24 αργιλικών συστάσεων της παρούσας μελέτης συνάγουμε ορισμένα συμπεράσματα που αφορούν το βαθμό χημικής συγγένειας μεταξύ τους. Είναι έτσι δυνατό να γίνει σύγκριση, ταξινόμηση και ομαδοποίησή τους βασισμένη στο συνολικό χημισμό τους. Αυτό επιχειρείται στη συνέχεια.

Η ομαδοποίηση γίνεται ξεκινώντας από κάποιες ολιγάριθμες ομάδες δειγμάτων μεγάλης μεταξύ των χημογραφημάτων τους τους ομοιότητας (ομοιότητα πρώτης τάξης) και προχωράει συνενώνοντάς τες προς πολυαριθμότερες, γενικότερης ομοιότητας ομάδες δεύτερης τάξης.

α. Ομάδα (Ο-Ν)-(Κ-Ψ)-Β

Μια χαρακτηριστική ομάδα πρώτης τάξης αποτελούν τα δείγματα **Ο** και **Ν** (σχήμα 43), τα οποία μαζί με μίαν άλλη ομάδα πρώτης τάξης (δείγματα **Κ** και **Ψ**, σχήμα 43) και το μεμονωμένο δείγμα **Β** συνιστούν μίαν πρώτη γενικότερη ομάδα δεύτερης τάξης που χαρακτηρίζεται από χημογραφήματα με μικρές σχετικά αποκλίσεις από την πρότυπη σύσταση μέσης στάθμης (για καμία παράμετρο η τιμή δεν είναι μεγαλύτερη από 2x ή μικρότερη από 0,5x ως προς την αντίστοιχη της πρότυπης σύστασης). Μεταξύ των επιμέρους χημογραφημάτων εννοείται υπάρχουν κάποιες μικρές διαφορές που σηματοδοτούν ακριβώς την ιδιαιτερότητα της σύστασης του κάθε δείγματος.

β. Ομάδα (Α-Γ-Θ)-(Δ-Τ-Χ-Λ)-Ω

Τα δείγματα **Α**, **Γ** και **Θ** αποτελούν μίαν ομάδα πρώτης τάξης (σχήμα 44), που μαζί με μίαν άλλη ομάδα πρώτης τάξης (δείγματα **Δ**, **Τ**, **Χ** και **Λ**, σχήμα 44) συνιστούν μίαν δεύτερη γενικότερη ομάδα δεύτερης τάξης που χαρακτηρίζεται από χημογραφήματα με μίαν ανύψωση στις παραμέτρους 8 και 9, που ακολουθείται από βύθιση στις παραμέτρους 10 και ιδίως 11 και 12, απότομη ανύψωση (κάτω όμως από τη στάθμη 1) στη 13, σημαντική βύθιση στη 14 και απότομη ανύψωση στη 15. Οι στάθμες των 11, 12 και 14 είναι παραπλήσιες.

Το χημογράφημα του **Ω** έχει πολλά ιδιάζοντα χαρακτηριστικά που επισημαίνουν τη μοναδικότητά του, παρουσιάζει όμως και αρκετά χαρακτηριστικά ομοιότητας με την προηγούμενη ομάδα δεύτερης τάξης. Η ιδιαιτερότητα του χημογραφημάτος του είναι συνέπεια της πολύ υψηλής περιεκτικότητάς του σε σίδηρο και μαγνήσιο και της πολύ χαμηλής περιεκτικότητάς του σε αργίλιο και ασβέστιο.

γ. Ομάδα (Σ-Φ)-(Π-Ρ-Μ)-Υ

Τα δείγματα **Σ** και **Φ** αποτελούν μίαν ομάδα πρώτης τάξης (σχήμα 45), που μαζί με μίαν άλλη ομάδα πρώτης τάξης (δείγματα **Π** και **Ρ** σχήμα 45) και το μεμονωμένο δείγμα **Μ** συνιστούν μια τρίτη γενικότερη ομάδα δεύτερης τάξης που χαρακτηρίζεται από χημογραφήματα με βυθίσεις στις παραμέτρους 7, 11, 13, 14 και 16, και με ενδιάμεσες, πάλι όμως κάτω ή μέχρι τη στάθμη 1, ανυψώσεις στις παραμέτρους 12 και 15. Οι στάθμες των 11 και 14 διαμορφώνουν τα δύο απόλυτα ελάχιστα και είναι παραπλήσιες. Η κύρια διαφορά μεταξύ των **Σ** και **Φ** αφ' ενός και **Π**, **Ρ** και **Μ** αφ' ετέρου έγκειται στις διαφορές τιμών αργιλικότητας και πυριτικότητας μεταξύ τους (ιδιομορφίες των χημογραφημάτων τους όσον αφορά τις παραμέτρους 1, 2 και 3). Είναι ίσως χαρακτηριστικό ότι, αν εξαιρεθούν εκείνα με πολλά ανθρακικά, τα δείγματα **Σ** και **Φ** (μαζί και με το **Υ**) είναι από τα πλέον πτωχά σε πυρίτιο και πλούσια σε αργίλιο, ενώ τα **Π**, **Ρ** και **Μ** (μαζί και με το **Ν**) τα πλουσιότερα σε πυρίτιο και τα φτωχότερα σε αργίλιο. Αυτό δείχνει ότι τιμή της σχέσης $[Al_2O_3] / [SiO_2]$ στη συνολική σύσταση ενός δείγματος, πέραν από τις παραμέτρους 1, 2 και 3, ελάχιστα επηρεάζει τη γενική μορφή του υπόλοιπου χημογραφημάτος του.

δ. Ομάδα (Ζ-Η)-(Ι-Ε)-Ξ

Τα δείγματα **Ζ** και **Η** αποτελούν μίαν ομάδα πρώτης τάξης (σχήμα 46), που μαζί με μίαν άλλη ομάδα πρώτης τάξης (δείγματα **Ι** και **Ε**, σχήμα 46) συνιστούν μια τέταρτη γενικότερη ομάδα δεύτερης τάξης που χαρακτηρίζεται από χημογραφήματα με χαρακτηριστικές ανυψώσεις από την παράμετρο 6 μέχρι την 16, που διακόπτονται από ενδιάμεσες βυθίσεις στις παραμέτρους 8 και 9, καθώς και 12 ή/και 13.

Η ομάδα αυτή δεύτερης τάξης συμπεριλαμβάνει όλα τα δείγματα στα οποία η συμμετοχή ανθρακικών είναι σημαντική. Η πρώτη συνιστώσα ομάδα πρώτης τάξης αποτελείται από τα δείγματα εκείνα στα οποία τα ανθρακικά είναι κυρίως ασβεστιτικά (**Ζ**, **Η**), η δεύτερη από εκείνα στα οποία τα ανθρακικά είναι κυρίως δολομιτικά (**Ι**, **Ε**). Η διάκριση μεταξύ των δύο ομάδων πρώτης τάξης στην περίπτωση αυτή μπορεί να γίνει με σύγκριση των σημείων προβολής των παραμέτρων 10, 12, 14, 15 και 16. Στα με ασβεστιτικές προσμίξεις δείγματα η παράμετρος 10 εμφανίζεται ιδιαίτερα υπερυψωμένη

έναντι της 15, ενώ στα με δολομιτικές προσμίξεις η διαφορά τους είναι μικρότερη. Η παράμετρος 12 εξάλλου, που σχετίζεται με τις προηγούμενες δύο, θα είναι για τον ίδιο λόγο σαφώς ισχυρότερα βυθισμένη στα με δολομίτη δείγματα. Επί πλέον, φαίνεται ότι όσο περισσότερο καθαρά ασβεστιτικές είναι οι ανθρακικές προσμίξεις τόσο σαφέστερα υψηλότερη είναι η διαφορά στάθμης μεταξύ της παραμέτρου 14 αφ' ενός και των παραμέτρων 15 και 16 αφ' ετέρου.

Το χημογράφημα του δείγματος Ξ (σχήμα 46) έχει κάποια χαρακτηριστικά που προσομοιάζουν με αντίστοιχα των δειγμάτων των εμπλουτισμένων σε ανθρακικά, όμως έχει και κάποιες διαφορές που δεν επιτρέπουν την εύκολη ένταξή του στην παραπάνω ομάδα. Ας σημειωθεί ότι το δείγμα Ξ εμπεριέχει αρκετές ανθρακικές (ασβεστιτικές) προσμίξεις. Προσεκτικότερη παρατήρηση αποκαλύπτει ότι το χημογράφημα του Ξ θα μπορούσε να θεωρηθεί ως συγκερασμός χαρακτηριστικών των χημογραφήματων της δεύτερης γενικότερης ομάδας δεύτερης τάξης (**A, Θ, Γ, Δ, Τ, Χ, Λ**, (και ;) **Ω**), και της τέταρτης γενικότερης ομάδας δεύτερης τάξης (**I, E, Z** και **H**).

Το χημογράφημα του δείγματος **Y** έχει αρκετές ιδιομορφίες και είναι δύσκολο να υπαχθεί σε οποιαδήποτε από τις προηγούμενες ομάδες. Προσεκτικότερη παρατήρηση δείχνει ότι θα μπορούσε ίσως να ερμηνευθεί ως σύνθεση αρκετών χαρακτηριστικών των χημογραφήματων αφ' ενός της ομάδας **Π, Ρ, Σ, Φ** και **M**, αφ' ετέρου εκείνων της ομάδας των πλουσίων σε ανθρακικά, ιδίως του **Z**, του ιδιαίτερα δηλαδή ασβεστιτικού. Αυτό φαίνεται λογικό, επειδή και αρκετά άλλα χαρακτηριστικά του **Y** το φέρουν πολύ κοντά ιδίως στα **Σ** και **Φ** (βλέπε και στα επόμενα), με τη διαφορά ότι αντίθετα με αυτά το **Y** έχει και ασβεστιτικές προσμίξεις. Η κατ' εξοχήν ιδιαιτερότητα του χημογραφήματος του **Y** είναι η σημαντικά χαμηλή (χαμηλότερη μεταξύ των 24 δειγμάτων) τιμή των παραμέτρων 8 και 9. Αυτό το χαρακτηριστικό ερμηνεύεται ως συνέπεια της απουσίας του ιλλίτη (φορέα του καλίου) από το δείγμα **Y**.

Με βάση όλα τα παραπάνω, ένας πρακτικός διαχωρισμός των δειγμάτων στα οποία συμμετέχουν και ανθρακικά συστατικά από τα δείγματα εκείνα στα οποία τέτοια συστατικά απουσιάζουν τελείως, μπορεί να γίνει από τη στάθμη των τιμών των παραμέτρων 11 και 14. Στα δείγματα με (ανηγμένες)

τιμές των δύο αυτών παραμέτρων κάτω από 0,5 απουσιάζουν τα ανθρακικά συστατικά. Εάν οι ανηγμένες τιμές των 11 και 14 είναι πάνω από 0,5 ανθρακικά υπάρχουν, ενώ όταν οι τιμές των 11 και 14 έχουν ανηγμένες τιμές μεγαλύτερες του 2 τα ανθρακικά αποτελούν σημαντικό συστατικό της αργίλου. Η εφαρμογή του εμπειρικού αυτού κανόνα δείχνει ότι στη δυνητική ορυκτολογική σύσταση της πρότυπης σύστασης μέσης στάθμης, όπως εδώ καθορίστηκε, θα πρέπει να θεωρήσουμε ότι συμμετέχουν σε κάποιο ποσοστό, πάντως όχι σημαντικό, και ανθρακικά συστατικά.

3.4 Απόδοση του χημισμού σε τριαδικά διαγράμματα.

Η προβολή σε τριαδικά διαγράμματα του χημισμού των 24 δειγμάτων που εδώ μελετώνται επιβεβαιώνει κάποια συμπεράσματα στα οποία έχουμε ήδη καταλήξει, προβάλλει κάποια άλλα, διασαφηνίζει λεπτομέρειες και βοηθάει ώστε να συνδεθεί ο χημισμός των δειγμάτων αυτών με την συμπεριφορά τους κατά την όπτηση (σχηματισμός συγκεκριμένων νέων φάσεων).

Στα περισσότερα από τα τριαδικά διαγράμματα που θα παρατεθούν στη συνέχεια το σύνολο των δειγμάτων προβάλλεται κοντά σε κάποια από τις τρεις πλευρές ή κορυφές τους. Για λόγους οικονομίας χώρου στις περιπτώσεις αυτές σχεδιάζεται μέρος μόνο του συνολικού διαγράμματος, κατά κανόνα το ένα τέταρτό του το προσκείμενο σε μια από τις κορυφές του η οποία αντιπροσωπεύει το 100% του αναγραφόμενου εκεί συστατικού, ενώ οι άλλες δύο κορυφές του αντιπροσωπεύουν η κάθε μία το 50% των εκεί αναγραφόμενων άλλων δύο συστατικών.

Στα διάφορα τριαδικά διαγράμματα που θα παρατεθούν στη συνέχεια η επισήμανση με το αντίστοιχό τους γράμμα των προβολών συγκεκριμένων συστάσεων από τις 24 που εδώ μελετώνται γίνεται όπου είναι σχεδιαστικά δυνατό να γίνει και όπου έχει κάποια ιδιαίτερη σημασία. Στα ίδια επίσης διαγράμματα επισημαίνονται οι θέσεις προβολής κάποιων χαρακτηριστικών άνυδρων ορυκτών φάσεων σταθερών σε υψηλές θερμοκρασίες που αποτελούν πιθανά προϊόντα σχηματισμού κατά την όπτηση των αντίστοιχων συστάσεων.

3.4.1 Τριαδικά διαγράμματα με $[Al_2O_3]$ και $[SiO_2]$ ως δύο από τα τρία συστατικά

Σε μια σειρά τέτοιων διαγραμμάτων διερευνάται η σημαντικότητα συμμετοχής του συνόλου και καθενός ξεχωριστά των υπόλοιπων κύριων οξειδίων πλην των Al_2O_3 και SiO_2 στα διάφορα δείγματα.

Στο διάγραμμα $\{[FM]+[MgO]+[CaO]+[Alk]\} - [Al_2O_3] - [SiO_2]$, (σχήμα 47) φαίνεται η σημαντικότητα του συνόλου τους. Διακρίνεται αμέσως από τις θέσεις προβολής ο ιδιαίτερος διαχωρισμός των με πολλές ανθρακικές προσμίξεις συστάσεων, καθώς και η μειούμενη σημαντικότητα των λοιπών οξειδίων στις δύο ακραίες ομάδες, της μιας (Σ , Y και Φ) με τη μεγαλύτερη και της άλλης (N , Π , P και M) με τη μικρότερη σχέση Al_2O_3 / SiO_2 . Στην κορυφή $[Al_2O_3]$ θα πρέπει να θεωρηθεί ότι προβάλλονται το διάσπορο ή ο μπεμίτης, ενώ στην κορυφή SiO_2 η θέση προβολής του χαλαζία (QTZ). Επί της πλευράς $[Al_2O_3] - [SiO_2]$ επισημαίνεται η θέση προβολής του άνυδρου μέρους του πυροφυλλίτη (PRL) και η θέση (περιοχή) προβολής των υψηλής θερμοκρασίας φάσεων ανδαλουσίτης (AND) και μουλλίτης (MULL). Επίσης επισημαίνεται η θέση προβολής μιας ή περισσοτέρων φάσεων πυροξένων ή πυροξενοειδών (PX) που μπορεί να σχηματιστούν σε υψηλές θερμοκρασίες.

Στο διάγραμμα $[FM] - [Al_2O_3] - [SiO_2]$ (σχήμα 48) φαίνεται ότι οι διαφορές σε ό,τι αφορά την περιεκτικότητα σε $FM = (Fe_2O_3 + MnO)$ μεταξύ των 24 δειγμάτων είναι σχετικά μικρές· σε ό,τι ειδικά αφορά το συγκεκριμένο τριαδικό σύστημα η σχετική συμμετοχή του $[FM]$ κυμαίνεται περί το 5%, και είναι λίγο μεγαλύτερη στα δείγματα με υψηλότερη από ό,τι στα με χαμηλότερη τιμή του λόγου Al_2O_3 / SiO_2 . Η κύρια φάση που πρέπει να θεωρηθεί προβαλλόμενη στην κορυφή $[FM]$ είναι ο αιματίτης ή ο γκετίτης. Στο διάγραμμα του σχήματος 48, και σε κάποια συνεχόμενά του κατά ανάλογο τρόπο, επισημαίνονται επίσης οι θέσεις προβολής κάποιων σημαντικών φάσεων: χαλαζίας (QTZ), ανδαλουσίτης (AND), μουλλίτης (MULL) και φαυαλλίτης (FA), καθώς και η κατεύθυνση της θέσης προβολής (στο μέσον της πλευράς $Al_2O_3 - FM$) των φάσεων ερκυνίτης (HRC) και γαλαξίτης (GAL). Επίσης, επισημαίνεται η θέση προβολής του άνυδρου μέρους του πυροφυλλίτη (PRL). Ο φερροσιλίτης (FS) προβάλλεται προς την κορυφή

[FM], πέραν του σημείου 50%. Σε υψηλές θερμοκρασίες (μετά τη θερμική διάσπαση των ορυκτών της αργίλου) οι συστάσεις των 24 δειγμάτων μπορούν να θεωρηθούν προβαλλόμενες στο εσωτερικό ενός εκ των τριγώνων: HRC-MULL-QTZ, FS-MULL-QTZ, ή FA-MULL-QTZ.

Στο διάγραμμα **[MgO] – [Al₂O₃] – [SiO₂]** (σχήμα 49) φαίνεται, σε αντιπαράθεση και με το προηγούμενο διάγραμμα του σχήματος 48, η ποσοτική συνεισφορά των μαγνησιούχων φάσεων στις διάφορες συστάσεις. Εδώ, και σε αντίθεση με το προηγούμενο διάγραμμα, ξεχωρίζουν ιδιαίτερα τα με σημαντική περιεκτικότητα σε ανθρακικά δείγματα, λόγω της συμμετοχής του δολομιτικού μορίου σ' αυτά, καθώς και το δείγμα Ξ στο οποίο, όπως έχει προλεχθεί, θα πρέπει να συμμετέχει σε σημαντική αναλογία κάποια μη ανθρακική, πλούσια σε μαγνήσιο φάση. Πλην του δολομίτη η προς την κορυφή [MgO] απόκλιση των με λίγα ή καθόλου ανθρακικά δειγμάτων θα πρέπει να αποδοθεί στην παρουσία σμεκτιτών ή/και χλωρίτη. Σε κάθε περίπτωση, τα σχετικά φτωχότερα σε [MgO] δείγματα είναι τα αντίστοιχα πλουσιότερα σε [Al₂O₃] αφ' ενός (Φ , Σ και Υ) και σε [SiO₂] αφ' ετέρου (Π , P , N και M). Στο διάγραμμα του σχήματος 49 έχουν επίσης επισημανθεί οι θέσεις προβολής των επί πλέον φάσεων: σπινέλιος (SPL), ενστατίτης (EN), φορστερίτης (FO) και το άνυδρο μέρος του τάλκη (TLC). Σε υψηλές θερμοκρασίες οι συστάσεις των 24 δειγμάτων μπορούν να θεωρηθούν προβαλλόμενες στο εσωτερικό ενός εκ των τριγώνων: SPL-MULL-QTZ, EN-MULL-QTZ ή FO-MULL-QTZ.

Στο διάγραμμα **{[FM]+[MgO]} – [Al₂O₃] – [SiO₂]** (σχήμα 50) φαίνεται η διαφοροποίηση που επιφέρει η συνδυασμένη συμμετοχή FM και MgO. Όπως είναι αναμενόμενο το διάγραμμα αυτό παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με το προηγούμενο, αφού η έλξη προς την κορυφή [FM]+[MgO] καθορίζεται στα περισσότερα δείγματα από την παρουσία του Mg μάλλον παρά του Fe. Εξαιρέση αποτελούν τα δείγματα Φ , Υ και Σ στα οποία η συμμετοχή του Fe είναι τουλάχιστον εξίσου σημαντική με εκείνη του Mg. Το δείγμα Ω χαρακτηρίζεται από υψηλή συμμετοχή Fe και Mg σε συνδυασμό με ιδιαίτερα χαμηλή συμμετοχή Al. Στο ίδιο διάγραμμα του σχήματος 50 επισημαίνονται οι θέσεις προβολής των φάσεων: σπινέλιος μαζί με ερκυνίτη και γαλαξίτη

(SPL+HRC+GAL), ενστατίτης (EN), που μπορεί να συνδυάζονται ως πιζονίτης, φορστερίτης (FO), και φαυαλίτης (FA) και φεροσιλλίτης πέραν του 50% επί της πλευράς $[\text{SiO}_2] - \{[\text{FM}]+[\text{MgO}]\}$, καθώς και το άνυδρο μέρος του κορδιερίτη (COR). Σε υψηλής θερμοκρασίας άνυδρες συνθήκες είναι δυνατή η ένταξη των προβολών των διαφόρων συστάσεων σε επιμέρους διάφορα τρίγωνα, συνδυάζοντας τα ακραία συστατικά QTZ, EN, MULL, FO, FA, FS, (SPL+HRC+GAL) και ίσως ως κάποιο βαθμό και τον κορδιερίτη (COR).

Στο διάγραμμα $[\text{CaO}] - [\text{Al}_2\text{O}_3] - [\text{SiO}_2]$ (σχήμα 51) γίνεται μια καθαρή διάκριση των με πολλές ανθρακικές προσμίξεις δειγμάτων έναντι όλων των υπόλοιπων. Στο ίδιο διάγραμμα επισημαίνονται τα σημεία προβολής κάποιων σημαντικών για το διάγραμμα αυτό άνυδρων φάσεων, όπως βολλαστονίτης (WO), γκελενίτης (GHL) και ανορθίτης (AN). Ας σημειωθεί εδώ ότι η προβολή του **E** πολύ κοντά στη συνδεσμική γραμμή AN–QTZ, ενώ αυτές των **H**, **I**, και **Z** εντός του τριγώνου WO–GHL–QTZ, με το **H** να προβάλλεται σχεδόν επί της συνδεσμικής γραμμής GHL–QTZ. Όλα τα υπόλοιπα δείγματα προβάλλονται σαφώς εντός του τριγώνου QTZ-AN-MULL και μάλιστα κοντά στη συνδεσμική γραμμή MULL–QTZ. Αυτές οι συγκεκριμένες θέσεις προβολής έχουν, όπως θα δούμε στη συνέχεια, σχέση με τις νέες φάσεις που αναπτύσσονται κατά την όπτηση των αντίστοιχων συστάσεων.

Στο διάγραμμα $\{[\text{CaO}]+[\text{MgO}]\} - [\text{Al}_2\text{O}_3] - [\text{SiO}_2]$ (σχήμα 52) φαίνεται ακόμα εντονότερη η διάκριση των με πολλές ανθρακικές προσμίξεις δειγμάτων, μόνο που εδώ, σε σύγκριση με το προηγούμενο διάγραμμα του σχήματος 51, έλκονται περισσότερο προς την κορυφή $[\text{CaO}]+[\text{MgO}]$ τα περιέχοντα και δολομίτη δείγματα. Μάλιστα, η σύγκριση των θέσεων προβολής των διαφόρων δειγμάτων στα διαγράμματα 49, 50, 51 και 52 δίνει μια ιδέα της σχετικής συμμετοχής των ανθρακικών γενικά και της σχέσης ασβεστίτης – δολομίτης στα δείγματα όπου τα ανθρακικά συμμετέχουν με κάποια σημαντική αναλογία. Στο διάγραμμα του σχήματος 52 επισημαίνονται επί πλέον οι φάσεις: μοντισελλίτης (MTC), μερβινίτης (MER), φορστερίτης (FO), διοψίδιος (DI), εκερμανίτης (ECK) που προβάλλεται μαζί με τον γκελενίτη (GHL) και ανορθίτης (AN). Ας σημειωθεί εδώ η θέση προβολής των

E και **Ξ** σχεδόν επί της συνδεσμικής γραμμής (ECK+GHL) - QTZ και των **Z**, **H** και **I** εντός του τριγώνου DI – (ECK+GHL) - QTZ.

Στο διάγραμμα τέλος **[Alk] – [Al₂O₃] – [SiO₂]** (σχήμα 53) φαίνεται η μικρή και όχι πολύ διαφορετική στα διάφορα δείγματα περιεκτικότητα σε αλκάλια, που σε ό,τι αφορά το συγκεκριμένο τριαδικό σύστημα κυμαίνεται περί το 3 με 4 %, με κάποια δείγματα, ιδίως εκείνα με την υψηλότερη σχέση Al₂O₃/SiO₂ (**Φ**, **Σ** και **Υ**), να έχουν τιμές χαμηλότερες και από αυτές. Στο ίδιο διάγραμμα επισημαίνονται επί πλέον οι άνυδρες φάσεις αλβίτης (AB) και καλιούχος άστριος (KFS) που προβάλλονται στο ίδιο σημείο. Και τα 24 δείγματα προβάλλονται εντός του τριγώνου MULL-(AB,KFS)-QTZ.

3.4.2 Τριαδικά διαγράμματα με **[CaO]** και **[MgO]** ως δύο από τα τρία συστατικά τους

Στο διάγραμμα **[SiO₂] – [CaO] – [MgO]** (σχήμα 54), όπου επισημαίνονται επίσης οι θέσεις προβολής των άνυδρων φάσεων QTZ, WO, DI, DOL και EN, φαίνεται η καλή συνάθροιση πολλών από τα 24 δείγματα σε μια μικρή περιοχή του διαγράμματος, κοντά στην κορυφή [SiO₂]. Ξεχωρίζουν κάπως τα **P** και **Σ** ως περισσότερο πυριτικά και κυρίως τα με πολλές ανθρακικές προσμίξεις δείγματα. Από αυτά τα τελευταία, τα **I** και **E** προβάλλονται σχεδόν επί της συνδεσμικής γραμμής QTZ-DOL επιβεβαιώνοντας έτσι την περισσότερο δολομιτική φύση τους, ενώ τα **Z** και **H** προβάλλονται με απόκλιση προς την κορυφή [CaO] εξαιτίας της περισσότερο ασβεστιτικής τους φύσης. Ας σημειωθεί ότι τόσο στα δολομιτικά **I** και **E**, όσο και στα ασβεστιτικά **Z** και **H** συμμετέχουν σε κάποια αναλογία και κάποιες μη ανθρακικές μαγνησιούχες φάσεις. Αυτές, είναι φανερό από τη θέση προβολής του, έχουν μια σημαντική ποσοτική συμμετοχή στο δείγμα **Ξ**, πράγμα που έχει επισημανθεί κατά την περιγραφή και άλλων διαγραμμάτων.

Σε υψηλής θερμοκρασίας άνυδρες συνθήκες τα περισσότερα δείγματα μπορούν να θεωρηθούν προβαλλόμενα στο εσωτερικό του τριγώνου QTZ – DI – EN ή επί της συνδεσμικής γραμμής QTZ – DI, ενώ κάποια λίγα εντός του τριγώνου QTZ – DI – WO.

Στο διάγραμμα **[Al₂O₃] – [CaO] – [MgO]** (σχήμα 55), όπου επισημαίνονται επίσης οι προβολές των άνυδρων φάσεων COR, SPL, περίκλαστο (PER), DO και μια σειρά ασβεσταργιλικών ενώσεων επί της πλευράς [Al₂O₃] – [CaO], γίνεται μια ευρύτερη διασπορά των συστάσεων σε σχέση με το προηγούμενο διάγραμμα, αλλά κατά ανάλογο τρόπο. Η σε υψηλής θερμοκρασίας άνυδρες συνθήκες ένταξη των διαφόρων συστάσεων στο εσωτερικό επί μέρους τριγώνων μπορεί να γίνει κατά διάφορα σχήματα, δεδομένων των δυνητικά πολλών άνυδρων φάσεων επί της πλευράς [Al₂O₃] – [CaO].

Στο διάγραμμα **[FM] – [CaO] – [MgO]** (σχήμα 56) η διασπορά των 24 συστάσεων και η απομάκρυνσή τους από την κορυφή [FM] είναι ακόμα μεγαλύτερη, λόγω της μικρής σχετικά συμμετοχής σιδηρούχων φάσεων στα διάφορα δείγματα. Στο διάγραμμα αυτό μπορεί να γίνει εύκολα και γρήγορα προσδιορισμός των σχέσεων [FM] / [MgO], [FM] / [CaO], [CaO] / [MgO] οποιουδήποτε δείγματος, εάν φέρουμε τις τρεις δια της προβολής του διερχόμενες ευθείες που καταλήγουν κάθε μία σε μια από τις τρεις κορυφές του τριγώνου. Η αναλογία των μηκών των τμημάτων στα οποία μια τέτοια ευθεία διαιρεί την απέναντι πλευρά, με εφαρμογή του κανόνα του μοχλού, δίνει τις αντίστοιχες μοριακές αναλογίες.

Οι τρεις διάμεσες του τριγώνου του σχήματος 55 το χωρίζουν σε 6 υποτριγώνια εντός των οποίων προβάλλονται ομάδες συστάσεων με διαφορετικές αναλογίες στα τρία συστατικά του διαγράμματος. Έτσι, τα δείγματα **Σ, Π, Ρ, Φ** και **Μ** χαρακτηρίζονται από: [FM] / [MgO] > 1, [CaO] / [MgO] < 1 και [FM] / [CaO] > 1, το δείγμα **Υ** από: [FM] / [MgO] > 1, [CaO] / [MgO] > 1 και [FM] / [CaO] > 1, τα δείγματα **Ζ, Η** και **Ν** από: [FM] / [MgO] < 1, [CaO] / [MgO] < 1 και [FM] / [CaO] < 1, τα δείγματα **Ι, Ε, Β** και **Ξ** από: [FM] / [MgO] < 1, [CaO] / [MgO] < 1 και [FM] / [CaO] < 1, ενώ όλα τα υπόλοιπα δείγματα (**Ο, Κ, Ψ, Θ, Γ, Λ, Τ, Α, Δ, Χ** και **Ω**) από: [FM] / [MgO] < 1, [CaO] / [MgO] < 1 και [FM] / [CaO] > 1.

Οι προβολές των 24 συστάσεων στο διάγραμμα του σχήματος 55 μπορούν εύκολα να ομαδοποιηθούν σε αυτόνομα πεδία που το καθένα εμπεριέχει ένα υποσύνολο προβολών (σχήμα 56). Κάθε ένα από αυτά τα υποσύνολα συμπίπτει απόλυτα με αντίστοιχα υποσύνολα που προέκυψαν

από τη σύγκριση των χημογραφημάτων των 24 συστάσεων (βλέπε σε αντιπαράθεση με το σχήμα 56 τα σχήματα 43 έως 46), πράγμα που σημαίνει ότι οι σχέσεις μεταξύ των μοριακών συμμετοχών των FM (= $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$), CaO και MgO καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την ιδιαιτερότητα και τη γενική μορφή των χημογραφημάτων.

Εκτός από την πρακτικότητα των χημογραφημάτων που στα προηγούμενα παρουσιάστηκαν για το διαχωρισμό των δειγμάτων με λίγες ή σημαντικές ποσοτικά ανθρακικές προσμίξεις, και μόνη της η ομαδοποίηση που διαπιστώθηκε οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα αργιλικά κλάσματα των πηλωδών σχηματισμών θα πρέπει από άποψη χημισμού να μπορούν να υπαχθούν σε λίγες τελικά συγκεκριμένες διακριτές ομάδες, κάποιες από τις οποίες έχουν επισημανθεί στην παρούσα μελέτη. Αυτό παραπέρα σημαίνει ότι παρά τον απεριόριστο σε αριθμό συνδυασμό περιβαλλοντικών συνθηκών που συνοδεύουν την όλη διαδικασία δημιουργίας αργιλικών υλικών, θα πρέπει να υπάρχουν και κάποιοι περιοριστικοί παράγοντες που κατευθύνουν την εξέλιξη των υλικών αυτών σε λίγα συγκεκριμένα χημικά μονοπάτια, τα οποία απομένει να προσδιοριστούν επακριβώς. Η παρούσα μελέτη ως θεωρηθεί ως μια πρώτη διερευνητική προσπάθεια προς την κατεύθυνση αυτή.

Θα πρέπει ακόμα να προσθέσουμε εδώ ότι με την παρούσα χημική διερεύνηση δεν προέκυψε κάποια εμφανής συσχέτιση μεταξύ της γεωγραφικής θέσεως λήψεως των δειγμάτων και του χημισμού τους. Είναι προφανές παρόλα αυτά ότι γεωλογικές παράμετροι, όπως π.χ. η ποικιλότητα ή η μονοτονία σε ό,τι αφορά τους πετρογραφικούς τύπους που συμμετέχουν στους γεωλογικούς σχηματισμούς μιας ευρύτερης περιοχής, καθορίζουν, μαζί με το ανάγλυφο, και την αντίστοιχη ορυκτολογική και κατ' επέκταση χημική ποικιλότητα ή μονοτονία των αργιλικών κλασμάτων των πηλωδών σχηματισμών που αποδίδουν οι γεωλογικοί αυτοί σχηματισμοί.

Κεφάλαιο 4

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΟΠΤΗΣΗ

Σε μια σειρά διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων Χ έγινε προσπάθεια να κατανοηθεί η διαδικασία καταστροφής των αρχικά εμπριεχομένων φάσεων (ορυκτά της αργίλου και ανθρακικά) και η δημιουργία κάποιων νέων. Επίσης, σε συνδυασμό με οπτική εξέταση, αναζητήθηκαν μαρτυρίες για την έναρξη τήξης των 24 δειγμάτων. Εκτός από τα αρχικά περιθλασιγράμματα που λήφθηκαν πριν την όπτηση (βλέπε και πίνακα 10), λήφθηκαν άλλες δύο πλήρεις σειρές περιθλασιγραμμάτων μετά την όπτηση των δειγμάτων στους 750 και 950°C (βλέπε στα αναφερόμενα στη μεθοδολογία και στο παράρτημα, σχ. 58 έως 81).

4.1 Όπτηση των 24 δειγμάτων στους 750°C (διάρκεια παραμονής στην κορυφαία θερμοκρασία 4h 30')

Μετά την όπτηση στους 750°C παραμένουν σε όλα τα δείγματα οι ανακλάσεις του χαλαζία, των αστρίων και των 10 Å (μαρμαρυγιακού τύπου) φάσεων, καθώς και οι ανακλάσεις του ασβεστίτη, όπου αυτός υπήρχε και πριν την όπτηση. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα Ξ από το οποίο η αρχικά παρούσα φάση 10 Å φαίνεται ότι καταστράφηκε στους 750°C. Εξαφανίζονται οι ανακλάσεις των 14 Å φάσεων (χλωρίτες), και των 7 Å φάσεων (καολινίτης και/ή σερπεντίνης) και οι ανακλάσεις του δολομίτη από τα δείγματα στα οποία συμμετείχαν αρχικά οι φάσεις αυτές. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα Κ στο οποίο κάποια φάση 7 Å δίνει ανακλάσεις και μετά την όπτηση στους 750°C. Είναι πολύ χαρακτηριστική στο δείγμα Ι η εμφάνιση ανακλάσεων ασβεστίτη που απουσίαζε στο άψητο δείγμα. Η εμφάνιση αυτή συνδυάζεται με την εξαφάνιση των ανακλάσεων του δολομίτη, ο οποίος προφανώς διασπάρθηκε θερμικά σε ασβεστίτη και περικόλαστο (αποδολομιτοποίηση). Αυτό επιβεβαιώνεται από την εμφάνιση της κύριας ανάκλασης του περικόλαστου (2,10 Å) στο

περιθλασίγραμμα του I των 750°C. Κάτι ανάλογο θα πρέπει να έχει συμβεί και στα άλλα δείγματα όπου αρχικά υπήρχε δολομίτης, όμως σ' αυτά η απ' αρχής παρουσία του ασβεστίτη και η πολύ μικρή ποσότητα του δολομίτη που διασπάται δεν επιτρέπει την ανίχνευση της συγκεκριμένης αντίδρασης.

Θα πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι η διατήρηση του ασβεστίτη σε θερμοκρασία 750°C, σε περιβάλλον μάλιστα που δεν απουσιάζει ο ελεύθερος χαλαζίας, μπορεί να είναι μετασταθής, επειδή η αντίδραση του ασβεστίτη με το χαλαζία προς παραγωγή βολλαστονίτη θα έπρεπε δυνητικά να έχει συμβεί σε θερμοκρασία όχι υψηλότερη από 500°C (Tracy and Frost 1991).

Επίσης να σημειωθεί (βλέπε σε Tracy and Frost 1991) ότι σε χαλαζιομιγείς ασβεστομαγνησιούχες συστάσεις η συμμετοχή του ασβεστίτη σε διάφορες αντιδράσεις μπορεί να ακολουθήσει διάφορα σχήματα, με μια ποικιλία ενδιάμεσων προϊόντων και σταδιακή αποβολή του CO₂ (ενδιάμεσος σχηματισμός τιλλειίτη Ca₅Si₃O₈(CO₃)₂, σπουρρίτη Ca₅Si₂O₈(CO₃), κιλχοανίτη και ρανκινίτη Ca₃Si₂O₇, και λαρνίτη β-Ca₂SiO₄).

Σε ορισμένα από τα περιθλασιγράμματα παρατηρείται κάποια ελαφρότατη κύρτωση σε ευρύ πεδίο 2θ του υποβάθρου της συνεχούς ακτινοβολίας, σε σχέση με τη στάθμη του υποβάθρου των αντίστοιχων άψητων υλικών, που θα μπορούσε ίσως να αποδοθεί στην παρουσία γυαλιού (τήγματος). Με οπτική παρατήρηση στο πολωτικό μικροσκόπιο δε διαπιστώνεται εν τούτοις στα δοκίμια των 750°C οποιαδήποτε θετική μαρτυρία για την παρουσία γυαλιού. Σε όλες τις περιπτώσεις η λεπτόμαζα ήταν σαφέστατα διπλοθλαστική.

4.2 Όπτηση στους 950°C (διάρκεια παραμονής στην κορυφαία θερμοκρασία 2h 15')

Μετά την όπτηση στους 950°C εξαφανίζονται από όλα τα δείγματα οι ανακλάσεις που αντιστοιχούν σε σταθερά πλέγματος d=10 Å, καθώς και οι ανακλάσεις του ασβεστίτη (του δολομίτη είχαν ήδη εξαφανιστεί μετά την όπτηση στους 750°C). Παραμένουν σε όλα τα δείγματα οι ανακλάσεις του χαλαζία με μειωμένη όμως ένταση. Αρκετές νέες, ασθενείς όλες τους ανακλάσεις, που προφανώς προέρχονται από νεοδημιουργηθείσες φάσεις, παρατηρούνται στα δείγματα εκείνα που ήταν πλούσια σε ανθρακικές

προσμίξεις πριν την όπτησή τους. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν ανακλάσεις των εξής άνυδρων φάσεων υψηλής θερμοκρασίας:

Βολλαστονίτης (CaSiO_3). Η φάση αυτή ίσως σχηματίστηκε μόνο στο δείγμα **Z**, αν και αυτό δύσκολα επιβεβαιώνεται, λόγω επικάλυψης μιας κύριας ανάκλασής του βολλαστονίτη ($3,34 \text{ \AA}$) από μια κύρια ανάκλαση του χαλαζία. Η άλλη κύρια ανάκλαση του βολλαστονίτη ($2,98 \text{ \AA}$) ταυτίζεται σχεδόν με ανάκλαση του διοψιδίου. Η μικρότερη από όλα τα δείγματα συμμετοχή σιδήρου και μαγνησίου και η υψηλότερη συμμετοχή ασβεστίου στο δείγμα **Z** δικαιολογεί το σχηματισμό και του βολλαστονίτη στο δείγμα αυτό.

Διοψίδιος [$(\text{Ca},\text{Mg})\text{SiO}_3$]. Η φάση αυτή σχηματίστηκε στα δείγματα: **Z**, **H**, και **I**. Στο δείγμα **Z** λοιπόν ίσως έχουμε συνύπαρξη διοψιδίου και βολλαστονίτη.

Εκερμανίτης ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) - Γκελενίτης [$\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{Si})\text{O}_7$]. Μικτή πιθανότητα φάση (μελίλιθος) μεταξύ των δύο αυτών ακραίων συστάσεων σχηματίστηκε στα δείγματα: **Z**, **I**, **E**, **H**, και **Y**. Η θέση προβολής των δειγμάτων **Z**, **H** και **I** στα σχήματα 51 και 52, εντός του τριγώνου $\text{DI}(\text{WO}) - (\text{GHL},\text{ECK}) - \text{QTZ}$ και του **E** επί της συνδεσμικής γραμμής $(\text{GHL},\text{ECK}) - \text{QTZ}$ στο σχήμα 52 δικαιολογεί το σχηματισμό των φάσεων αυτών. Η παρουσία των φάσεων αυτών στο **Y** όμως δεν μπορεί να δικαιολογηθεί παρά ως συνέπεια τοπικών εντός του δείγματος αυτού ανομοιογενειών ως προς τη σύσταση (βλέπε στη συνέχεια).

Μερβινίτης ($\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$). Η φάση αυτή φαίνεται ότι σχηματίστηκε στα δείγματα **I**, **E**, **H** και **Z**, αν και η επιβεβαίωση είναι δύσκολη λόγω σύμπτωσης της κύριας ανάκλασης της στα $2,69 \text{ \AA}$ με κύρια ανάκλαση του αιματίτη. Η παρουσία της φάσης αυτής δικαιολογείται στα δείγματα **I**, **Z**, και **H** από τη θέση προβολής των συστάσεών τους εντός ενός τριγώνου $\text{MER} - (\text{GHL},\text{ECK}) - \text{QTZ}$ στα διαγράμματα των σχημάτων 51 και 52, στο δείγμα **E** όμως μπορεί και πάλι να δικαιολογηθεί ως συνέπεια τοπικής ανομοιογένειας στη σύστασή του.

Αιματίτης (Fe_2O_3). Η φάση αυτή είναι παρούσα σχεδόν σε όλα τα δείγματα.

Ανορθίτης ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Η φάση αυτή επιβεβαιώθηκε ως νεοσχηματισθείσα (φάση νέα, διαφορετική από το λίγο πλαγιόκλαστο που ήταν παρόν στο άψητο υλικό) μόνο στο δείγμα **E**. Η προβολή του **E** σχεδόν επί της συνδεσμικής γραμμής $\text{QTZ} - \text{AN}$ δικαιολογεί το σχηματισμό του ανορθίτη στο δείγμα αυτό.

Στα χωρίς ανθρακικά δείγματα η όπτηση στους 950°C δε φαίνεται να έχει δημιουργήσει νέες φάσεις, τουλάχιστον σε ποσότητες ανιχνεύσιμες με ακτίνες Χ, εκτός από τον αιματίτη, ήδη διαπιστωμένο από τους 750°C, που ανιχνεύεται στα περισσότερα δείγματα από τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις του στα 2,69 Å και 2,51 Å.

Στα περιθλασιγράμματα των 950°C η ελαφρότατη και πάλι κύρτωση του υποβάθρου παρατηρείται βέβαια στα δείγματα που αυτή είχε ήδη παρατηρηθεί μετά την όπτηση στους 750°C, όχι όμως περισσότερο προφανής τώρα, όπως ίσως θα αναμενόταν.

4. 3 Έναρξη της τήξης

Η παρατήρηση στο πολωτικό μικροσκόπιο σε δοκίμια ψημένα σε 900, 1000 και 1100°C απέδωσε θετικές ενδείξεις έναρξης κάποιας σε μικρό ποσοστό τήξης (παρουσίας γυαλιού) στους 900°C μόνο στα δείγματα **Θ, Λ, Ψ** και **Τ**. Στα δοκίμια των 1000°C παρουσία γυαλιού (περισσότερου ποσοτικά) διαπιστώνεται μόνο στους αναγωγικούς (αν κρίνουμε από το σκουρότεφο χρώμα τους) πυρήνες των δειγμάτων **Θ, Λ, Μ, Τ** και **Ψ**, ίσως και στο δείγμα **Ν**. Σε όλα τα δοκίμια των 1100°C υπάρχουν θετικές ενδείξεις αρχόμενης ή προχωρημένης τήξης. Πιο προχωρημένη, σχεδόν ολική, ήταν η τήξη στο εσωτερικό των δοκιμίων **Θ, Λ, Τ, Ψ** και **Ω**.

Θα πρέπει εδώ να σημειώσουμε ότι στα περισσότερα από τα δείγματα στα οποία η έναρξη της τήξης γίνεται σχετικά πρόωρα (~900°C), πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα **Θ, Λ, Τ** και **Ψ**, παρουσιάστηκε σκουρότεφος πυρήνας στο εσωτερικό τους στους 900°C και στη συνέχεια, σε υψηλότερες θερμοκρασίες σταδιακό «φούσκωμα» (bloatching).

Με βάση όλες τις παραπάνω ενδείξεις μπορούμε να ισχυριστούμε ότι έναρξη της μερικής τήξης σε κάποια από τα αργιλικά μίγματα που εδώ εξετάστηκαν γίνεται σε θερμοκρασίες περί τους 900°C, ενώ για τα περισσότερα αυτή δεν φαίνεται να ξεκινάει πριν τους 1000°C. Δε διαπιστώνεται επίσης άμεση συσχέτιση κάποιου από τα χαρακτηριστικά του συνολικού χημισμού που εξετάστηκαν με τη θερμοκρασία έναρξης της τήξης. Η μικρότερη ή μεγαλύτερη περιεκτικότητα στα θεωρούμενα ως υποβιβάζοντα το ευτηκτικό στοιχεία (σχεδόν όλα τα άλλα πλην του πυριτίου και αργιλίου) δε

φαίνεται να επηρέασε σημαντικά το σημείο έναρξης της τήξης. Αντίθετα, όσοι παράγοντες, σχετίζονται με τη δημιουργία αναγωγικού πυρήνα στο εσωτερικό των κεραμικών και με το «φούσκωμά» τους στη συνέχεια θα πρέπει να έχουν αμεσότερη συσχέτιση με το σημείο έναρξης της τήξης.

Θα πρέπει εν τούτοις να διατηρήσουμε κάποιες επιφυλάξεις σε σχέση με την ακρίβεια του οπτικού προσδιορισμού του σημείου έναρξης της τήξης που βασίζεται στην παρουσία διπλοθλαστικότητας στη λεπτόμαζα.

Η μικροσκοπική παρατήρηση της λεπτόμαζας στα κεραμικά τα ψημένα σε υψηλές θερμοκρασίες (πάνω από 900°C) για τη διαπίστωση της παρουσίας τήγματος (γυαλιού) δεν είναι εύκολη. Σε πολλά από τα δείγματα η λεπτόμαζα είναι σχεδόν οπτικά αδιαπέρατη. Παρατήρηση με πολύ μεγάλη μεγέθυνση και με συγκλίνουσα φωτεινή δέσμη αποκαλύπτει ότι η οπτική αυτή «πύκνωση» οφείλεται στην πλήρωση της λεπτόμαζας από πολυαριθμότατους μικροκόκκους μιας διεσπαρμένης φάσης που εκτιμάται ότι είναι ο αιματίτης. Είναι παρόλα αυτά δυνατό να διαπιστωθεί, έστω και με τις παραπάνω δυσμενείς συνθήκες παρατήρησης, αν η ενδιάμεση φάση διασποράς είναι απλοθλαστική ή όχι.

Μια άλλη ένσταση είναι ότι η διπλοθλαστικότητα που μπορεί να παρουσιάζει η λεπτόμαζα, ακόμα και μετά την όπτηση σε υψηλές θερμοκρασίες, μπορεί βέβαια να θεωρηθεί ότι αντανακλά την απουσία τήξης και επακόλουθης υαλοποίησης, αλλά αυτό δεν είναι πάντοτε βέβαιο. Υπό ορισμένες προϋποθέσεις διπλοθλαστικότητα μπορεί να υπάρχει και σε λεπτόμαζα στην οποία κατά το στάδιο της όπτησης είχε ήδη ξεκινήσει η μερική τήξη. Αυτό μπορεί να γίνει επειδή: α. το σχηματιζόμενο τήγμα εμφανίζει υψηλό ιξώδες, οπότε τάσεις που του επιβάλλονται από το περιβάλλον άτηκτο υλικό το κάνουν ανισότροπο, κατάσταση που κληρονομείται και στο γυαλί στο οποίο μετασχηματίζεται κατά την επακόλουθη ψύξη, και β. το σε υψηλές θερμοκρασίες αρχικά ισότροπο και απλοθλαστικό γυαλί μετατρέπεται σε ανισότροπο και διπλοθλαστικό εξαιτίας εσωτερικών συστολικών τάσεων που αναπτύσσονται σ' αυτό κατά την περαιτέρω ψύξη του. Αν κάτι τέτοιο έχει γενική ισχύ, τότε ίσως έχει γίνει στα αμέσως προηγούμενα μια προς υψηλότερες θερμοκρασίες λανθασμένη εκτίμηση των θερμοκρασιών έναρξης της τήξης. Πιστεύουμε παρόλα αυτά ότι το σχετικό λάθος, αν υπάρχει, δεν ξεπερνά τους 50°C. Εξάλλου, μια πληθώρα έμεσων

ενδείξεων που βασίζονται στη μεταβολή διαφόρων φυσικών ιδιοτήτων ή της δομικής συγκρότησης της κεραμικής μάζας κατά την έναρξη της τήξης (π.χ. Orts et al 1993, Parras et al 1996, Strazzera et al 1997, Dondi 1999) οδηγούν επίσης στο συμπέρασμα ότι ανιχνεύσιμη τήξη ανάλογων υλικών δεν πρέπει να συμβαίνει σε θερμοκρασίες κατώτερες των 900 °C

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΩΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ, ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΝΕΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΚΑΙ ΕΝΑΡΞΗΣ ΤΗΣ ΤΗΞΗΣ ΣΕ ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Στη συνέχεια γίνονται κάποιες θεωρητικές προσεγγίσεις στους εξαιρετικά πολύπλοκους μηχανισμούς δια μέσου των οποίων γίνεται η «κεραμοποίηση» ή «πυροσυσσωμάτωση», δηλαδή η μετάβαση κατά την όπτηση από ένα άψητο αρχικά υδατοαποδιοργανούμενο αργιλικό μίγμα σε ένα συμπαγές υδατοσταθερό «κεραμικό».

Μια πρώτη προσέγγιση στο παραπάνω θέμα είναι ότι ο μηχανισμός ο υπεύθυνος για τη μετάβαση αυτή είναι η μερική (ευτηκτική) τήξη του υλικού κατά τη θέρμανσή του σε υψηλή θερμοκρασία. Το σε μικρές ποσότητες παραγόμενο τήγμα βοηθάει στη συγκόλληση των επί μέρους κόκκων. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ο όρος “vitrification” (π.χ. Maniatis and Tite 1981) για να περιγράψει την πρώτη οπτικά αντιληπτή εξομάλυνση της υφής της αργιλικής μάζας, κυρίως σε εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, που θεωρείται ότι σηματοδοτεί την έναρξη της μερικής τήξης. Εν τούτοις, αυτή η εξομάλυνση σε αρκετές περιπτώσεις ξεκινάει σε θερμοκρασίες αρκετά χαμηλότερες από οποιαδήποτε δυνητική ευτηκτική θερμοκρασία θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι ανταποκρίνεται στις συνήθεις συστάσεις των αργιλικών μιγμάτων, ακόμη και αν υποτεθεί ότι η τήξη γίνεται υπό πλήρη διαθεσιμότητα νερού. Ας σημειωθεί ότι κάποια σημαντική πυροσυσσωμάτωση παρατηρείται ήδη μετά από όπτηση σε 500 °C, και βέβαια αυτή παραπέρα είναι τόσο περισσότερο ισχυρή όσο η θερμοκρασία όπτησης είναι υψηλότερη. Είναι λοιπόν πιθανό ότι η έναρξη της τήξης δεν αποτελεί προϋπόθεση για την έναρξη της πυροσυσσωμάτωσης, αφού (βλέπε στα αμέσως προηγούμενα) η έναρξη της μερικής τήξης απαιτεί θερμοκρασίες όπτησης πάνω από τουλάχιστον 900 °C. Η οπτικά αντιληπτή κατά συνέπεια εξομάλυνση της όψης της αργιλικής μάζας και η έναρξη της πυροσυσσωμάτωσης δεν πρέπει να συνδέεται, τουλάχιστον σε όλες τις περιπτώσεις, και ειδικότερα σε

θερμοκρασίες κάτω από 900°C, υποχρεωτικά με τη δημιουργία ευτηκτικού τήγματος.

Μια δεύτερη προσέγγιση επεξήγησης του μηχανισμού της πυροσυσσωμάτωσης είναι ότι αυτή δημιουργείται από τη πυκνή αλληλοσύμπλεξη ενός μεγάλου πλήθους μικροκρυσταλλινών από τις νεοσχηματιζόμενες φάσεις στην κεραμική μάζα. Και πάλι όμως η πυροσυσσωμάτωση ξεκινάει σε σαφώς χαμηλότερες θερμοκρασίες από εκείνες που αντιστοιχούν στην πρώτη ανιχνεύσιμη με ακτίνες Χ εμφάνιση νέων φάσεων σε συνηθισμένες συστάσεις κεραμικών, ώστε η έναρξη σχηματισμού τέτοιων φάσεων να μην μπορεί να θεωρηθεί και πάλι από μόνη της υπεύθυνη για την έναρξη της πυροσυσσωμάτωσης.

Παρόλο που και οι δύο παραπάνω μηχανισμοί αντικατοπτρίζουν πραγματικές διαδικασίες που συμβάλλουν στην ισχυροποίηση της πυροσυσσωμάτωσης, ιδίως μετά από όπτηση σε θερμοκρασίες πάνω από ~ 900°C, θεωρούμε ότι για χαμηλότερες θερμοκρασίες άλλοι θα πρέπει να είναι οι μηχανισμοί οι υπεύθυνοι για την έναρξη και τα πρώτα στάδια της πυροσυσσωμάτωσης. Οι μηχανισμοί αυτοί θα πρέπει να σχετίζονται μάλλον με τη θερμική αποικοδόμηση των αρχικά παρόντων ορυκτών στο αργιλικό μίγμα και τις μεταβατικές καταστάσεις που διαμορφώνονται παράλληλα με τη σταδιακή άνοδο της θερμοκρασίας. Κάποιοι πιθανοί τέτοιοι μηχανισμοί προτείνονται στη συνέχεια.

Τόσο η θερμική διάσπαση κάποιων από τα αρχικά παρόντα ορυκτά, όσο και η δημιουργία νέων κρυσταλλικών φάσεων κατά την όπτηση, εξαρτώνται πολύ περισσότερο από την κινητική των αντίστοιχων αντιδράσεων παρά από το ποια είναι η θερμοδυναμικά σταθερότερη σύνθεση των φάσεων για μια ορισμένη συνολική σύσταση και μια ορισμένη θερμοκρασία όπτησης. Αυτό, γιατί οι συνήθεις ρυθμοί θέρμανσης κατά την όπτηση ξεπερνούν κατά τάξεις μεγέθους τους ρυθμούς πραγματοποίησης (τελείωσης) των διαφόρων αντιδράσεων που δυνητικά μπορούν να λάβουν χώρα, ή τους ρυθμούς πυρηνοποίησης και ανάπτυξης συγκεκριμένων κρυσταλλικών φάσεων. Έτσι λοιπόν, υπερβάσεις ενδιαμέσων αντιδράσεων, καθυστερήσεις έναρξης άλλων και συνύπαρξη φάσεων μεταξύ των οποίων μπορεί να μην υπάρχει θερμοδυναμική ισορροπία θα πρέπει να είναι κανόνας μάλλον στο πολυσυστασιακό σύστημα των αργιλικών μιγμάτων υπό τις πειραματικές

συνθήκες όπτησης ή αυτές που επιβάλλει η βιοτεχνική ή βιομηχανική παραγωγή των παραδοσιακών κεραμικών. Είναι μάλιστα πιθανό, σε κάποιες περιπτώσεις που οι ρυθμοί ανύψωσης της θερμοκρασίας είναι αρκετά γρήγοροι, κάποιο συγκεκριμένο κεραμικό μίγμα να μεταπέσει κατ' ευθείαν στη μερική και στη συνέχεια σχεδόν ολική τήξη του, υπερβαίνοντας ταχύτατα όλες τις ενδιάμεσες δυνητικές αντιδράσεις.

Και για άλλους λόγους όμως ευνοείται η ποικιλότητα και το μάλλον απρόβλεπτο της πορείας των ενδιάμεσων αντιδράσεων και της τελικής σύστασης ενός κεραμικού μετά την όπτησή του. Στα παραδοσιακά κεραμικά το αρχικό μίγμα σπάνια είναι απόλυτα ομογενοποιημένο και τόσο πολύ λεπτόκοκκο ώστε να θεωρηθεί ότι κάθε ελάχιστο μέρος της μάζας του έχει την αυτή σύσταση με οποιοδήποτε άλλο, και τελικά με εκείνη που αντιπροσωπεύει το σύνολο του υλικού του. Στην πραγματικότητα, σε μικροσκοπική κλίμακα, το όλο κεραμικό είναι ετερογενές, με κατά θέσεις συστάσεις που μπορεί να αποκλίνουν σημαντικά από τη μέση σύσταση του συνόλου της μάζας του. Η κοκκώδης φύση του αρχικού υλικού δημιουργεί άπειρες μικροπεριοχές με αποκλίνουσες από τη μέση και διαφέρουσες μεταξύ τους τοπικές επί μέρους συστάσεις, όπου πραγματοποιούνται κάποιες αντιδράσεις που υπαγορεύονται από τη φύση των γειτονικών και μεταξύ τους επαπτόμενων κόκκων. Το όλο κατά συνέπεια σύστημα ενός κεραμικού υλικού σε συνθήκες όπτησης συμπεριλαμβάνει πάρα πολλά επί μέρους υποσυστήματα, που το καθένα ακολουθεί στις λεπτομέρειες τη δική του πορεία από άποψη έναρξης και σχήματος των πραγματοποιούμενων αντιδράσεων. Αυτές οι διαφορετικές επί μέρους πορείες περιλαμβάνουν πολλές αντιδράσεις διάχυσης σε στερεή κατάσταση, κατά συνέπεια συγκλίνουν τόσο περισσότερο προς εκείνη την κοινή πορεία που υπαγορεύεται από τη μέση σύσταση του όλου υλικού, όσο λεπτομερέστερα διαμερισμένο και προ-ομογενοποιημένο είναι το υλικό και όσο υψηλότερη η θερμοκρασία και χρονικά μακρύτερη η διάρκεια όπτησής του.

Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό που μπορεί να επηρεάζει ή καθορίζει τη φύση και την πορεία των αντιδράσεων σε ένα κεραμικό κατά την όπτησή του είναι η «αερο-περατότητα» του υλικού στα διάφορα στάδιά της. Επειδή κατά την όπτηση γίνονται αντιδράσεις με συμμετοχή και αερίων φάσεων (π.χ αποβολή υδρατμών κατά την αφυδάτωση των ορυκτών της

αργίλου, CO₂ κατά τη θερμική διάσπαση των ανθρακικών ή την καύση οργανικών, SO₃ ή SO₂ κατά τη διάσπαση θειικών αλάτων ή του σιδηροπυρίτη, πρόσληψη οξυγόνου κατά την οξειδωση σιδηρούχων φάσεων κ.λπ.) οι αντίστοιχες αντιδράσεις επιταχύνονται ή επιβραδύνονται ανάλογα με την ευκολία ή δυσκολία άμεσης απαγωγής από τη μάζα του κεραμικού των παραγόμενων αερίων συστατικών ή πρόσληψης των απαιτούμενων να εισέλθουν στο σύστημα από το περιβάλλον.

Η αερο-περατότητα ενός υπό όπτηση κεραμικού σχετίζεται άμεσα με το συνεχόμενο πορώδες του και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ορυκτολογική σύνθεση του αρχικού μίγματος, από την κοκκομετρική σύνθεσή του, καθώς και από το είδος και την επίμονη ή όχι μηχανική κατεργασία του κατά το στάδιο του πλασίματος. Τα πλουσιότερα σε ορυκτά της αργίλου και λεπτομερέστερα μίγματα, που έχουν επίσης επίμονα ζυμωθεί ώστε να αποβάλλουν τον περιεχόμενο αέρα στο στάδιο του πλασίματος και να ελαχιστοποιήσουν το πορώδες τους, είναι εκείνα που είναι τα λιγότερο αερο-διαπερατά.

Η δυσκολία απομάκρυνσης των παραγόμενων υδρατμών μπορεί να επιβραδύνει την σταδιακή αφυδάτωση των ορυκτών της αργίλου, όπως και η δυσκολία απομάκρυνσης του παραγόμενου CO₂ επιβραδύνει την θερμική διάσπαση των ανθρακικών. Και στις δύο περιπτώσεις οι αντίστοιχες αντιδράσεις γίνονται υπό συνθήκες αυξημένης τιμής της μερικής πίεσης των αντίστοιχων αερίων συστατικών, ενώ ιδιαίτερα στην περίπτωση της μη πλήρους αποβολής του CO₂ και αύξησης της μερικής πίεσής του, τα παραγόμενα από τη θερμική διάσπαση των ανθρακικών προϊόντα μπορεί να διαφέρουν κατά περίπτωση (Tracy and Frost, 207-...in D. M. Kerrick 1991).

Η περιεκτικότητα του αρχικού υλικού σε οργανικές ουσίες, σε συνδυασμό με τυχόν χαμηλή τιμή αερο-περατότητας κατά την όπτηση, μπορεί επίσης να επηρεάσει την πορεία κάποιων αντιδράσεων. Η αρχικά υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικές ουσίες έχει ως συνέπεια τη σταδιακή καύση τους και την αποβολή CO₂. Εάν αυτό δεν αποβληθεί άμεσα από τη μάζα του κεραμικού θα συμβάλλει ώστε να αυξηθεί στο εσωτερικό του η μερική πίεση του CO₂ και κατά συνέπεια να μειωθεί η αντίστοιχη του O₂, μέρος του οποίου εξάλλου, ή το σύνολό του, έχουν ήδη καταναλωθεί στην καύση των οργανικών ουσιών. Αποτέλεσμα είναι η μη δυνατότητα πλήρους οξειδωσης σε αιματίτη

των σταδιακά αφυδατούμενων οξυ-υδροξειδίων του σιδήρου που περιείχε το αρχικό μίγμα και η δημιουργία του υποδεέστερου από άποψη οξειδωσης μαγνητίτη ή του μαγγελίτη, ενδιάμεσου μεταξύ αιματίτη και μαγνητίτη από άποψη δομής. Σ' αυτό οφείλεται το ανοξειδικό μαύρισμα του πυρήνα κεραμικών, αντί της ερυθρότητας που προσδίδει ο σχηματισμός του αιματίτη.

Η χαμηλή αερο-περατότητα συμβάλλει και κατ' άλλο τρόπο στην τροπή των αντιδράσεων κατά την όπτηση. Τυχόν παγιδευμένοι υδρατμοί στο εσωτερικό της κεραμικής μάζας υποβιβάζουν το ευτηκτικό της, ανεξάρτητα από την υπόλοιπη σύστασή της, ώστε να είναι αναμενόμενη η έναρξη της μερικής τήξης του υλικού σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με υλικό της αυτής σύστασης αλλά με μεγαλύτερη αερο-περατότητα. Επειδή το υλικό το πλησιέστερο στην ελεύθερη επιφάνεια των τοιχωμάτων ενός κεραμικού αντικειμένου αποβάλλει αέρια και υδρατμούς ταχύτερα από ό,τι το υλικό βαθύτερα εντός της μάζας του, είναι επίσης αναμενόμενο σε υλικά μικρής αερο-περατότητας η τήξη να ξεκινάει από το εσωτερικό και σταδιακά να προχωράει προς το εξωτερικό τους. Αυτή η τροπή των πραγμάτων ενισχύεται από το γεγονός ότι η τήξη διευκολύνεται και από τις περισσότερες αναγωγικές συνθήκες που επικρατούν στο εσωτερικό της μάζας κεραμικών με μικρή αερο-περατότητα.

Η δημιουργία έστω και ελάχιστης ποσότητας τήγματος υποβιβάζει ακόμα περισσότερο την αερο-περατότητα, φράζοντας το όποιο συνεχόμενο πορώδες υπήρχε και «στεγανοποιώντας» το εσωτερικό της μάζας του κεραμικού. Ταυτόχρονα, η παρουσία του προσδίδει κάποια ελατότητα στη μάζα του κεραμικού, που μπορεί έτσι υπό τη συνεχώς αυξανόμενη πίεση των παραγόμενων στο εσωτερικό της αερίων να παραμορφωθεί. Τέτοιοι συνδυασμοί συνθηκών δημιουργούν το γνωστό «φούσκωμα» (bloating) κάποιων κεραμικών μικρής αερο-περατότητας, όταν κατά την όπτησή τους φτάσουν στο σημείο έναρξης της μερικής τήξης στο εσωτερικό της μάζας τους.

Κάτι άλλο που θα πρέπει ίσως να αναμένεται κατά το στάδιο όπτησης των πολυσυστασιακών αργιλικών μιγμάτων είναι η ενδιάμεση δημιουργία φάσεων υψηλής θερμοκρασίας, που μπορεί να είναι ασταθείς στο επακόλουθο στάδιο ψύξης, φάσεων δηλαδή με εφήμερη διάρκεια ζωής. Τέτοιες μπορεί να είναι: α. φάσεις υψηλής δομικής τάξης, που διασπώνται σε

άλλες χαμηλότερης δομικής τάξης κατά την ψύξη, και β. άμορφες φάσεις. Αυτές οι τελευταίες μπορεί να είναι πραγματικά μη κρυσταλλικές, χωρίς καμία δηλαδή περιοδικά επαναλαμβανόμενη δομική υπομονάδα, ή στην πραγματικότητα κρυσταλλικές αλλά φαινομενικά άμορφες, εξαιτίας της εξαιρετικής σμικρότητας των κρυσταλλιτών τους που επί πλέον έχουν και υψηλή συγκέντρωση δομικών ατελειών. Ο σχηματισμός τέτοιων φάσεων θα πρέπει να ευνοείται από τη συνεχή κατά την όπτηση αποβολή ελεύθερων ριζών υψηλού δυναμικού από τα σταδιακά αποδομούμενα αργιλικά ορυκτά. Οι ελεύθερες αυτές ρίζες (κυρίως υποξειδία διαφόρων μεταλλικών στοιχείων ή ελεύθερα ιόντα) είναι πολύ δραστικά για να μείνουν αδέσμευτα, κατά συνέπεια σχεδόν αυτόματα επανασυνδέονται άτακτα και κατά ποικίλους τρόπους τόσο μεταξύ τους όσο και με τα «σκελετώδη δομικά υπολείμματα» των αρχικών ορυκτών που σταδιακά καταστρέφονται, γεφυρώνοντάς τα. Δημιουργείται κατ' αυτόν τον τρόπο ένα συνεχές και πυκνό ικρίωμα σύνδεσης μεταξύ των δομικών υπολειμμάτων των αρχικών ορυκτών. Ο σχηματισμός του ικρίωματος αυτού, πολύ πριν την οποιαδήποτε τήξη και πριν την ανάπτυξη ακέραιων νέων κρυσταλλικών φάσεων προτείνεται ότι είναι βασικά ο μηχανισμός με τον οποίο πραγματοποιείται στα πρώτα τουλάχιστον στάδια η «κεραμοποίηση» ή «πυροσυσσωμάτωση» (thermal sintering) των αργιλικών μιγμάτων. Η αρχική αυτή πυροσυσσωμάτωση στη συνέχεια βέβαια ενισχύεται από την πυρηνοποίηση και ανάπτυξη νέων κρυσταλλικών φάσεων, καθώς και από τη δημιουργία έστω και μικρών ποσοτήτων ευτηκτικού τήγματος, που ως γυαλί μετά την ψήξη συνδέει επίσης τους επί μέρους υπομικροσκοπικούς κόκκους.

Φαίνεται λογικό να υποθέσει κανείς ότι ο αρχικός μηχανισμός πυροσυσσωμάτωσης, όπως τον περιγράψαμε παραπάνω, είναι ο κυρίαρχος για ένα σημαντικό εύρος θερμοκρασιών (ίσως χονδρικά στην περιοχή 500°C ~ 900°C). Στην περιοχή αυτή θερμοκρασιών θα πρέπει να υποθέσουμε ότι ένα σημαντικό μέρος του αργιλικού μίγματος μεταπίπτει σταδιακά σε άμορφη ή ημικρυσταλλική κατάσταση.

Η σταδιακή «αμορφοποίηση» του αργιλικού μίγματος συμβαδίζει κατά την παραπάνω θεώρηση με τη σταδιακή αφαίρεση υδρατμών (και CO₂). Αποτέλεσμα της σταδιακής αυτής αποβολής των πτητικών είναι η συστολή του υλικού σε μακροσκοπική κλίμακα. Σε μικροσκοπική κλίμακα η συστολή

αυτή προκαλείται από ένα είδος συρρίκνωσης και διακοπής της συνέχειας του υλικού, που αποκτά όψη σκωληκοειδή ή σπηλαιώδη-βοτρυοειδή, με εξομάλυνση των ελεύθερων επιφανειών που περιβάλλουν τους αρχικούς πόρους, οι οποίοι σταδιακά συνενώνονται και διευρύνονται. Η κατάσταση αυτή του κεραμικού σε εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης συχνά περιγράφεται ως αποτέλεσμα μιας «vitrification», όμως, όπως έχει προλεχθεί, αντίθετα με ό,τι ο όρος αυτός υποβάλλει, η δημιουργία πραγματικού τήγματος πρέπει να είναι μια επακόλουθη κατάσταση.

Τα σκελετικά δομικά υπολείμματα των σταδιακά αποδομούμενων αρχικών ορυκτών διατηρούν την ανισοτροπία της εσωτερικής συγκρότησής τους και του γενικού προσανατολισμού που είχε επιβληθεί από το στάδιο του πλασίματος και της αρχικής ξήρανσης. Τα χαρακτηριστικά ανισοτροπίας της λεπτόμαζας αναμένεται να χαθούν με τη συμμετοχή των δομικών αυτών υπολειμμάτων στην τήξη, που θα αρχίσει όταν η θερμοκρασία φτάσει στο κατάλληλο σημείο.

Συμπεράσματα:

1. Ένας χημικός χαρακτηρισμός (σε ό,τι αφορά τα κύρια στοιχεία), μια σχετική ταξινόμηση καθώς και η διερεύνηση ομοιοτήτων και διαφορών των αργιλικών κλασμάτων των πηλωδών σχηματισμών (και άρα και της λεπτόμαζας των παραδοσιακών κεραμικών) είναι εφικτός. Ένα τέτοιο σύστημα χαρακτηρισμού και ταξινόμησης προτείνεται στην παρούσα εργασία.
2. Σε λίγες μόνο περιπτώσεις μπορεί να γίνει θετική σύνδεση του χημικού χαρακτήρα των αργιλικών κλασμάτων, σε ό,τι αφορά τα κύρια στοιχεία, με συγκεκριμένες γεωγραφικά και γεωλογικά περιοχές. Η σύνθετη ή απλή γεωλογική συγκρότηση μιας ευρύτερης περιοχής όμως αναμένεται να αντικατοπτρίζεται σε ανάλογα πολυποίκιλη ή απλή σύσταση των πηλών που διαχρονικά έχουν αποθεθεί στην περιοχή αυτή και των οποίων η πηγή ήταν τοπική.

3. Η διερεύνηση των μεταβολών κατά την όπτηση μέχρι την έναρξη της μερικής τήξης στις διάφορες συστάσεις που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, έδειξε ότι η «κεραμοποίηση» (πυροσυσσωμάτωση) είναι ένας μηχανισμός περίπλοκος, που σε ένα ευρύτατο πεδίο θερμοκρασιών, από την έναρξή του μέχρι λίγο πριν την έναρξη της τήξης (~500 – 900 °C), δρα κυρίως εξ' αιτίας της σταδιακής θερμικής αποικοδόμησης των ορυκτών της αργίλου και της συνακόλουθης δομικής ανασυγκρότησης των υπολειμμάτων τους σε μία συνεκτική άμορφη μάζα.
4. Σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του σημείου έναρξης της τήξης κεραμικών συστημάτων πρέπει να παίζει η «αεροπερατότητα» του υλικού κατά το στάδιο όπτησης. Λεπτόκοκκα υλικά, επίμονα πλασμένα, ιδίως σε συνδυασμό με υψηλή αρχική περιεκτικότητα σε οργανικές ουσίες, λειτουργούν υπέρ της μείωσης της θερμοκρασίας έναρξης της τήξης.
5. Νέες κρυσταλλικές φάσεις κατά την όπτηση σχηματίζονται ιδίως σε συστάσεις αργιλικών κλασμάτων αρχικά πλούσιες σε ανθρακικά. Η έναρξη πυρηνοποίησης των φάσεων αυτών γίνεται κάπου μεταξύ 750 και 950 °C, με εξαίρεση τη δημιουργία περικλάστου και ασβεσίτη από τη διάσπαση αρχικού δολομίτη που έχουν ήδη συμβεί στους 750 °C. Αυτή η ειδικά στους ασβεστούχους πηλούς δημιουργία νέων φάσεων σε όχι ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες, ενισχύει το αποτέλεσμα της «πυροσυσσωμάτωσης» στις συστάσεις αυτές, με αποτέλεσμα μια ιδιαίτερα καλή μηχανική συνοχή του υλικού σε μέσες θερμοκρασίες όπτησης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Dondi M. (1999): *Clay materials for ceramic tiles from the Sassuolo District (Northern Apennines, Italy). Geology, composition and technological properties.* Applied Clay Science 15 (1999), p. 337-366.

Grim R.E. (1968): *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill. 596 pp.

Heimann R.B. (1989): *Assessing the technology of Ancient Pottery: the use of ceramic phase diagrams.* Archeomaterials 3 (1989), p. 123-148.

Maggetti M. (1982): *Phase analysis and its significance for technology and origin.* In: Archaeological Ceramics, J.S. Olin, A.D. Franklin, Editors, Smithsonian Institution Press (1982). p. 121-133.

Maniatis Y. and Tite M.S. (1981): *Technological examination of Neolithic-Bronze age pottery from Central and Southeast Europe and from the Near East.* Journal of Archaeological Science 8 (1981), p. 59-76.

Orts M.J., Escardino A., Amoros J.L., Negre F. (1993): *Microstructural changes during the firing of stoneware floor tiles.* Applied Clay Science 8 (1993), p. 193-205.

Parras J., Sanchez-Jimenez C., Rodas M., Luque F.J. (1995): *Ceramic applications of Middle Ordovician shales from central Spain.* Applied Clay Science 11 (1996), p. 25-41.

Ronov A.B., Girin Y.P., Kazakov G.A., Ilyukhin M.N. (1966): *Sedimentary differentiation in platform and geosynclinal basins*. In: *Origin of Sedimentary Rocks*, Blatt, Middleton, Murray, Editors, Prentice-Hall (1972). p. 397.

Riccardi M.P., Messiga B., Duminuco P. (1999): *An approach to the dynamics of clay firing*. *Applied Clay Science* 15 (1999), p. 393-409.

Strazzeria B., Dondi M., Marsigli M. (1997): *Composition and ceramic properties of Tertiary clays from southern sandinia (Italy)*. *Applied Clay Science* 12 (1997), p. 247-266.

Tracy R.J. & Frost B.R. (1991): *Phase equilibria and thermobarometry of calcareous, ultramafic and mafic rocks, and iron formations*. In: *Contact Metamorphism*, Derrill M. Kerrick, Editor, Mineralogical Society of America (1991). p. 207-247.

Worrall W. (1986): *Clays and Ceramics Raw Materials*, Chapman-Hall. 233 pp.

Παράρτημα

Δείγμα	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI*	ΣΥΝΟΛΟ
A	58,40	17,87	0,73	0,06	8,20	0,92	3,54	0,79	3,31	0,19	5,56	99,574
B	55,29	17,13	0,74	0,10	8,17	3,40	3,76	0,89	2,57	0,21	7,46	99,716
Γ	60,57	17,80	0,53	0,06	6,92	1,49	3,09	1,08	2,73	0,15	5,45	99,865
Δ	52,44	22,11	0,72	0,09	9,00	1,08	3,27	0,69	3,43	0,25	6,43	99,508
E	49,07	15,12	0,48	0,13	7,13	6,88	5,60	1,00	2,43	0,18	12,01	100,032
Z	40,41	11,47	0,40	0,09	6,45	16,62	3,93	0,69	1,49	0,16	18,02	99,733
H	40,71	12,23	0,46	0,13	7,59	13,67	5,88	0,71	1,70	0,17	16,65	99,898
Θ	53,65	19,09	0,69	0,10	8,90	1,23	3,75	0,91	3,05	0,22	7,97	99,556
I	39,93	10,02	0,44	0,09	4,68	12,50	9,92	0,56	1,08	0,08	20,64	99,938
K	53,65	18,24	0,70	0,13	8,93	2,44	3,49	1,15	2,70	0,23	7,92	99,583
Λ	54,18	20,32	0,71	0,09	7,31	1,46	3,56	0,44	2,53	0,20	8,93	99,728
M	60,32	16,93	0,66	0,13	8,70	1,27	2,13	0,74	1,43	0,15	7,50	99,960
N	60,55	15,38	0,35	0,12	6,85	2,96	2,09	1,64	1,99	0,41	7,17	99,505
Ξ	55,16	14,33	0,47	0,09	7,59	3,26	7,95	0,86	2,31	0,17	7,76	99,949
O	54,40	17,87	0,54	0,22	8,60	2,98	2,74	1,26	2,97	0,21	7,97	99,758
Π	61,56	17,55	0,46	0,13	7,68	0,98	1,24	0,46	1,90	0,19	7,36	99,509
P	63,62	17,76	0,40	0,05	7,16	0,83	1,14	0,46	1,91	0,09	6,10	99,520
Σ	50,82	24,96	0,48	0,09	9,98	0,82	0,91	0,23	1,28	0,13	10,20	99,901
T	53,90	21,92	0,54	0,04	7,88	0,89	3,43	0,50	2,71	0,11	7,63	99,554
Υ	47,70	23,57	0,59	0,29	8,62	2,98	1,58	0,13	0,59	0,52	12,98	99,550
Φ	48,81	24,86	0,80	0,12	9,95	0,97	1,74	0,23	1,74	0,18	10,50	99,895
X	51,11	21,98	0,95	0,10	9,94	0,92	3,05	0,46	2,77	0,20	8,40	99,876
Ψ	51,38	19,80	0,60	0,11	9,25	2,19	3,82	1,14	2,07	0,18	9,21	99,749
Ω	57,32	15,54	0,65	0,16	10,58	0,59	4,44	0,98	1,62	0,21	7,75	99,837

* απώλεια πύρωσης

Πίνακας 3. Χημική σύσταση (% κατά βάρος κύριων στοιχείων) των 24 δειγμάτων που αναλύθηκαν.

Δείγμα	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
MBoξ*	60,08	101,95	79,88	70,93	159,69	56,07	40,31	61,97	94,20	141,94
A	1033,93	186,44	9,72	0,96	54,62	17,45	93,41	13,56	37,38	1,42
B	997,52	182,13	10,04	1,47	55,46	65,73	101,11	15,57	29,57	1,60
Γ	1067,79	184,92	7,03	0,82	45,90	28,15	81,19	18,46	30,70	1,12
Δ	937,75	233,00	9,68	1,33	60,55	20,69	87,15	11,96	39,12	1,89
E	927,89	168,49	6,83	2,11	50,72	139,40	157,83	18,33	29,31	1,44
Z	823,13	137,68	6,13	1,60	49,43	362,75	119,31	13,63	19,36	1,38
H	813,95	144,10	6,92	2,17	57,09	292,86	175,22	13,76	21,68	1,44
Θ	975,01	204,45	9,43	1,48	60,85	23,95	101,58	16,03	35,35	1,69
I	838,12	123,94	6,95	1,56	36,96	281,14	310,34	11,40	14,46	0,71
K	974,19	195,18	9,56	2,05	61,01	47,48	94,45	20,25	31,27	1,77
Λ	993,19	219,51	9,79	1,37	50,42	28,68	97,27	7,82	29,58	1,55
M	1085,87	179,60	8,94	1,98	58,92	24,50	57,15	12,92	16,42	1,14
N	1091,49	163,38	4,75	1,76	46,46	57,17	56,15	28,66	22,88	3,13
Ξ	995,90	152,47	6,38	1,36	51,56	63,07	213,93	15,05	26,60	1,30
O	986,47	190,96	7,36	3,35	58,67	57,90	74,05	22,15	34,35	1,61
Π	1111,93	186,81	6,25	1,97	52,19	18,97	33,38	8,06	21,89	1,45
P	1133,51	186,47	5,36	0,75	47,99	15,85	30,27	7,95	21,70	0,68
Σ	942,99	272,94	6,70	1,43	69,67	16,30	25,17	4,14	15,15	1,02
T	975,96	233,90	7,35	0,67	53,68	17,27	92,57	8,78	31,30	0,84
Υ	917,11	267,06	8,53	4,72	62,35	61,39	45,28	2,42	7,23	4,23
Φ	908,79	272,77	11,20	1,81	69,70	19,35	48,29	4,15	20,66	1,42
X	929,97	235,69	13,00	1,48	68,05	17,94	82,71	8,11	32,15	1,54
Ψ	944,56	214,51	8,30	1,70	63,98	43,14	104,67	20,32	24,27	1,40
Ω	1036,04	165,53	8,84	2,40	71,95	11,43	119,61	17,17	18,68	1,61

* μοριακό βάρος του κάθε οξειδίου

Πίνακας 4. Αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων εκφρασμένο σε μοριακή συμμετοχή οξειδίων.

	[Al ₂ O ₃]	[Fe ₂ O ₃]	[CaO]	[MgO]	[K ₂ O]	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
ΤΙΜΗ ΥΨΗΛΗ	Σ Φ Υ	Σ Φ Χ Ψ Ω	Ζ Η Ι Ε	Ζ Ω Ε Η Ξ	Δ Α Θ Ο	Σ Υ Φ	Ξ Ζ Η Ω	Ζ Η Ι Κ Ξ
	--- 250 ---	--- 63 ---	--- 100 ---	--- 110 ---	--- 33 ---	--- 0,275 ---	--- 0,330 ---	--- 0,500 ---
	Τ Δ Χ	Β Δ Ο Υ Μ Θ Η Κ	Β Ν Ο Υ Κ Ψ Ξ	Μ Χ Ν Δ Ο Τ Α Ψ Β Λ Γ Θ Κ	Φ Η Χ Ζ Τ Ω Ψ Π Λ Ρ Κ Ν Γ Ξ Β Ε	Τ Δ Χ	Χ Μ Ψ Ι Θ Ε Κ Ν Ο Β Π Α	Β Ν Ο Υ Κ Ψ
ΤΙΜΗ ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ	--- 225 ---	--- 56 ---				--- 0,235 ---		
	Ψ Λ Θ Κ Ο	Λ Ξ Ε Α Π Τ				Ψ Λ Θ Ο Κ		
	--- 188 ---	--- 50 ---	--- 28,5 ---	--- 50 ---	--- 17 ---	--- 0,180 ---	--- 0,270 ---	--- 0,170 ---
ΤΙΜΗ ΧΑΜΗΛΗ	Ι Μ Ζ Α Η Β Ξ Γ Ω Π Ν Ρ Ε	Γ Ρ Ν Ζ Ι	Ω Δ Σ Π Τ Θ Φ Λ Ρ Μ Χ Γ Α	Ρ Π Υ Φ Σ	Μ Σ Ι Υ	Α Ω Β Ν Γ Ξ Π Η Ρ Ζ Μ Ι Ε	Σ Ρ Φ Γ Υ Λ Δ Τ	Ω Δ Σ Π Τ Θ Φ Λ Ρ Μ Χ Γ Α

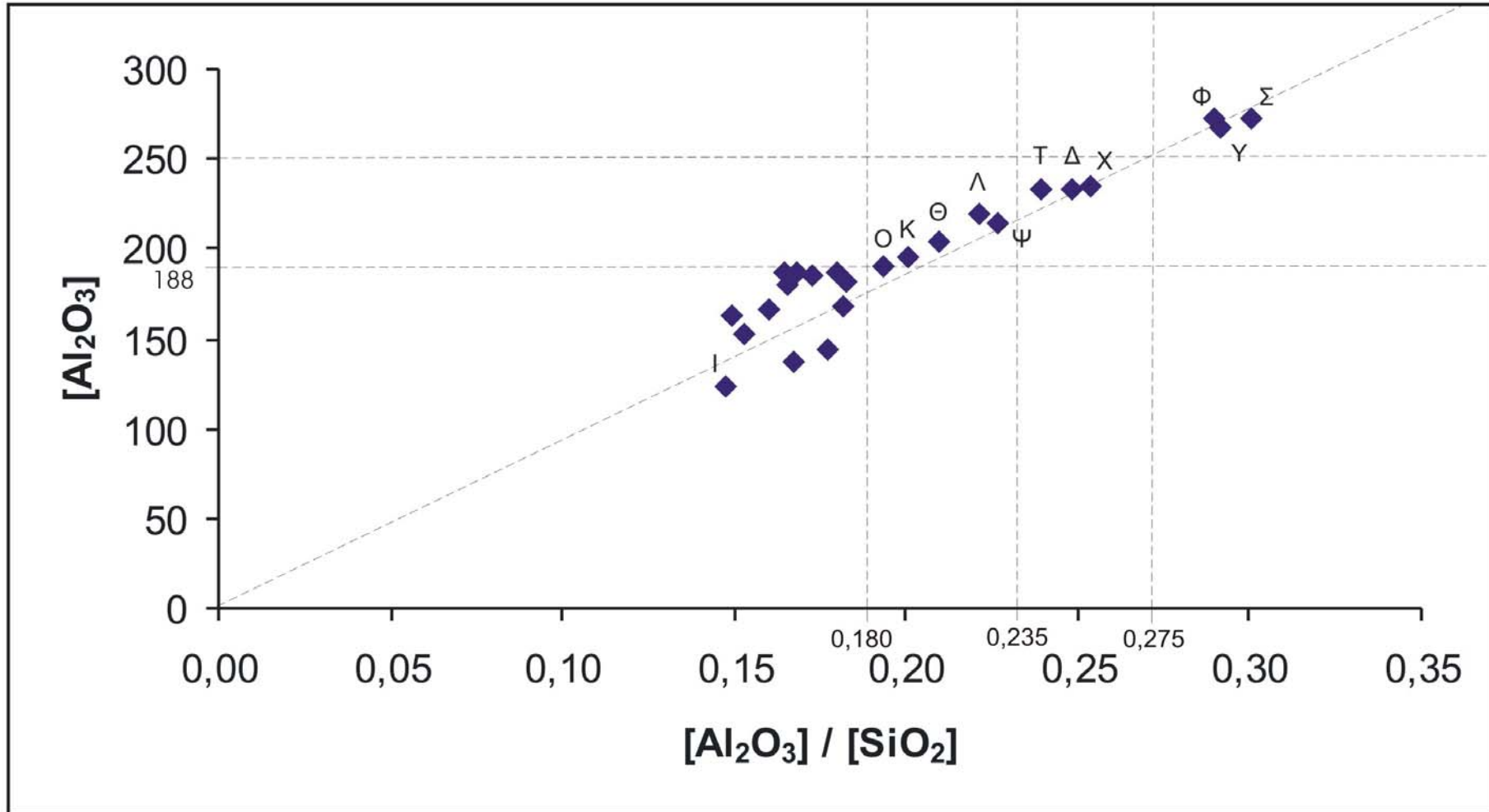
Πίνακας 5. Συγκεντρωτικός πίνακας χημικής ταξινόμησης των 24 δειγμάτων ως προς 18 χημικές παραμέτρους.

	[Alk]/[Al ₂ O ₃]	[MgO]/[Al ₂ O ₃]	[CaO]/[MgO]	[CaO]+[MgO]	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]	[FM]+[MgO]/[Al ₂ O ₃]	[FM]+[MgO]+[CaO]/[Al ₂ O ₃]
ΤΙΜΗ ΥΨΗΛΗ	N O	Ω Z E H ≡ I	N Y H Z	I H Z ≡ E	E Z H I	Ω Z E H ≡ I	E ≡ H Z I
	----- 0,285 -----	----- 0,555 -----	----- 1,000 -----	----- 200 -----	----- 2,000 -----	----- 1,000 -----	----- 1,330 -----
ΤΙΜΗ ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ	Z A K I Γ Ω H Θ Β E Δ Ψ ≡	M T N Ψ O K Γ Δ Λ X A B Θ	O E I	B Δ Ψ Γ K N Ω Y Θ X Λ A O T	Ψ K Y O B ≡ N Λ	N Ψ M T Γ Δ A X B Λ O Θ K	N Λ Ω Ψ M T Γ Δ A X B Y O Θ K
ΤΙΜΗ ΕΝΔΙΑΜ. ΠΡΟΣ ΧΑΜΗΛΗ	----- 0,200 ----- T X Λ Π P M		----- 0,700 ----- B Σ K Π P				
	----- 0,125 -----	----- 0,250 -----	----- 0,450 -----	----- 100 -----	----- 0,625 -----	----- 0,550 -----	----- 0,600 -----
ΤΙΜΗ ΧΑΜΗΛΗ	Φ Σ Y	Σ P Π Y Φ	≡ Δ Ψ X M T Φ Ω Γ A Λ Θ	M Φ Π P Σ	Ω T Φ Π Σ P X Γ Θ A Δ M	Π P Σ Y Φ	Π P Σ Φ

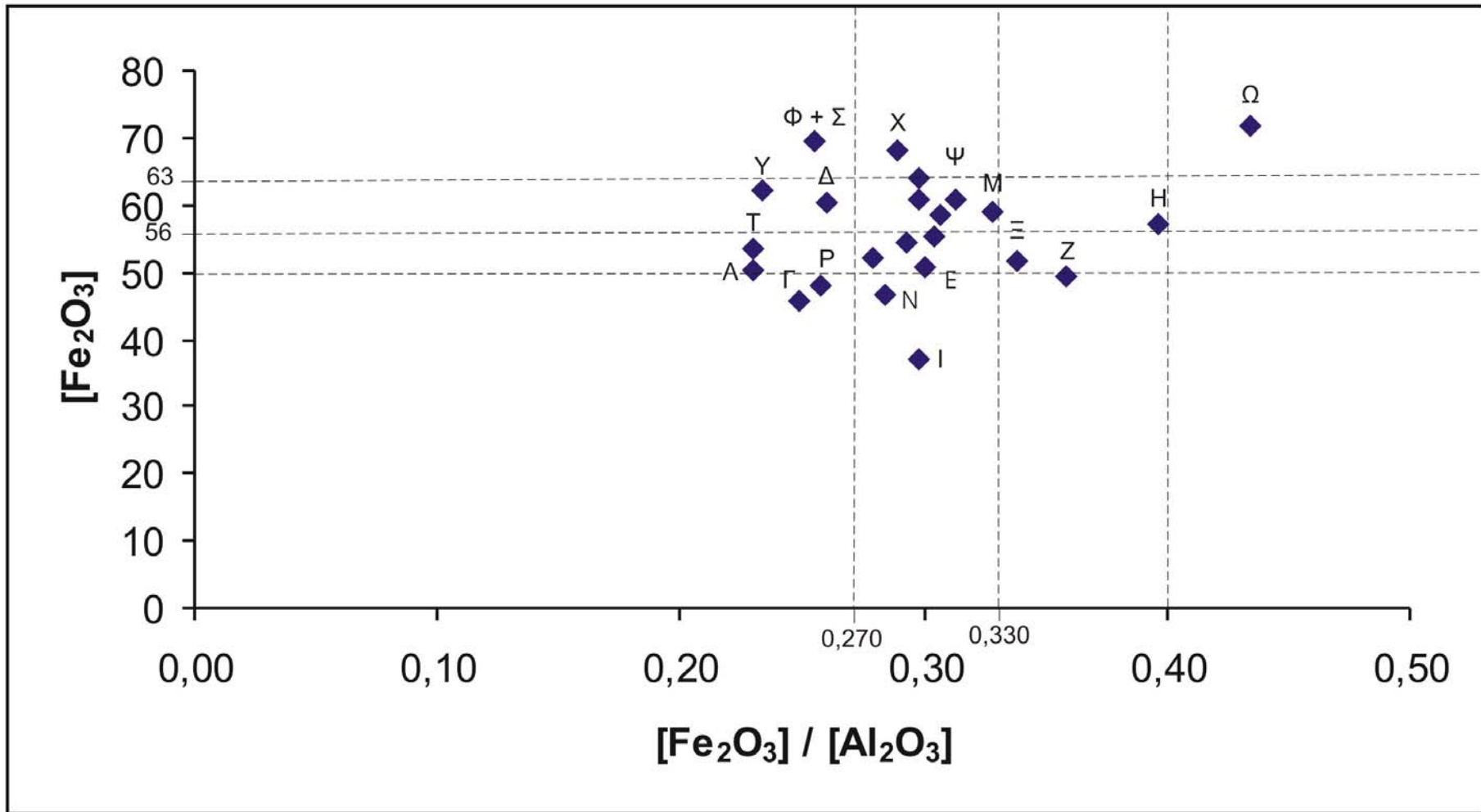
Πίνακας 6. Συγκεντρωτικός πίνακας χημικής ταξινόμησης των 24 δειγμάτων ως προς 18 χημικές παραμέτρους.

	[TiO ₂]	[TiO ₂] / [FM] + [MgO]	[SiO ₂]
ΤΙΜΗ ΥΨΗΛΗ	X Φ	X Φ	A N Γ M Π Ω Ρ Β Ο Θ Τ Λ Ξ
	----- 10,50 -----	----- 0,08 -----	
ΤΙΜΗ ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ	I A Ξ Δ Η Μ Ε Υ Ζ Σ Ω Π Ψ Λ Τ Β Ο Κ Γ Θ	K M B Y Λ Σ Α Π Δ Ρ	
	----- 6,00 -----	----- 0,06 -----	----- 975 -----
ΤΙΜΗ ΧΑΜΗΛΗ	N Ρ	Θ Τ Ο Ψ Γ Ω N	Δ Χ Κ Ψ Υ Φ Σ Ε Ι Ζ Η
		----- 0,04 -----	

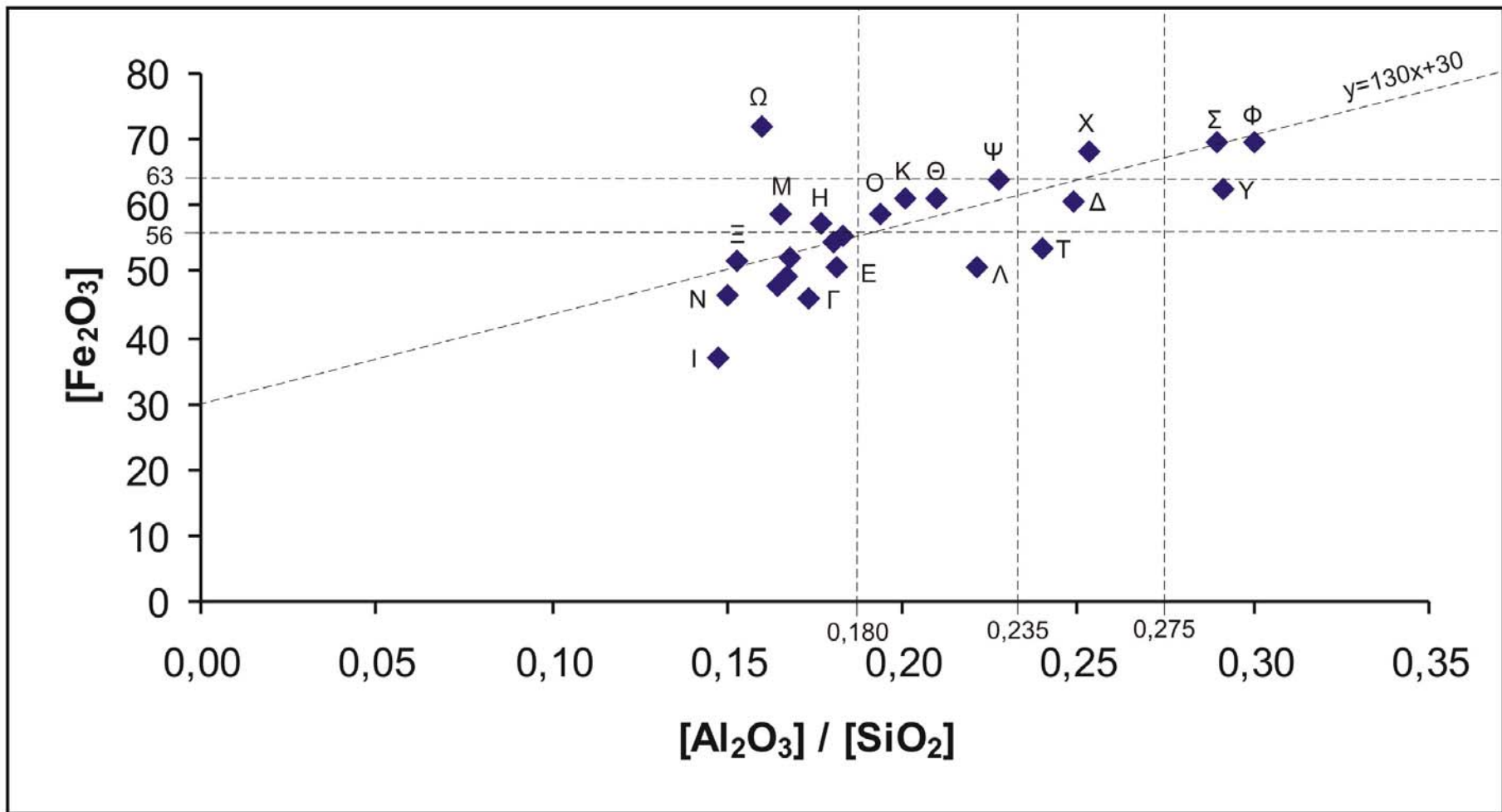
Πίνακας 7. Συγκεντρωτικός πίνακας χημικής ταξινόμησης των 24 δειγμάτων ως προς 18 χημικές παραμέτρους.



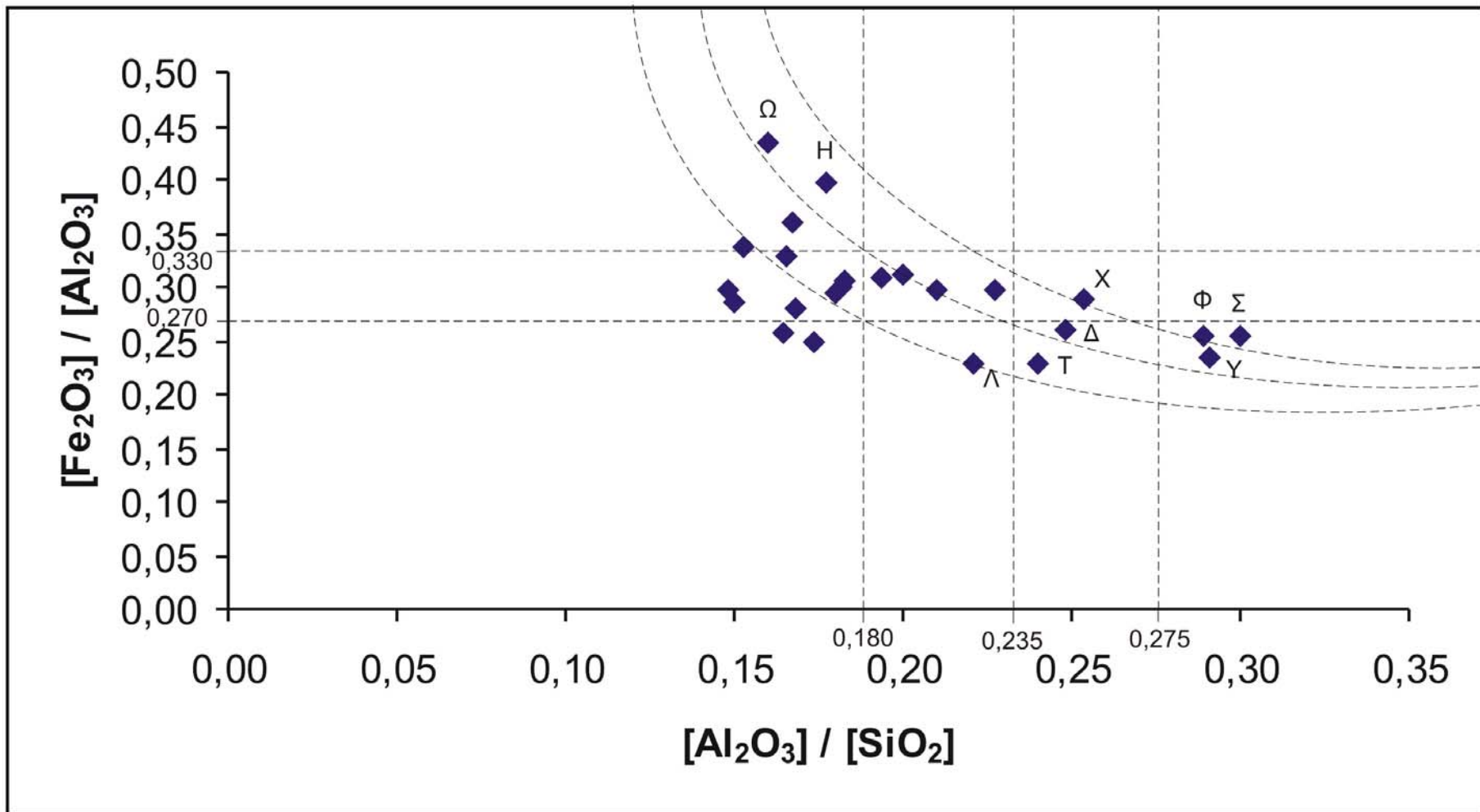
Σχήμα 1 . Διάγραμμα συσχέτισης $[Al_2O_3]$ και $[Al_2O_3] / [SiO_2]$.



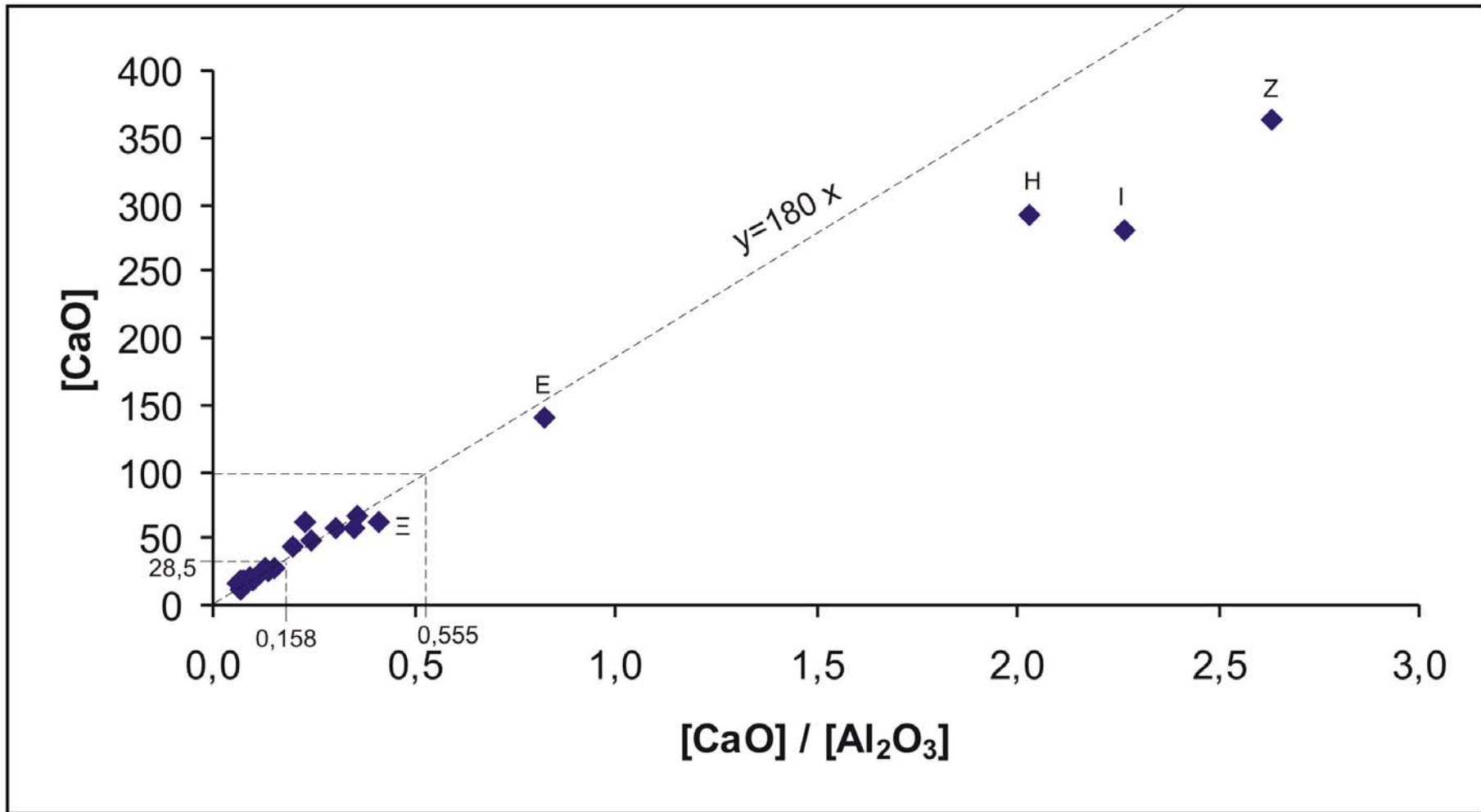
Σχήμα 2 . Διάγραμμα συσχέτισης $[Fe_2O_3]$ και $[Fe_2O_3] / [Al_2O_3]$.



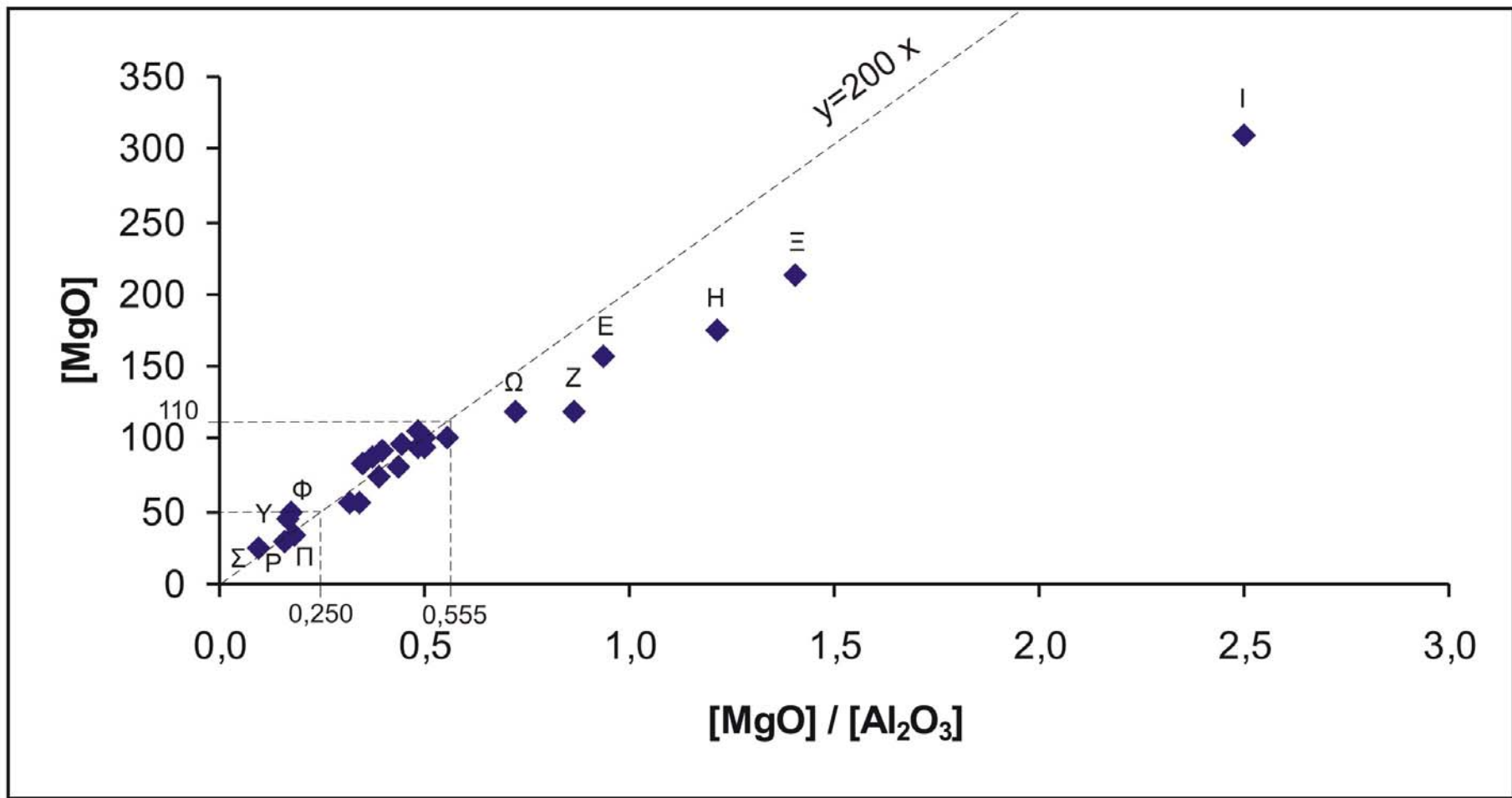
Σχήμα 3 . Διάγραμμα συσχέτισης $[Fe_2O_3]$ και $[Al_2O_3] / [SiO_2]$.



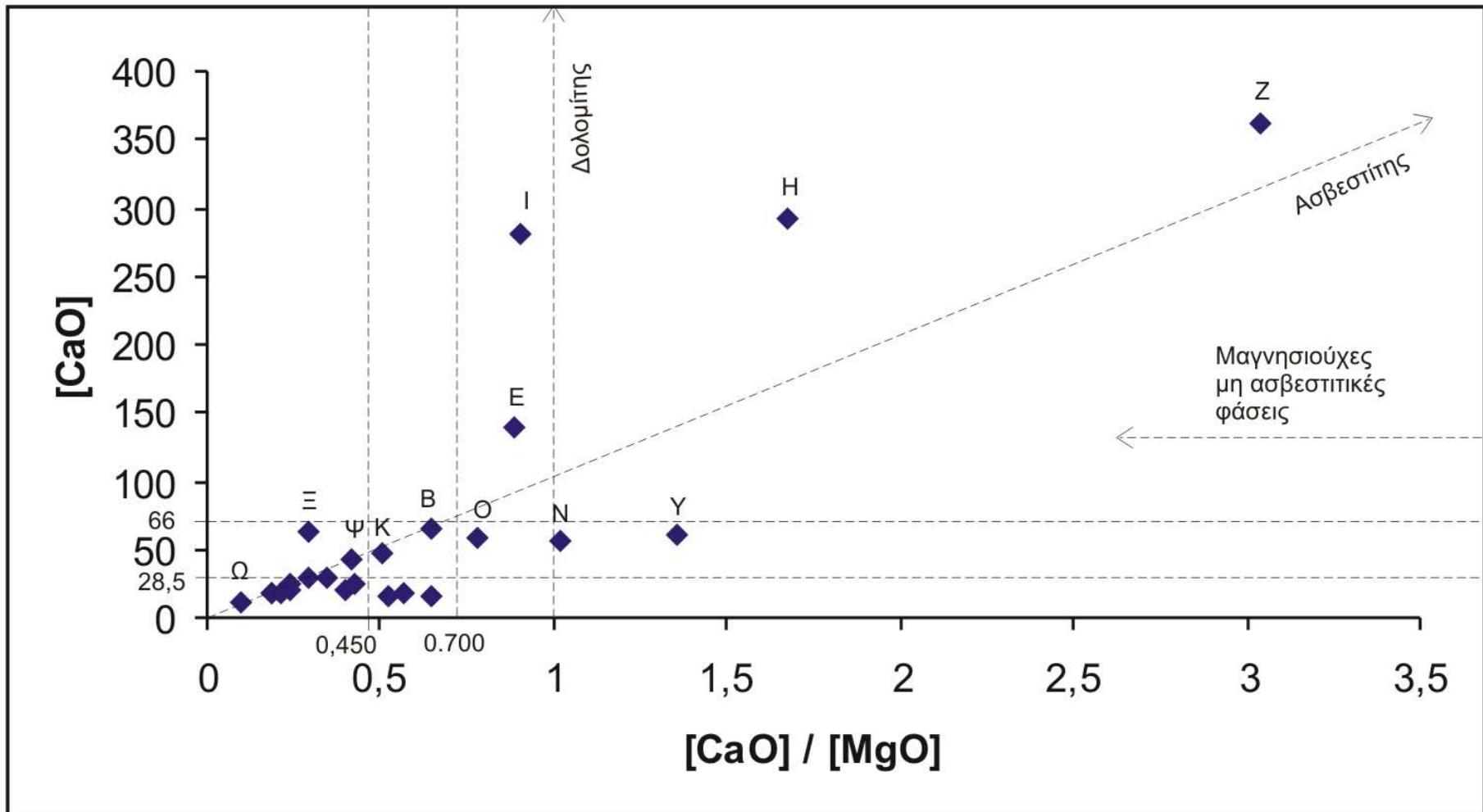
Σχήμα 4 . Διάγραμμα συσχέτισης $[Fe_2O_3] / [Al_2O_3]$ και $[Al_2O_3] / [SiO_2]$.



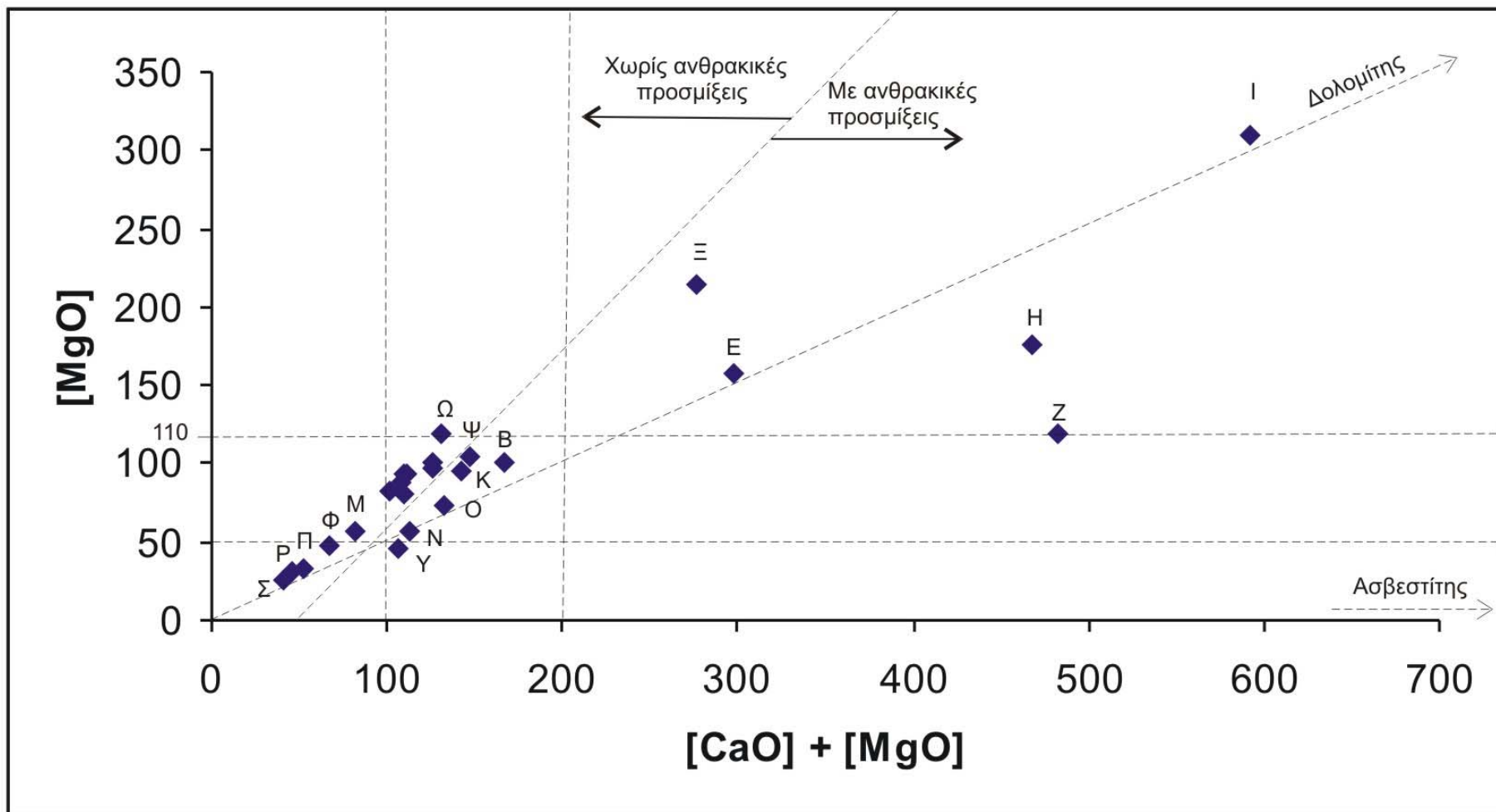
Σχήμα 5. Διάγραμμα συσχέτισης [CaO] και [CaO] / [Al₂O₃].



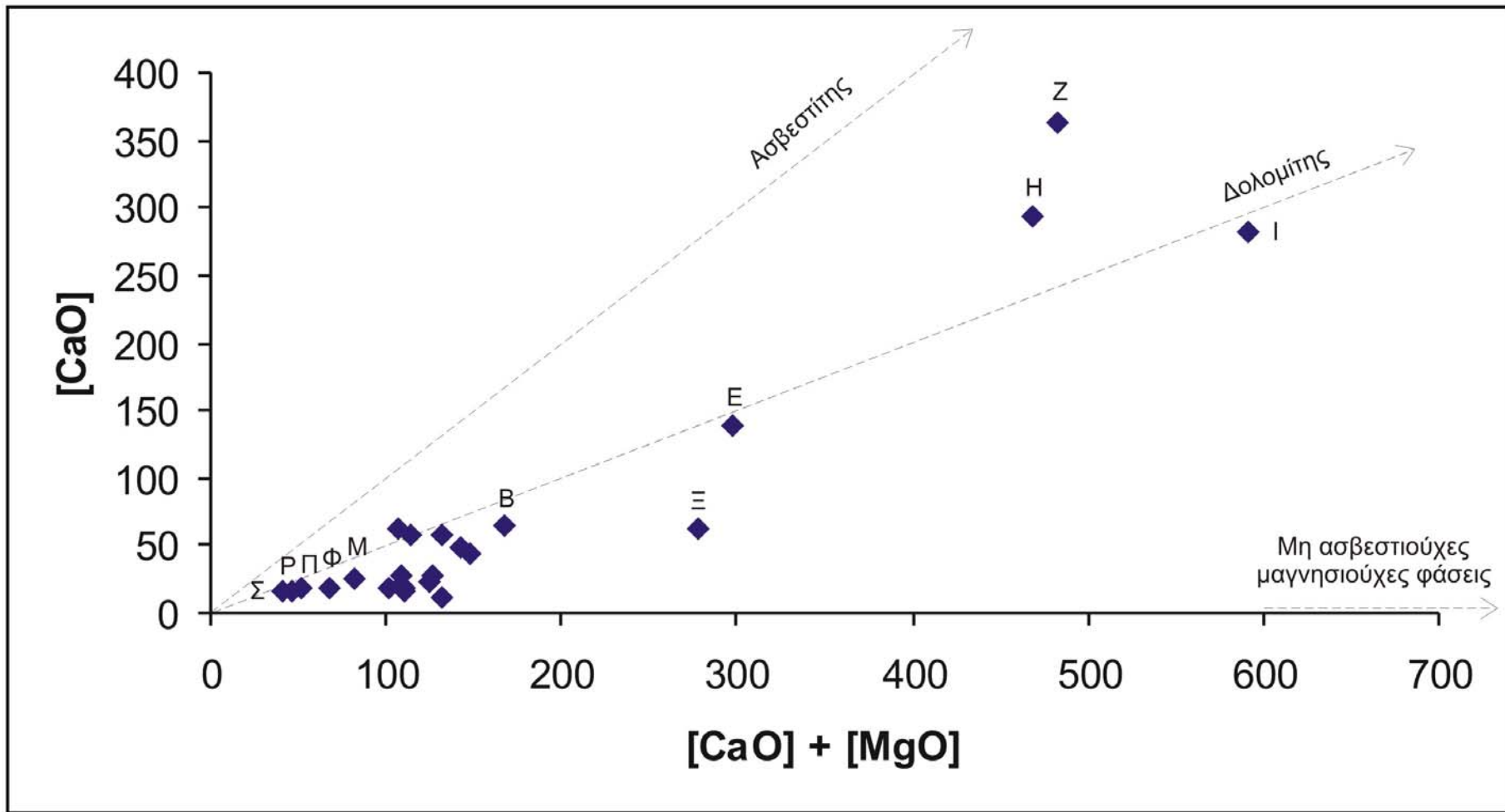
Σχήμα 6 . Διάγραμμα συσχέτισης [MgO] και [MgO] / [Al₂O₃].



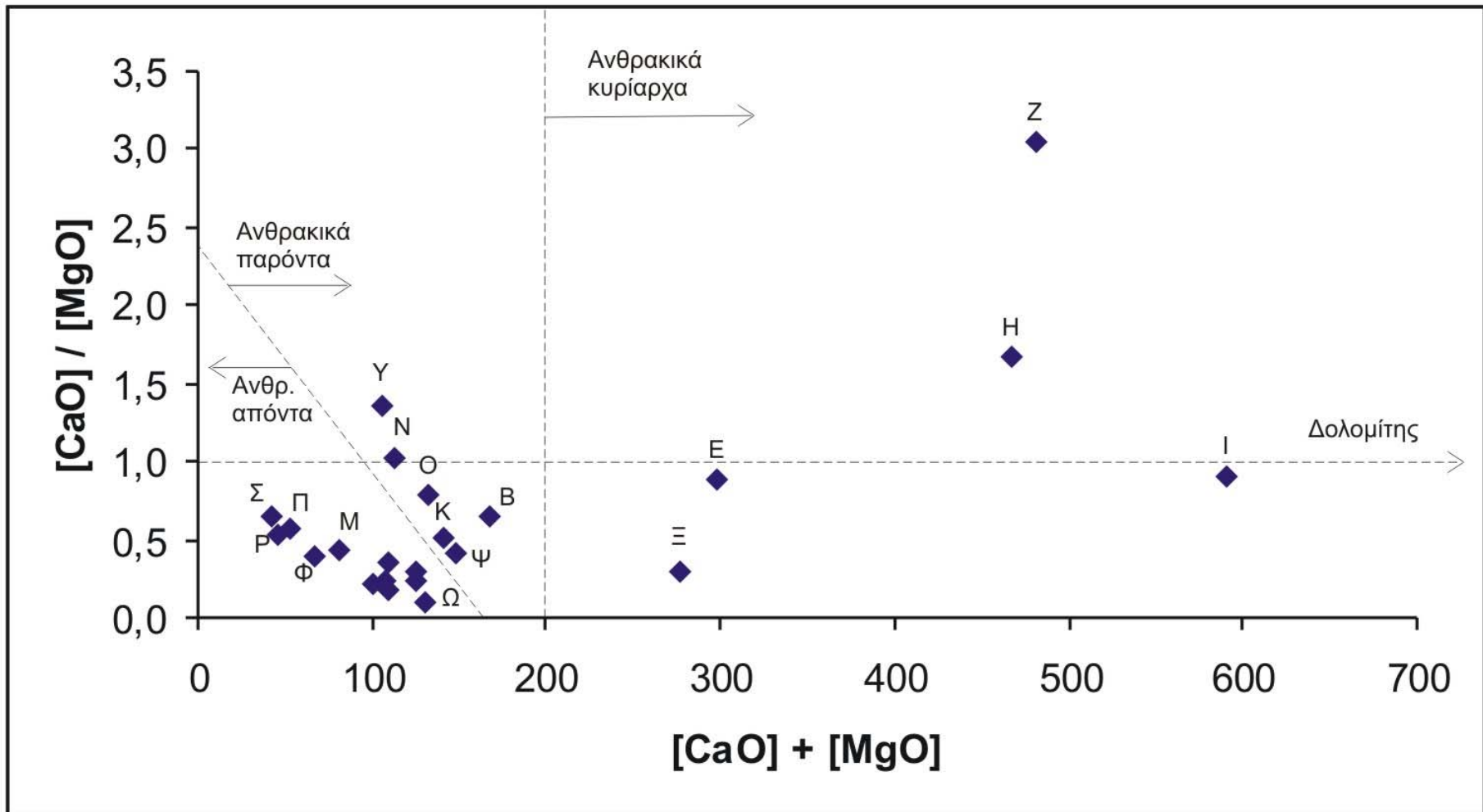
Σχήμα 7. Διάγραμμα συσχέτισης $[CaO]$ και $[CaO] / [MgO]$.



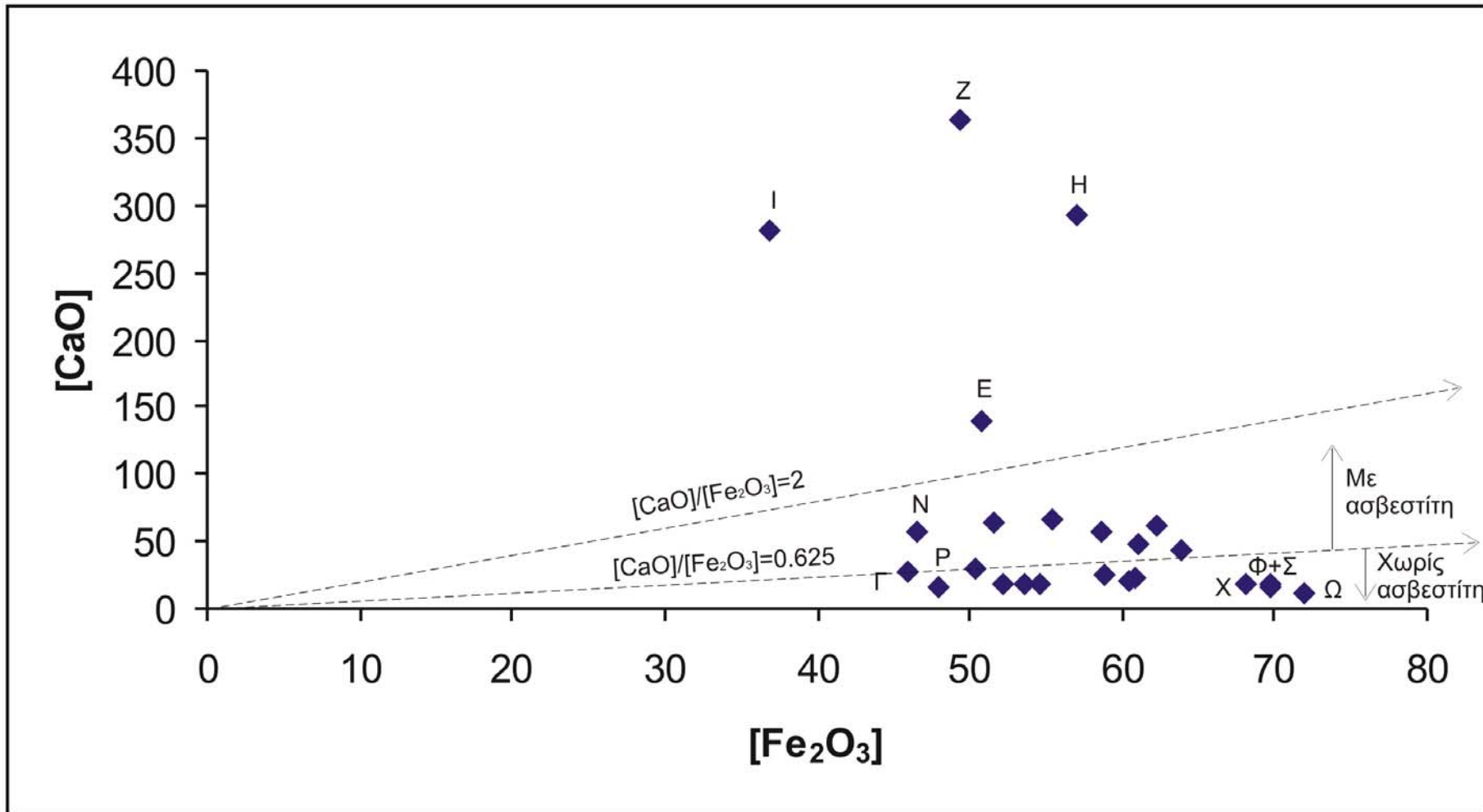
Σχήμα 8 . Διάγραμμα συσχέτισης $[MgO]$ και $[CaO] + [MgO]$.



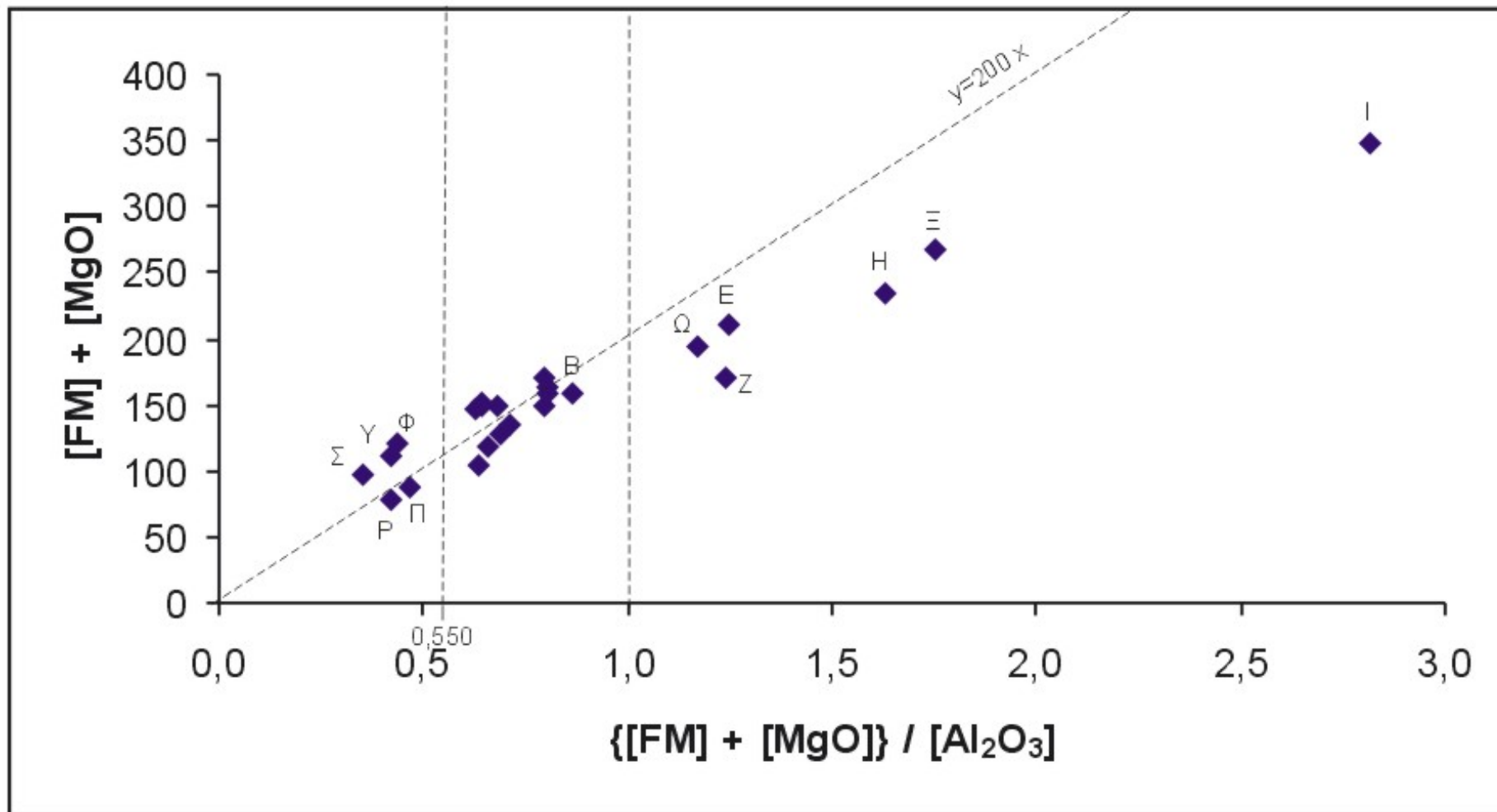
Σχήμα 9 . Διάγραμμα συσχέτισης $[CaO]$ και $[CaO] + [MgO]$.



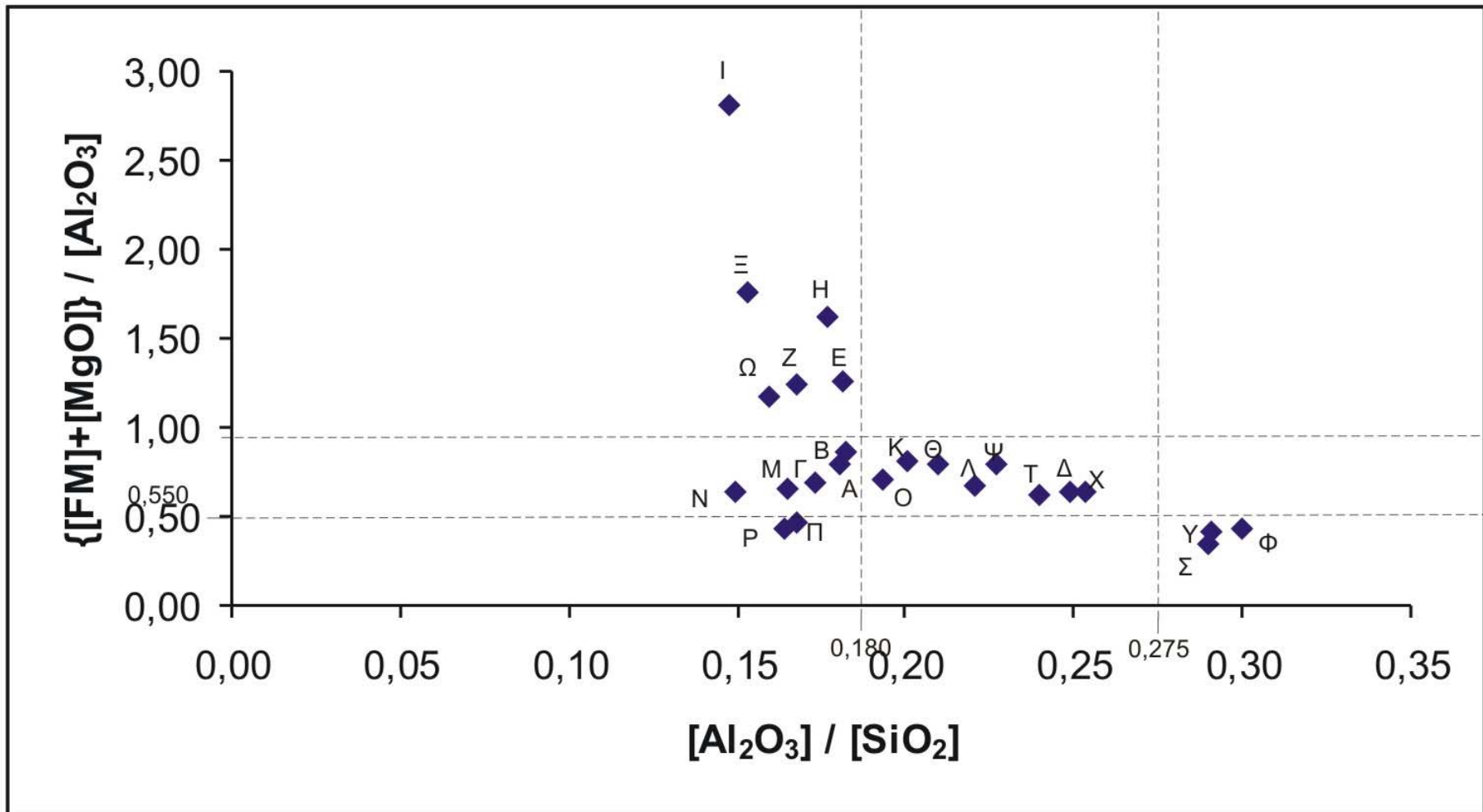
Σχήμα 10 . Διάγραμμα συσχέτισης $[CaO] / [MgO]$ και $[CaO] + [MgO]$.



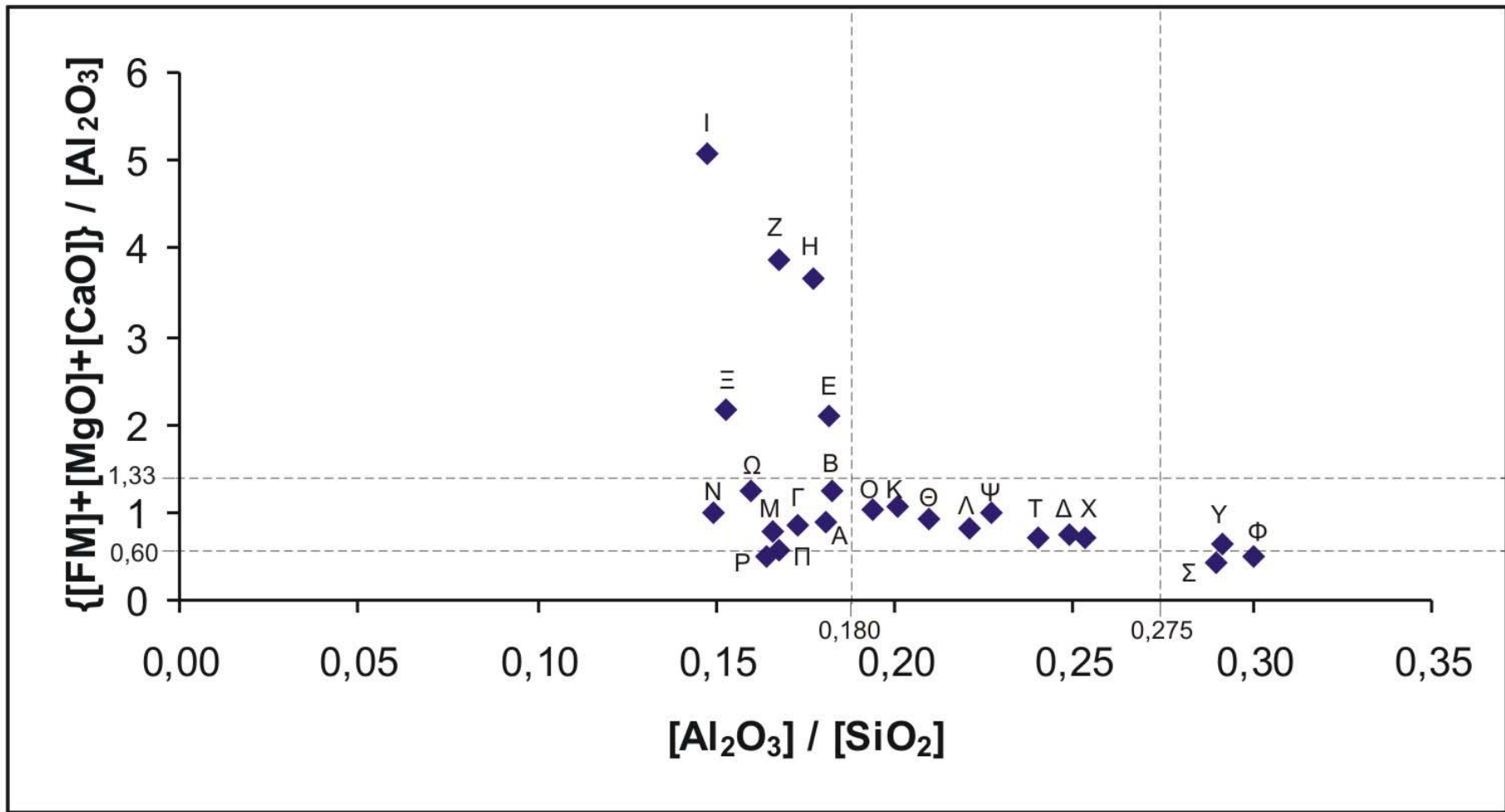
Σχήμα 11. Διάγραμμα συσχέτισης [CaO] και [Fe₂O₃].



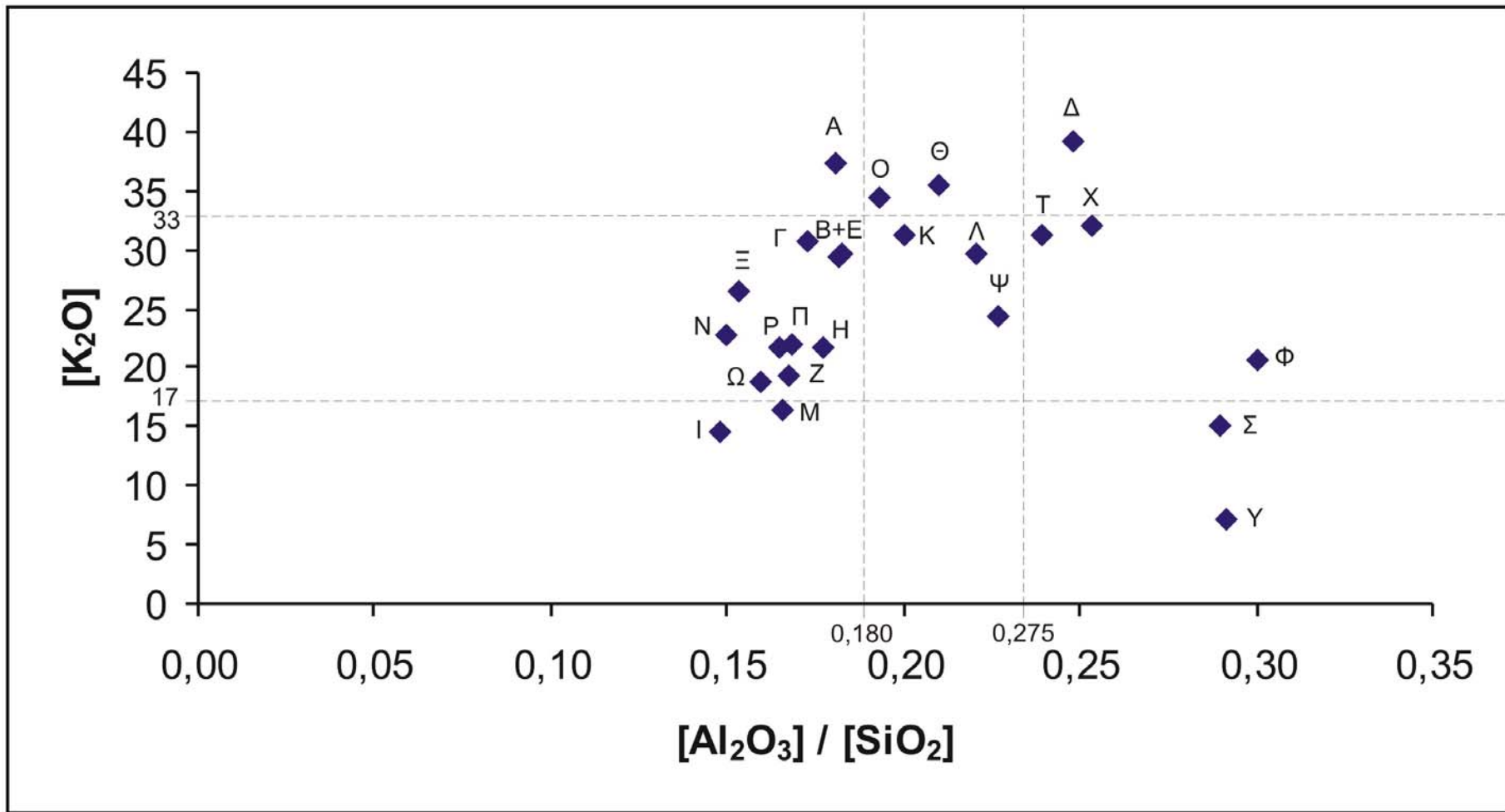
Σχήμα 12 . Διάγραμμα συσχέτισης $[FM] + [MgO]$ και $\{[FM] + [MgO]\} / [Al_2O_3]$.



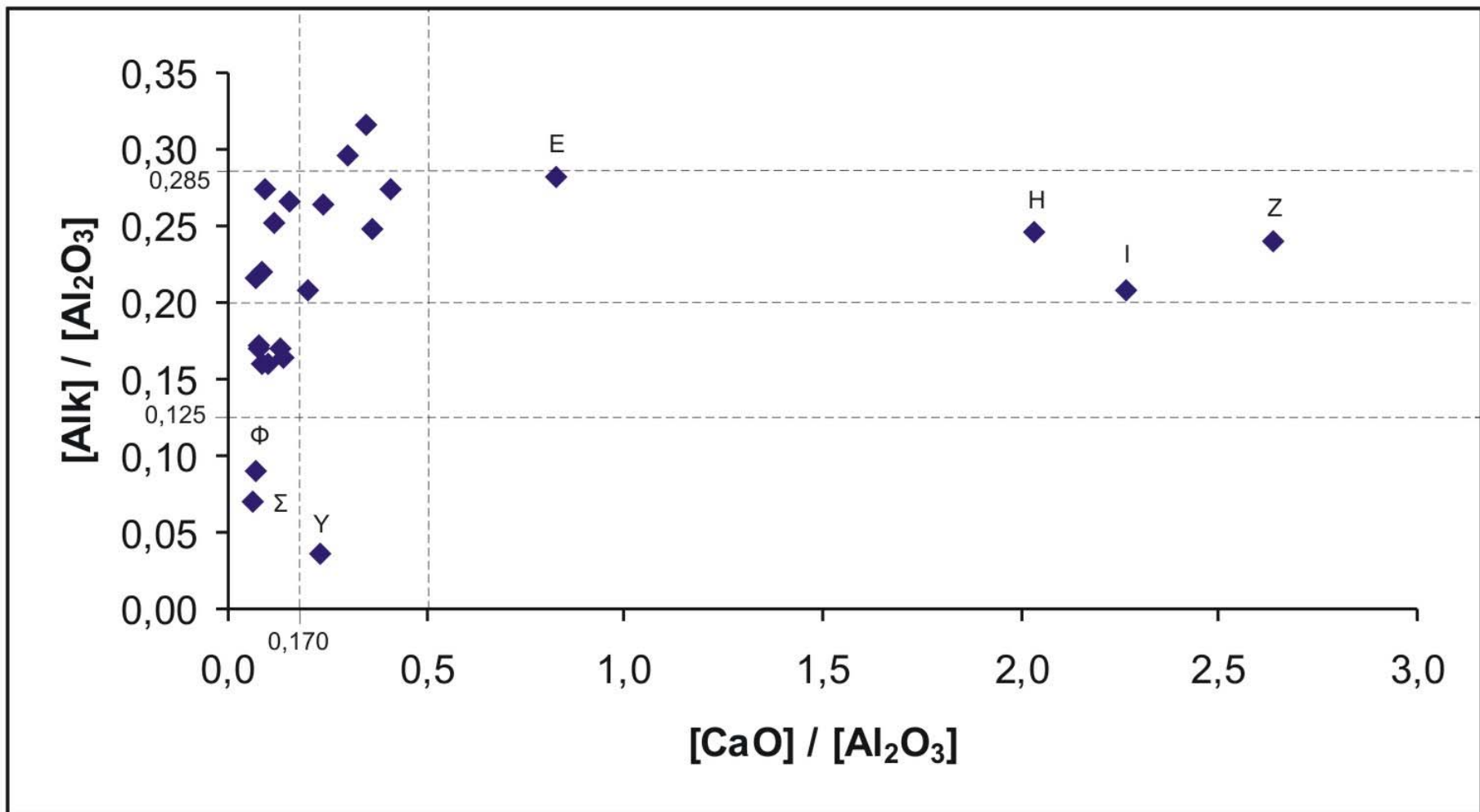
Σχήμα 13 . Διάγραμμα συσχέτισης $\{[FM] + [MgO]\} / [Al_2O_3]$ και $[Al_2O_3] / [SiO_2]$.



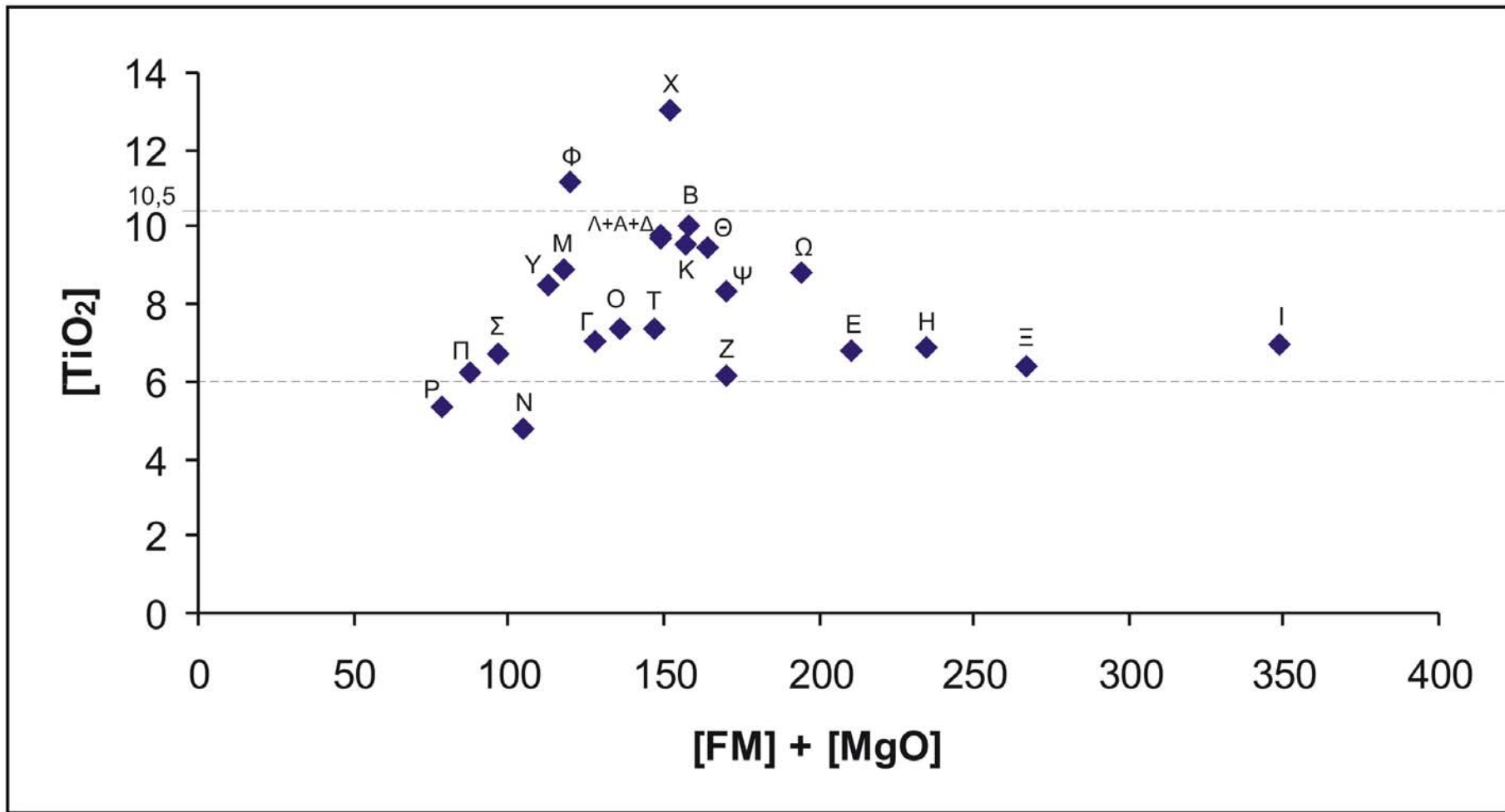
Σχήμα 14 . Διάγραμμα συσχέτισης $\{[FM] + [MgO] + [CaO]\} / [Al_2O_3]$ και $[Al_2O_3] / [SiO_2]$.



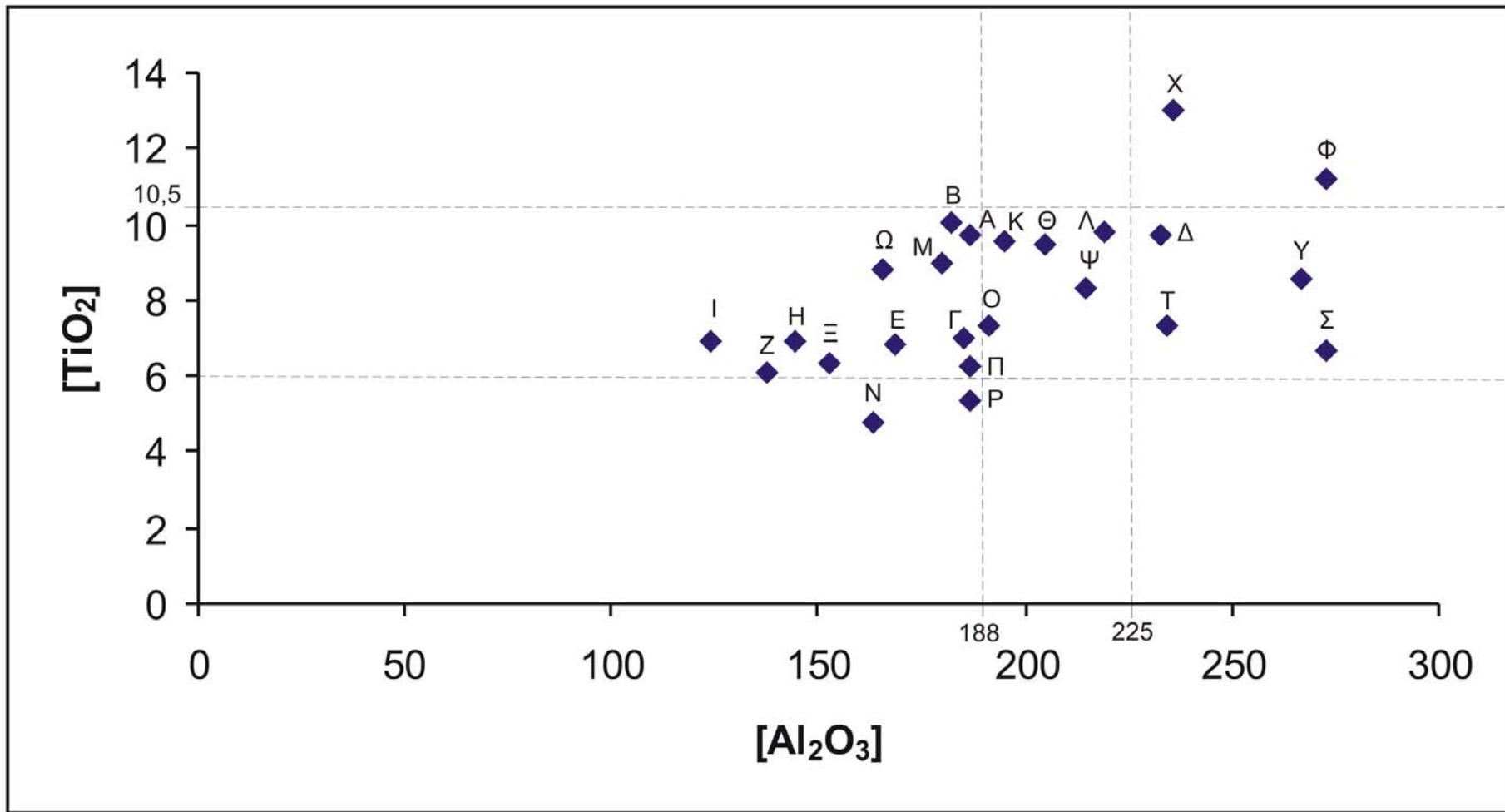
Σχήμα 15 . Διάγραμμα συσχέτισης [K₂O] και [Al₂O₃] / [SiO₂].



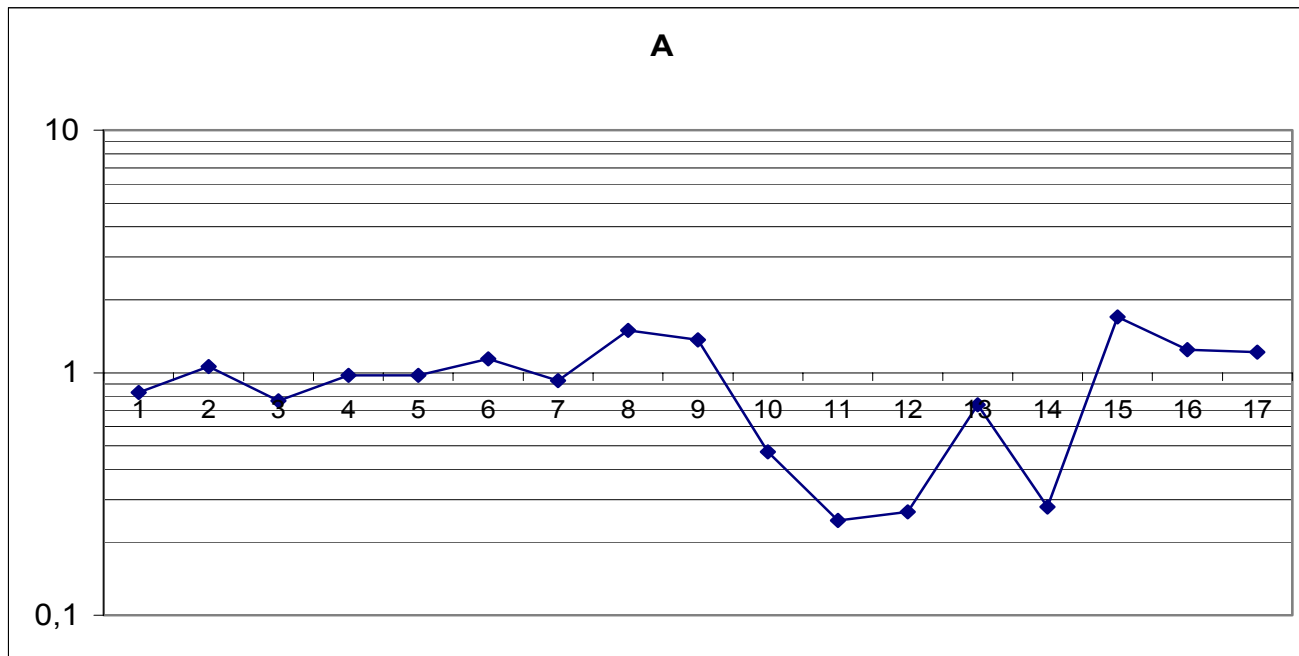
Σχήμα 16 . Διάγραμμα συσχέτισης $[Alk] / [Al_2O_3]$ και $[CaO] / [Al_2O_3]$.



Σχήμα 17 . Διάγραμμα συσχέτισης [TiO₂] και [FM] + [MgO].

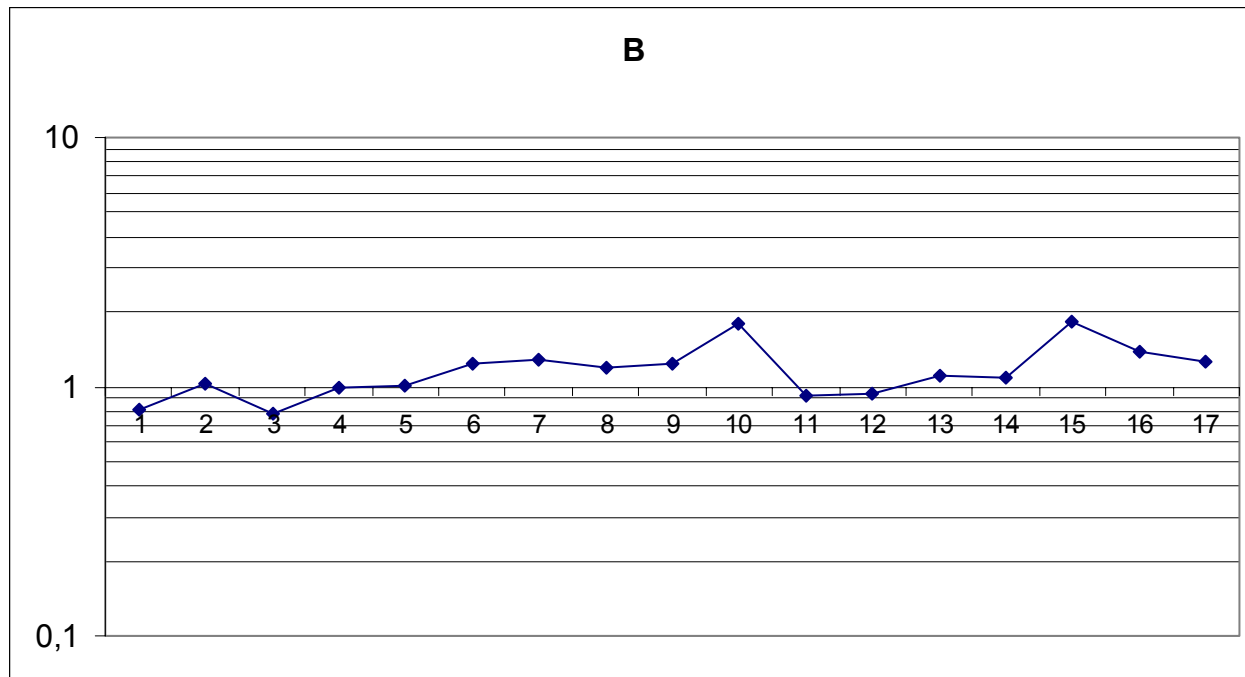


Σχήμα 18 . Διάγραμμα συσχέτισης [TiO₂] και [Al₂O₃].



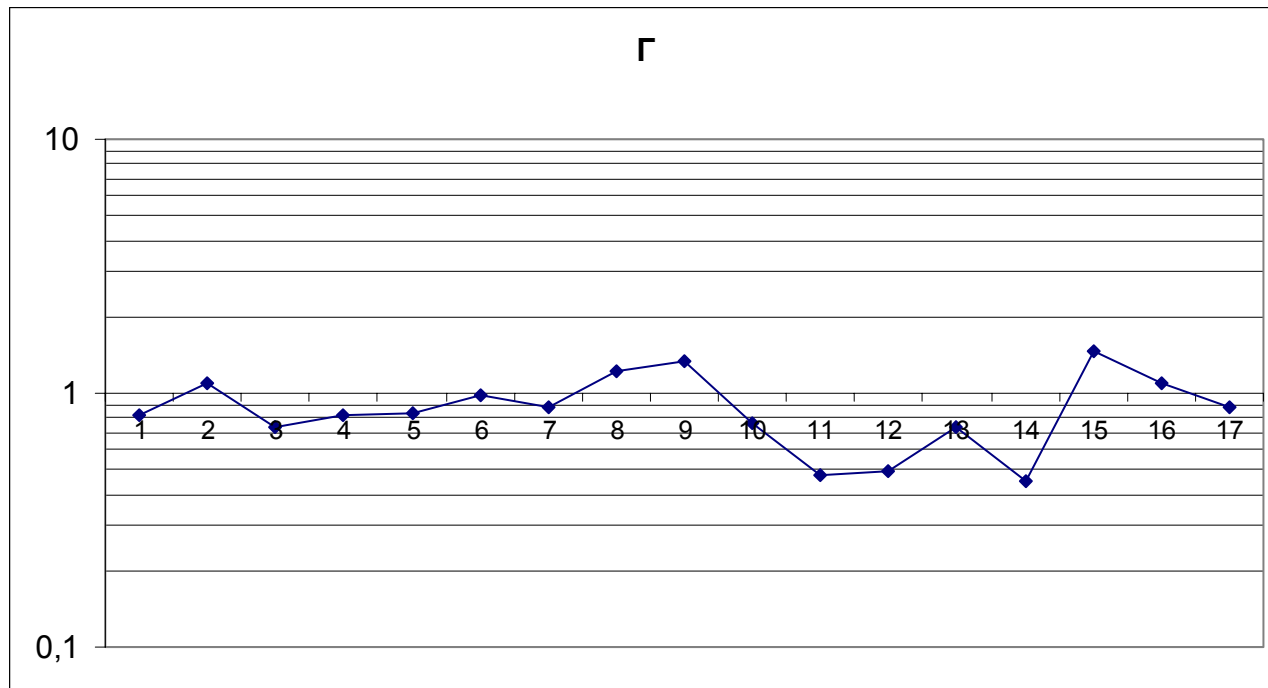
1	[Al ₂ O ₃]
2	[SiO ₂]'
3	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]
4	[Fe ₂ O ₃]
5	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]
6	{[FM]+[MgO]}/[Al ₂ O ₃]
7	{[FM]+[MgO]+[CaO]}/[Al ₂ O ₃]
8	[K ₂ O]
9	[Alk]/[Al ₂ O ₃]
10	[CaO]
11	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]
12	[CaO]/[MgO]
13	[CaO]+[MgO]
14	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
15	[MgO]
16	[MgO]/[Al ₂ O ₃]
17	[TiO ₂]'

Σχήμα 19 . Χημογράφημα δείγματος A.



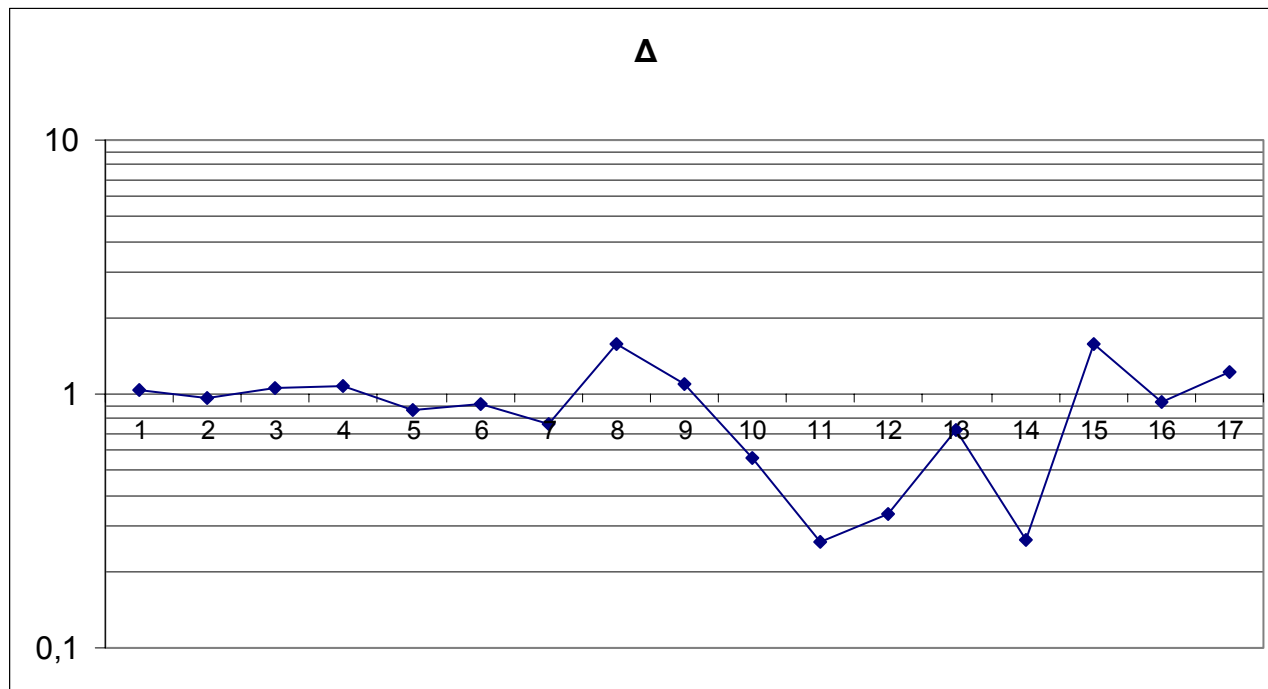
1	[Al ₂ O ₃]
2	[SiO ₂]'
3	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]
4	[Fe ₂ O ₃]
5	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]
6	{[FM]+[MgO]}/[Al ₂ O ₃]
7	{[FM]+[MgO]+[CaO]}/[Al ₂ O ₃]
8	[K ₂ O]
9	[Alk]/[Al ₂ O ₃]
10	[CaO]
11	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]
12	[CaO]/[MgO]
13	[CaO]+[MgO]
14	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
15	[MgO]
16	[MgO]/[Al ₂ O ₃]
17	[TiO ₂]'

Σχήμα 20 . Χημογράφημα δείγματος B.



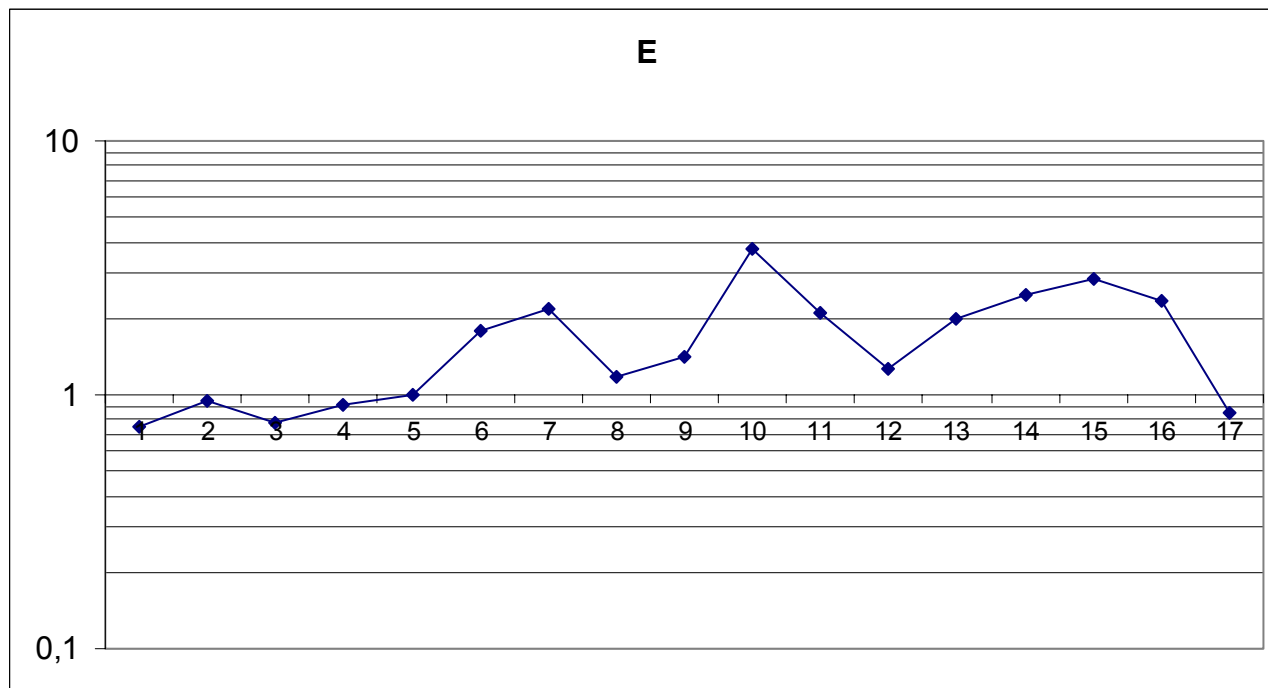
1	[Al ₂ O ₃]
2	[SiO ₂]'
3	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]
4	[Fe ₂ O ₃]
5	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]
6	{[FM]+[MgO]}/[Al ₂ O ₃]
7	{[FM]+[MgO]+[CaO]}/[Al ₂ O ₃]
8	[K ₂ O]
9	[Alk]/[Al ₂ O ₃]
10	[CaO]
11	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]
12	[CaO]/[MgO]
13	[CaO]+[MgO]
14	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
15	[MgO]
16	[MgO]/[Al ₂ O ₃]
17	[TiO ₂]'

Σχήμα 21 . Χημογράφημα δείγματος Γ.



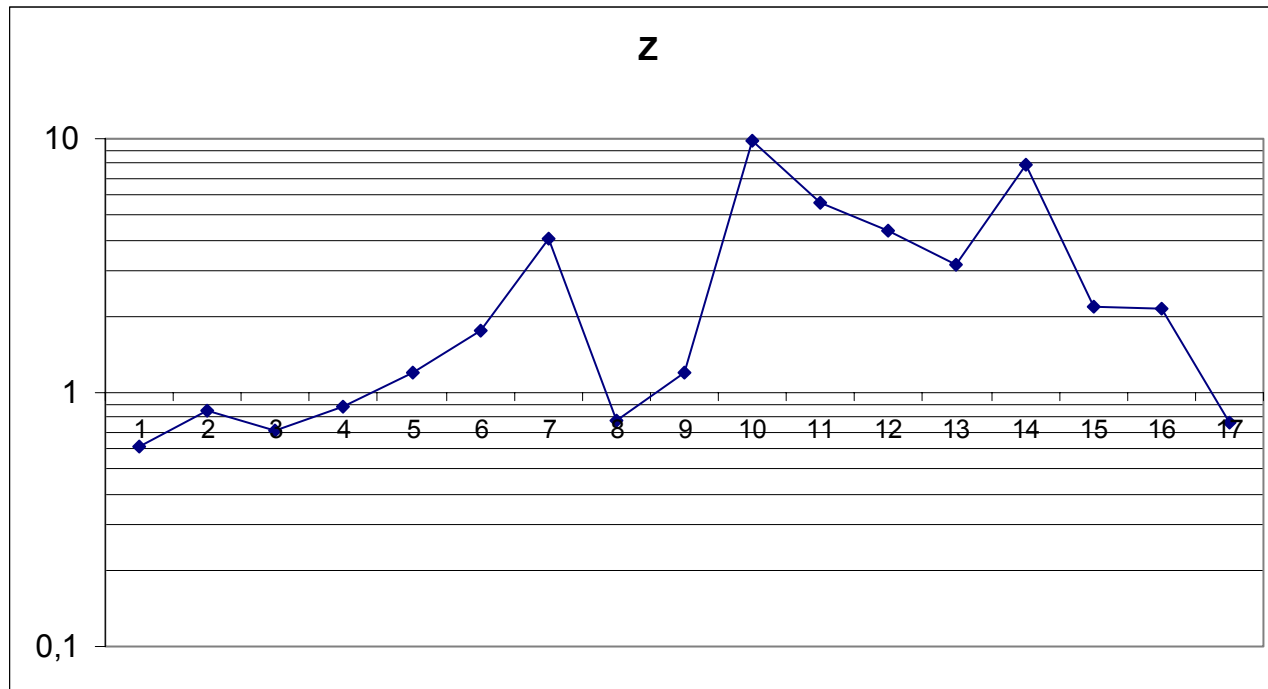
1	[Al ₂ O ₃]
2	[SiO ₂] [']
3	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]
4	[Fe ₂ O ₃]
5	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]
6	{[FM]+[MgO]}/[Al ₂ O ₃]
7	{[FM]+[MgO]+[CaO]}/[Al ₂ O ₃]
8	[K ₂ O]
9	[Alk]/[Al ₂ O ₃]
10	[CaO]
11	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]
12	[CaO]/[MgO]
13	[CaO]+[MgO]
14	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
15	[MgO]
16	[MgO]/[Al ₂ O ₃]
17	[TiO ₂] [']

Σχήμα 22 . Χημογράφημα δείγματος Δ.



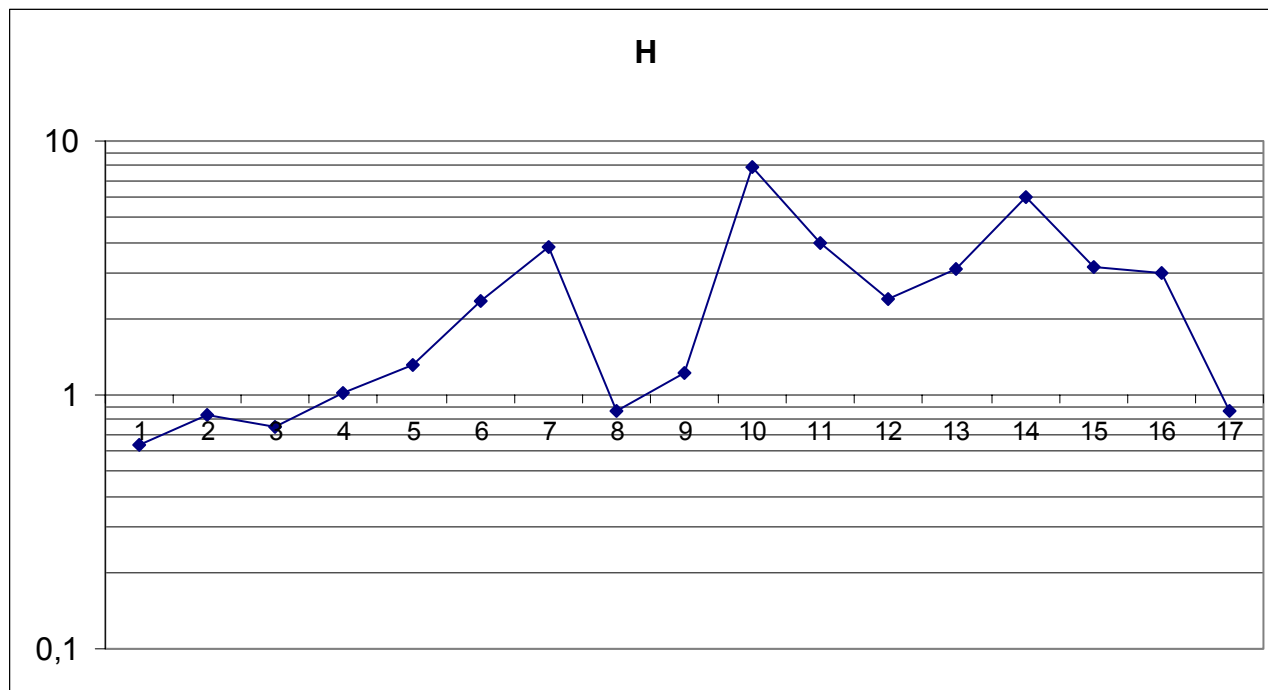
1	[Al ₂ O ₃]
2	[SiO ₂]'
3	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]
4	[Fe ₂ O ₃]
5	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]
6	{[FM]+[MgO]}/[Al ₂ O ₃]
7	{[FM]+[MgO]+[CaO]}/[Al ₂ O ₃]
8	[K ₂ O]
9	[Alk]/[Al ₂ O ₃]
10	[CaO]
11	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]
12	[CaO]/[MgO]
13	[CaO]+[MgO]
14	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
15	[MgO]
16	[MgO]/[Al ₂ O ₃]
17	[TiO ₂]'

Σχήμα 23 . Χημογράφημα δείγματος E.



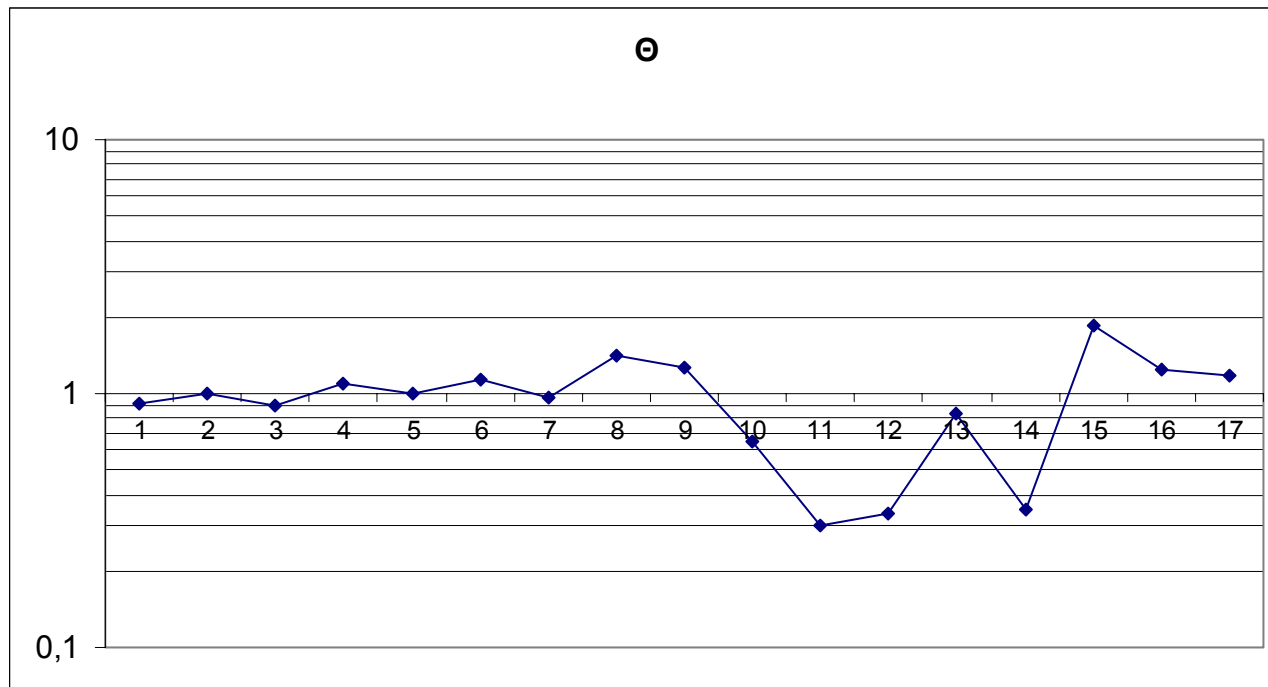
1	[Al ₂ O ₃]
2	[SiO ₂ ']
3	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]
4	[Fe ₂ O ₃]
5	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]
6	{[FM]+[MgO]}/[Al ₂ O ₃]
7	{[FM]+[MgO]+[CaO]}/[Al ₂ O ₃]
8	[K ₂ O]
9	[Alk]/[Al ₂ O ₃]
10	[CaO]
11	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]
12	[CaO]/[MgO]
13	[CaO]+[MgO]
14	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
15	[MgO]
16	[MgO]/[Al ₂ O ₃]
17	[TiO ₂ ']

Σχήμα 24 . Χημογράφημα δείγματος Z.



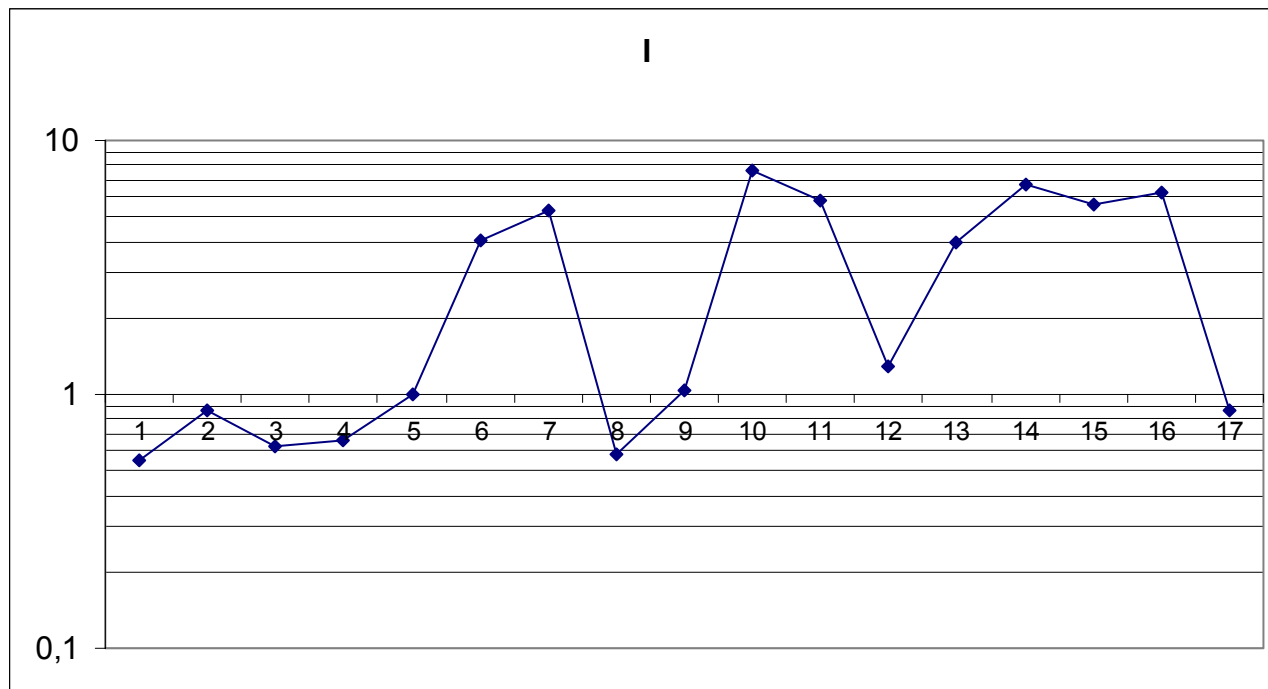
1	[Al ₂ O ₃]
2	[SiO ₂]'
3	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]
4	[Fe ₂ O ₃]
5	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]
6	{[FM]+[MgO]}/[Al ₂ O ₃]
7	{[FM]+[MgO]+[CaO]}/[Al ₂ O ₃]
8	[K ₂ O]
9	[Alk]/[Al ₂ O ₃]
10	[CaO]
11	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]
12	[CaO]/[MgO]
13	[CaO]+[MgO]
14	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
15	[MgO]
16	[MgO]/[Al ₂ O ₃]
17	[TiO ₂]'

Σχήμα 25 . Χημογράφημα δείγματος H.



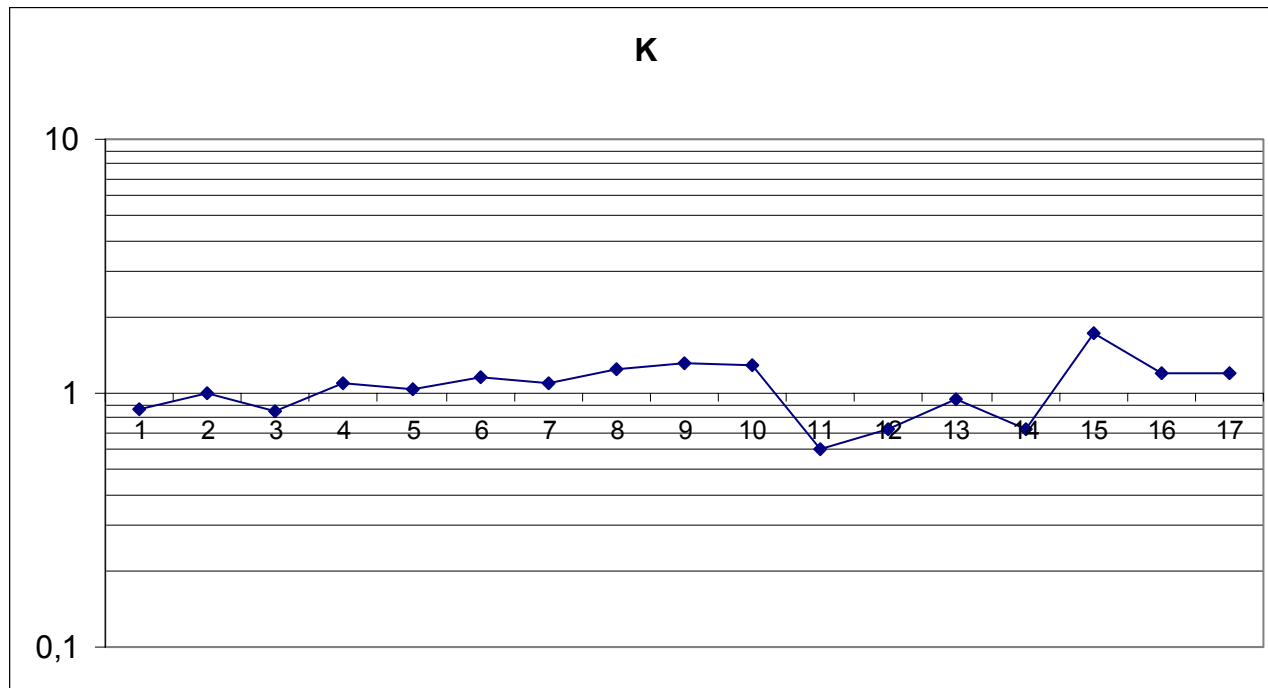
1	[Al ₂ O ₃]
2	[SiO ₂]'
3	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]
4	[Fe ₂ O ₃]
5	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]
6	{[FM]+[MgO]}/[Al ₂ O ₃]
7	{[FM]+[MgO]+[CaO]}/[Al ₂ O ₃]
8	[K ₂ O]
9	[Alk]/[Al ₂ O ₃]
10	[CaO]
11	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]
12	[CaO]/[MgO]
13	[CaO]+[MgO]
14	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
15	[MgO]
16	[MgO]/[Al ₂ O ₃]
17	[TiO ₂]'

Σχήμα 26 . Χημογράφημα δείγματος Θ.



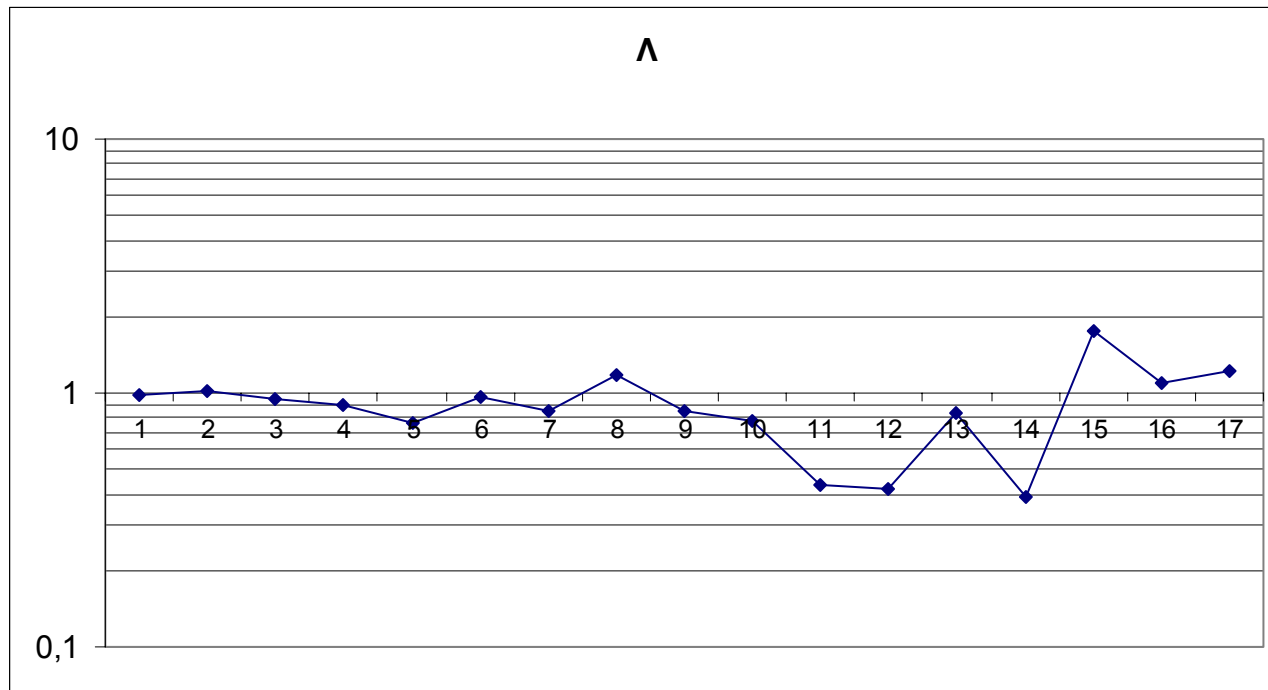
1	[Al ₂ O ₃]
2	[SiO ₂]'
3	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]
4	[Fe ₂ O ₃]
5	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]
6	{[FM]+[MgO]}/[Al ₂ O ₃]
7	{[FM]+[MgO]+[CaO]}/[Al ₂ O ₃]
8	[K ₂ O]
9	[Alk]/[Al ₂ O ₃]
10	[CaO]
11	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]
12	[CaO]/[MgO]
13	[CaO]+[MgO]
14	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
15	[MgO]
16	[MgO]/[Al ₂ O ₃]
17	[TiO ₂]'

Σχήμα 27 . Χημογράφημα δείγματος I.



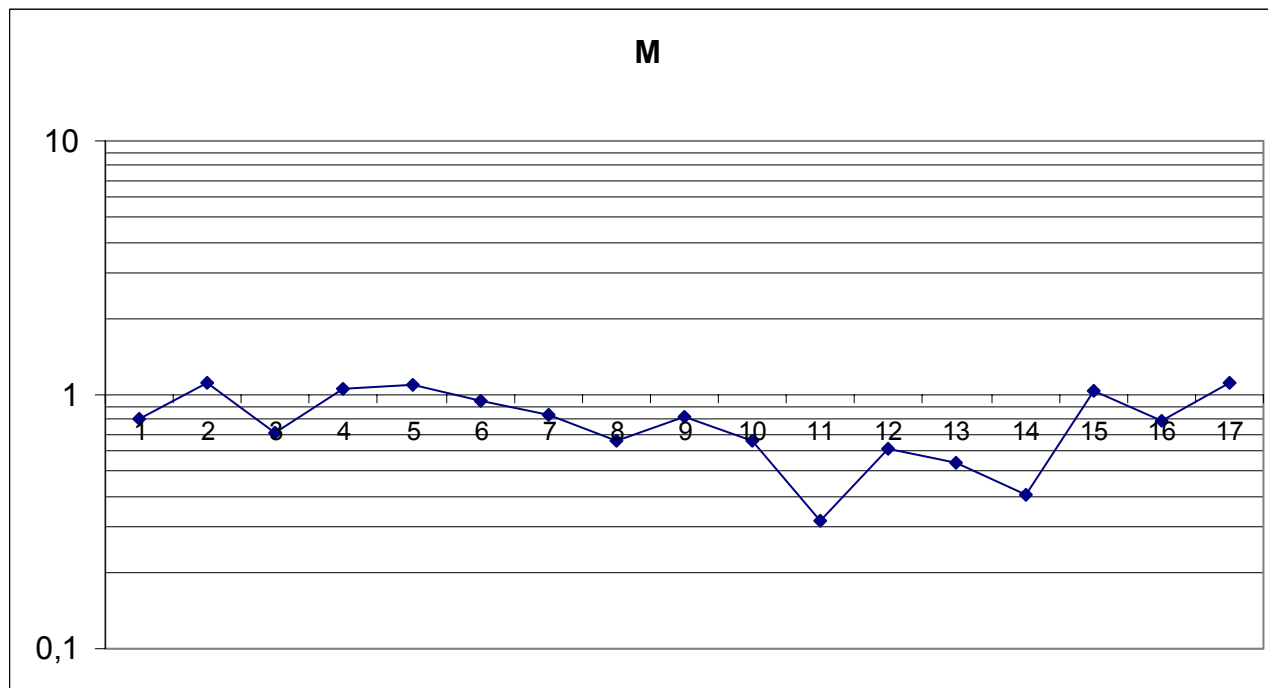
1	[Al ₂ O ₃]
2	[SiO ₂]'
3	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]
4	[Fe ₂ O ₃]
5	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]
6	{[FM]+[MgO]}/[Al ₂ O ₃]
7	{[FM]+[MgO]+[CaO]}/[Al ₂ O ₃]
8	[K ₂ O]
9	[Alk]/[Al ₂ O ₃]
10	[CaO]
11	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]
12	[CaO]/[MgO]
13	[CaO]+[MgO]
14	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
15	[MgO]
16	[MgO]/[Al ₂ O ₃]
17	[TiO ₂]'

Σχήμα 28 . Χημογράφημα δείγματος K.



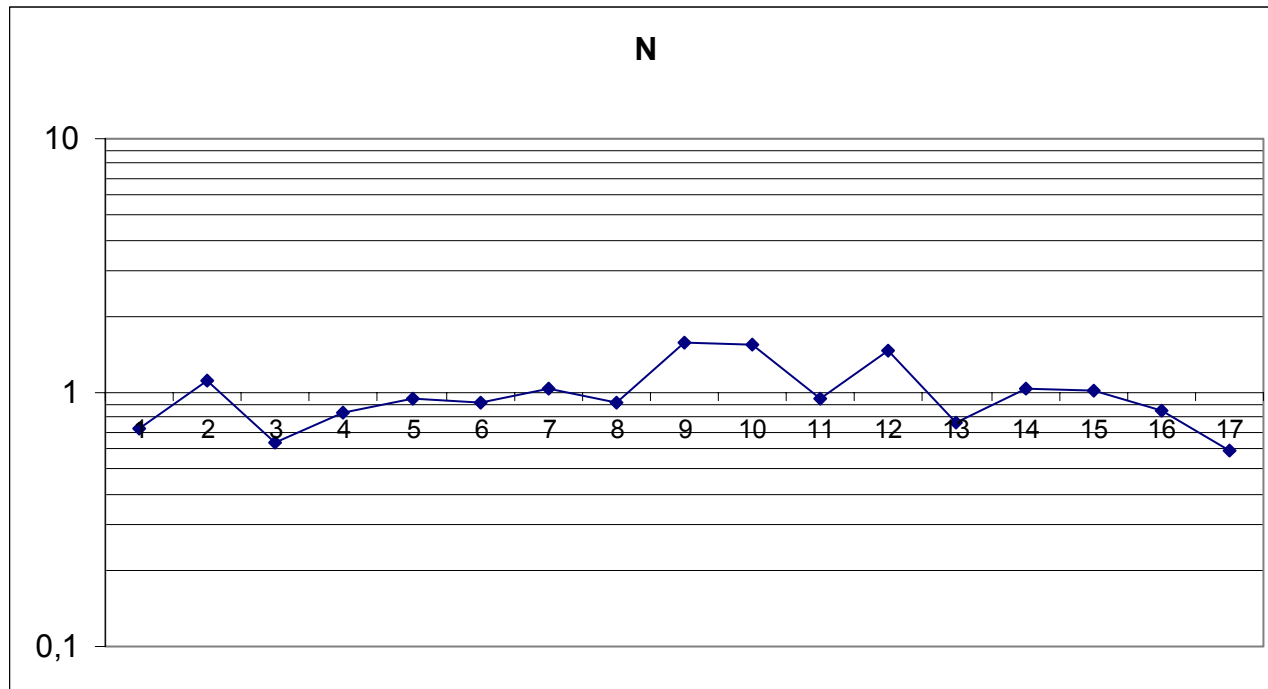
1	[Al ₂ O ₃]
2	[SiO ₂] [']
3	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]
4	[Fe ₂ O ₃]
5	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]
6	{[FM]+[MgO]}/[Al ₂ O ₃]
7	{[FM]+[MgO]+[CaO]}/[Al ₂ O ₃]
8	[K ₂ O]
9	[Alk]/[Al ₂ O ₃]
10	[CaO]
11	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]
12	[CaO]/[MgO]
13	[CaO]+[MgO]
14	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
15	[MgO]
16	[MgO]/[Al ₂ O ₃]
17	[TiO ₂] [']

Σχήμα 29 . Χημογράφημα δείγματος Λ.



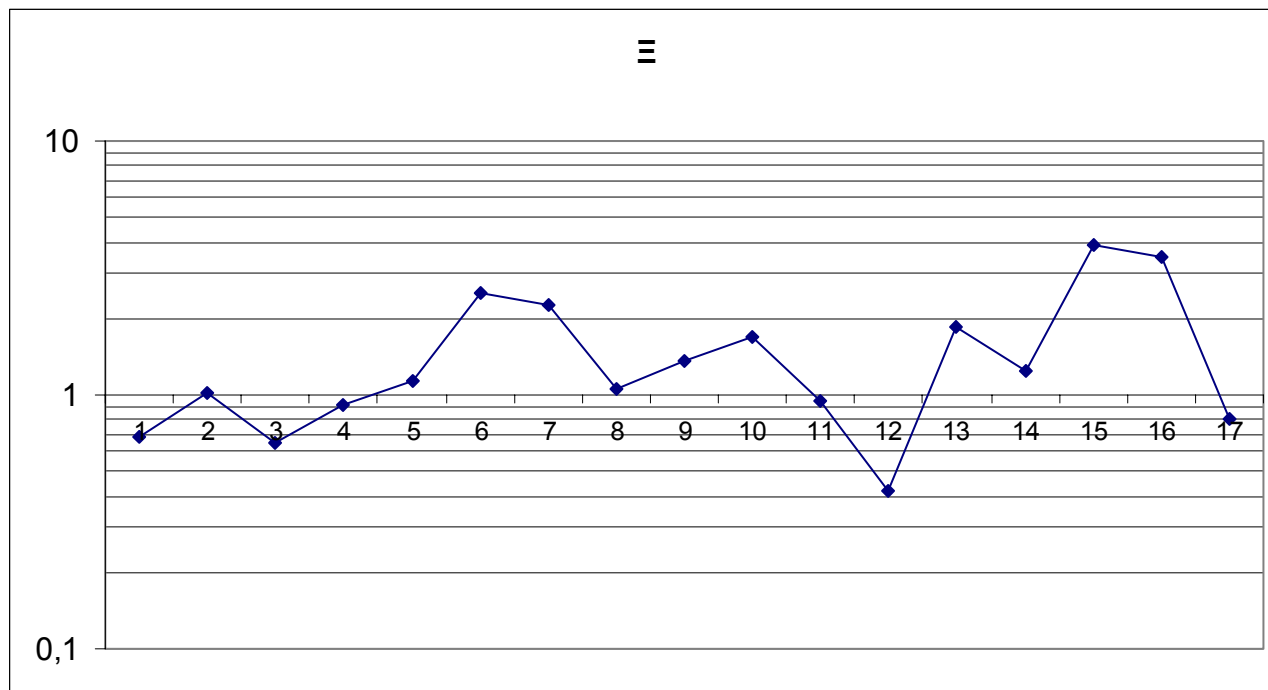
1	[Al ₂ O ₃]
2	[SiO ₂]'
3	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]
4	[Fe ₂ O ₃]
5	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]
6	{[FM]+[MgO]}/[Al ₂ O ₃]
7	{[FM]+[MgO]+[CaO]}/[Al ₂ O ₃]
8	[K ₂ O]
9	[Alk]/[Al ₂ O ₃]
10	[CaO]
11	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]
12	[CaO]/[MgO]
13	[CaO]+[MgO]
14	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
15	[MgO]
16	[MgO]/[Al ₂ O ₃]
17	[TiO ₂]'

Σχήμα 30 . Χημογράφημα δείγματος M.



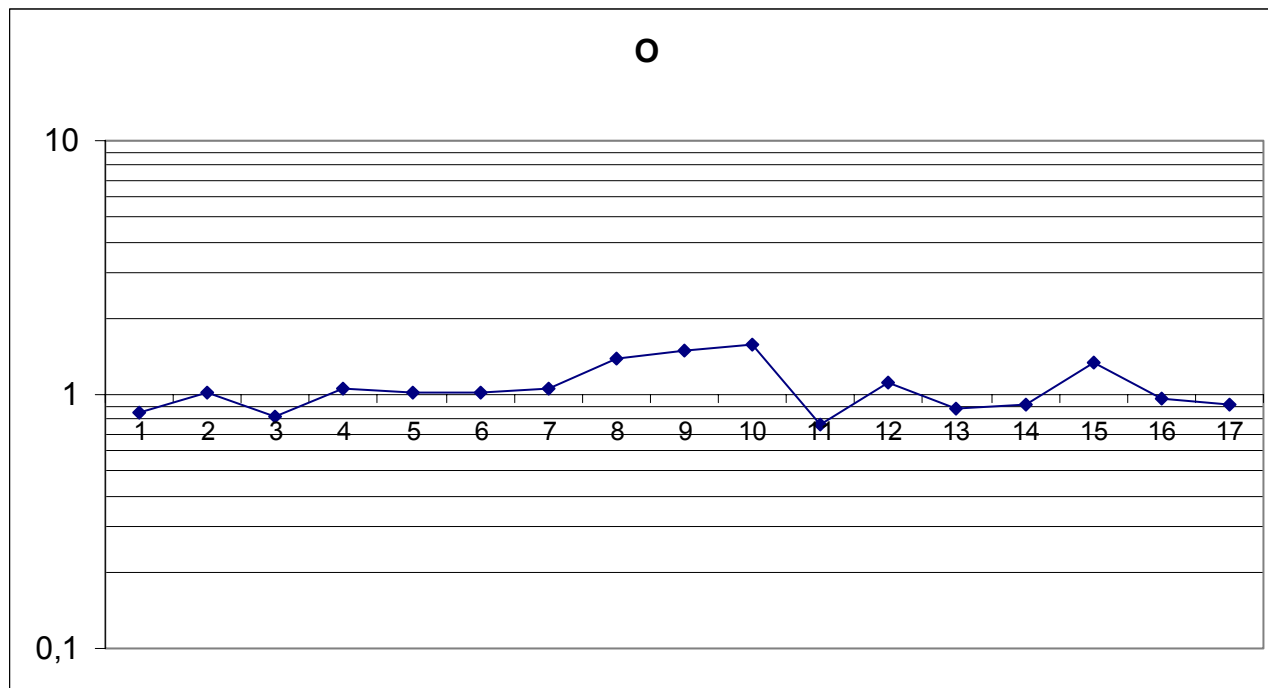
1	[Al ₂ O ₃]
2	[SiO ₂]'
3	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]
4	[Fe ₂ O ₃]
5	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]
6	{[FM]+[MgO]}/[Al ₂ O ₃]
7	{[FM]+[MgO]+[CaO]}/[Al ₂ O ₃]
8	[K ₂ O]
9	[Alk]/[Al ₂ O ₃]
10	[CaO]
11	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]
12	[CaO]/[MgO]
13	[CaO]+[MgO]
14	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
15	[MgO]
16	[MgO]/[Al ₂ O ₃]
17	[TiO ₂]'

Σχήμα 31 . Χημογράφημα δείγματος N.



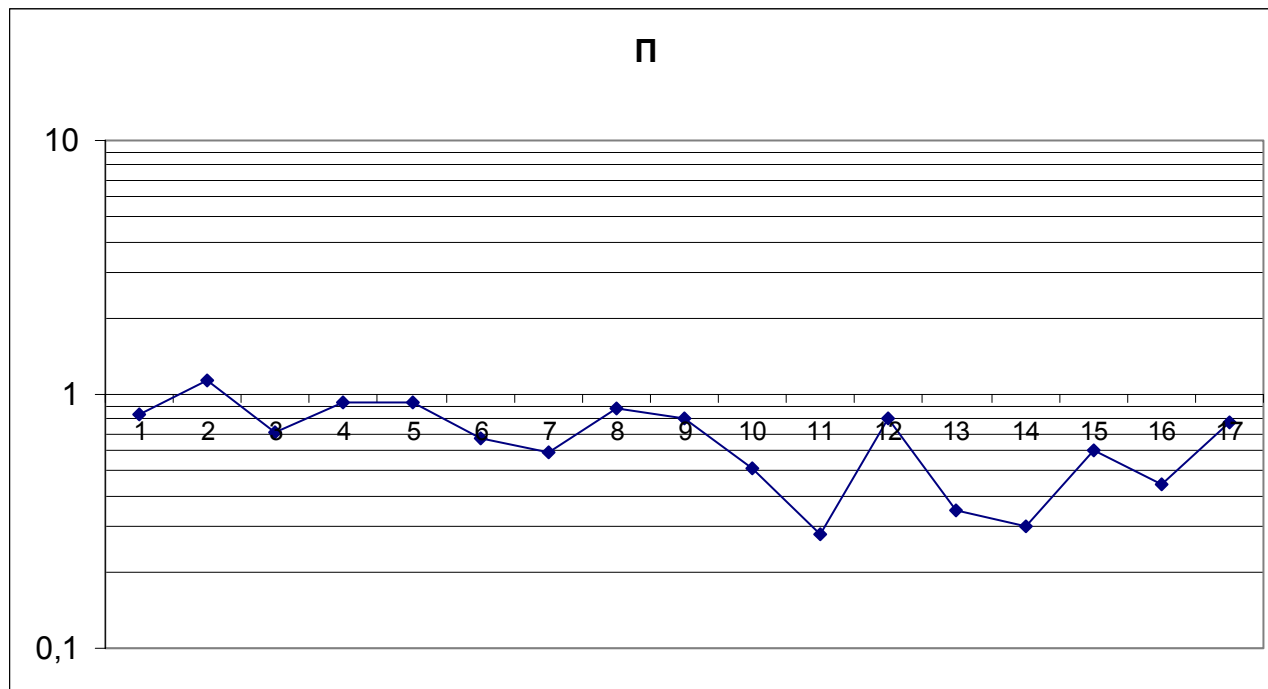
1	[Al ₂ O ₃]
2	[SiO ₂]'
3	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]
4	[Fe ₂ O ₃]
5	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]
6	{[FM]+[MgO]}/[Al ₂ O ₃]
7	{[FM]+[MgO]+[CaO]}/[Al ₂ O ₃]
8	[K ₂ O]
9	[Alk]/[Al ₂ O ₃]
10	[CaO]
11	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]
12	[CaO]/[MgO]
13	[CaO]+[MgO]
14	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
15	[MgO]
16	[MgO]/[Al ₂ O ₃]
17	[TiO ₂]'

Σχήμα 32 . Χημογράφημα δείγματος Ξ.



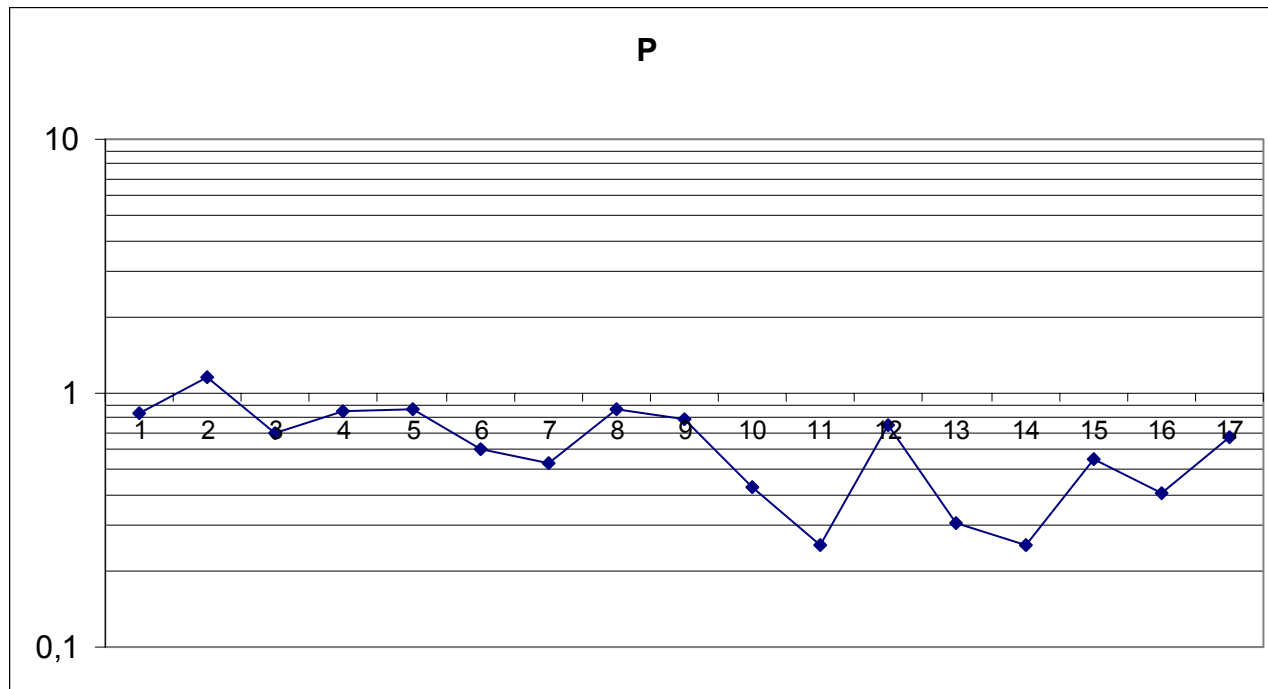
1	[Al ₂ O ₃]
2	[SiO ₂] [']
3	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]
4	[Fe ₂ O ₃]
5	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]
6	{[FM]+[MgO]}/[Al ₂ O ₃]
7	{[FM]+[MgO]+[CaO]}/[Al ₂ O ₃]
8	[K ₂ O]
9	[Alk]/[Al ₂ O ₃]
10	[CaO]
11	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]
12	[CaO]/[MgO]
13	[CaO]+[MgO]
14	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
15	[MgO]
16	[MgO]/[Al ₂ O ₃]
17	[TiO ₂] [']

Σχήμα 33 . Χημογράφημα δείγματος O.



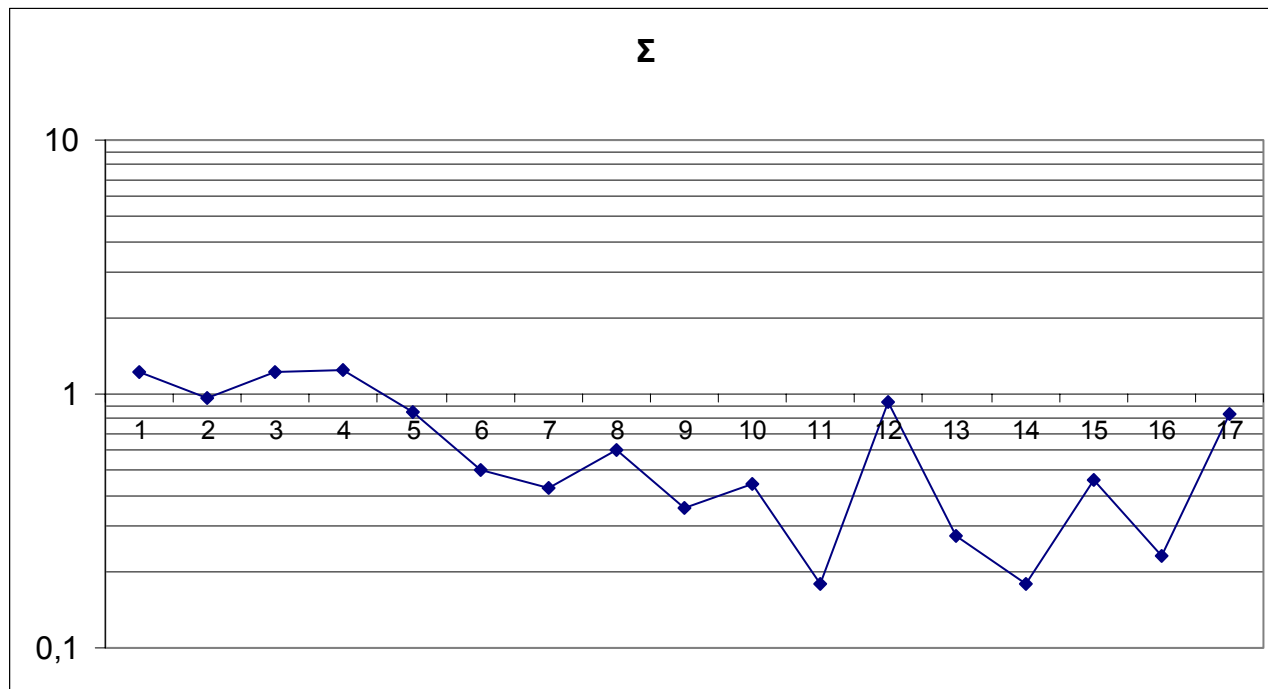
1	[Al ₂ O ₃]
2	[SiO ₂]'
3	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]
4	[Fe ₂ O ₃]
5	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]
6	{[FM]+[MgO]}/[Al ₂ O ₃]
7	{[FM]+[MgO]+[CaO]}/[Al ₂ O ₃]
8	[K ₂ O]
9	[Alk]/[Al ₂ O ₃]
10	[CaO]
11	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]
12	[CaO]/[MgO]
13	[CaO]+[MgO]
14	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
15	[MgO]
16	[MgO]/[Al ₂ O ₃]
17	[TiO ₂]'

Σχήμα 34 . Χημογράφημα δείγματος Π.



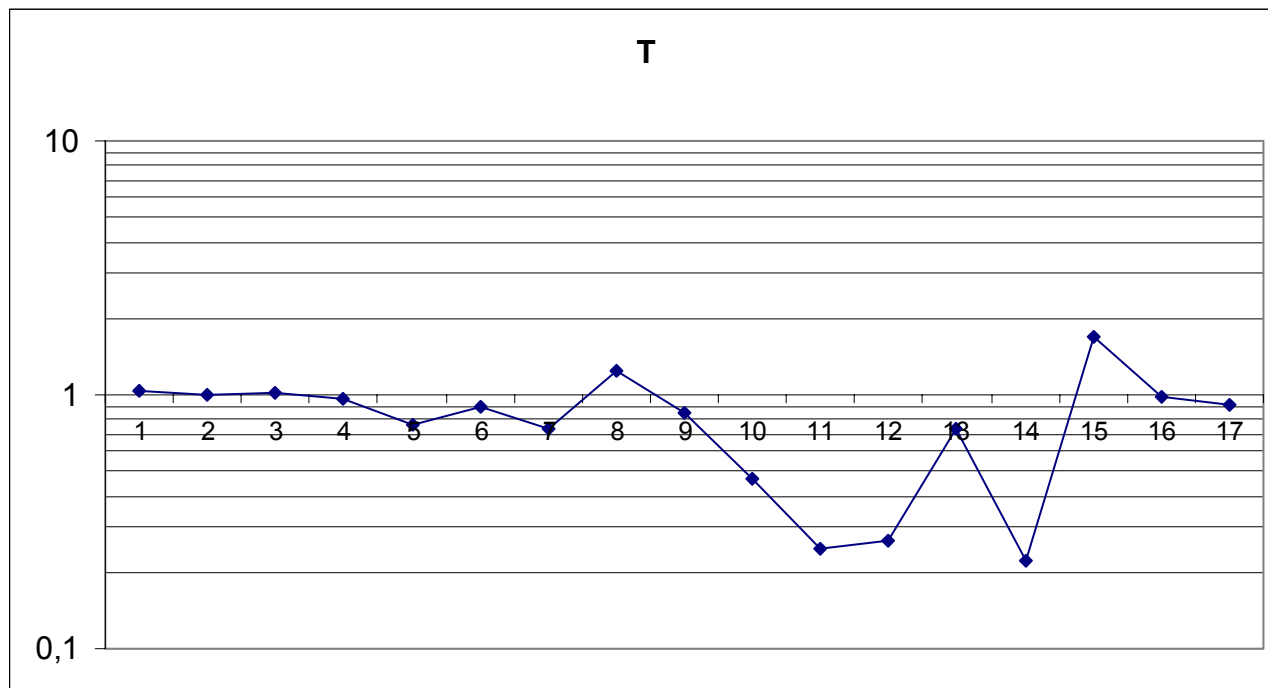
1	[Al ₂ O ₃]
2	[SiO ₂]'
3	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]
4	[Fe ₂ O ₃]
5	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]
6	{[FM]+[MgO]}/[Al ₂ O ₃]
7	{[FM]+[MgO]+[CaO]}/[Al ₂ O ₃]
8	[K ₂ O]
9	[Alk]/[Al ₂ O ₃]
10	[CaO]
11	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]
12	[CaO]/[MgO]
13	[CaO]+[MgO]
14	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
15	[MgO]
16	[MgO]/[Al ₂ O ₃]
17	[TiO ₂]'

Σχήμα 35 . Χημογράφημα δείγματος P.



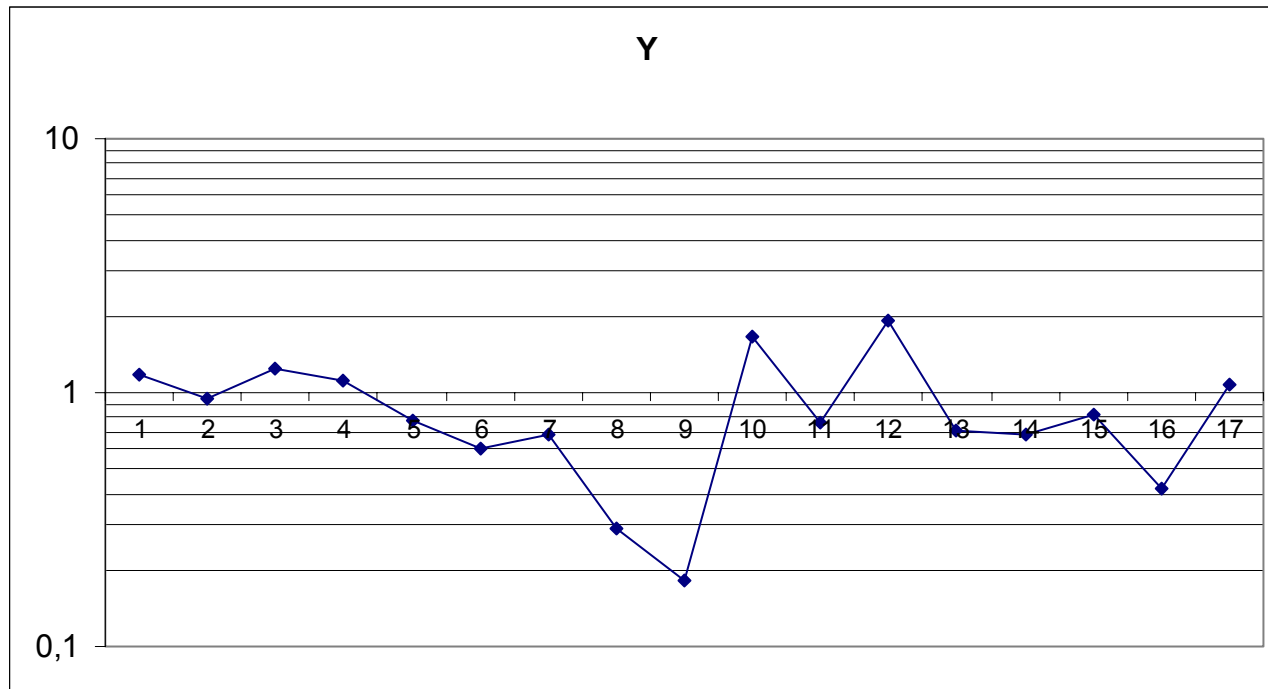
1	[Al ₂ O ₃]
2	[SiO ₂] [']
3	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]
4	[Fe ₂ O ₃]
5	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]
6	{[FM]+[MgO]}/[Al ₂ O ₃]
7	{[FM]+[MgO]+[CaO]}/[Al ₂ O ₃]
8	[K ₂ O]
9	[Alk]/[Al ₂ O ₃]
10	[CaO]
11	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]
12	[CaO]/[MgO]
13	[CaO]+[MgO]
14	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
15	[MgO]
16	[MgO]/[Al ₂ O ₃]
17	[TiO ₂] [']

Σχήμα 36 . Χημογράφημα δείγματος Σ.



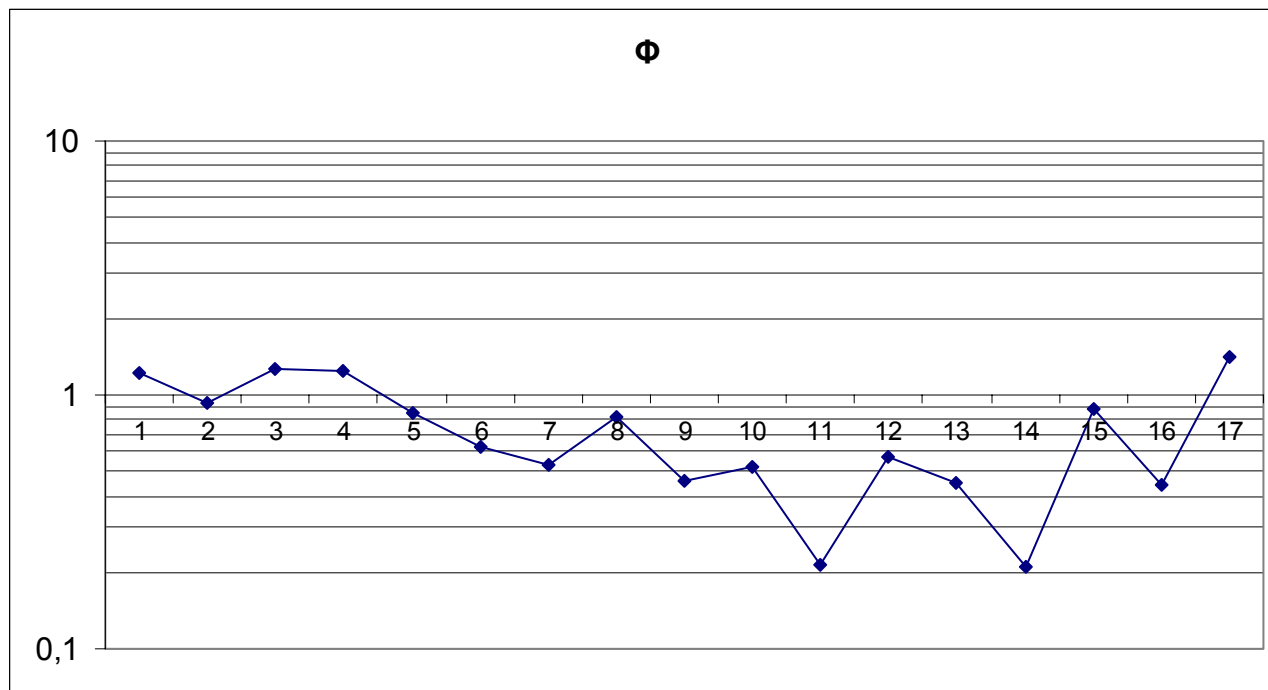
1	[Al ₂ O ₃]
2	[SiO ₂]'
3	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]
4	[Fe ₂ O ₃]
5	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]
6	{[FM]+[MgO]}/[Al ₂ O ₃]
7	{[FM]+[MgO]+[CaO]}/[Al ₂ O ₃]
8	[K ₂ O]
9	[Alk]/[Al ₂ O ₃]
10	[CaO]
11	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]
12	[CaO]/[MgO]
13	[CaO]+[MgO]
14	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
15	[MgO]
16	[MgO]/[Al ₂ O ₃]
17	[TiO ₂]'

Σχήμα 37 . Χημογράφημα δείγματος T.



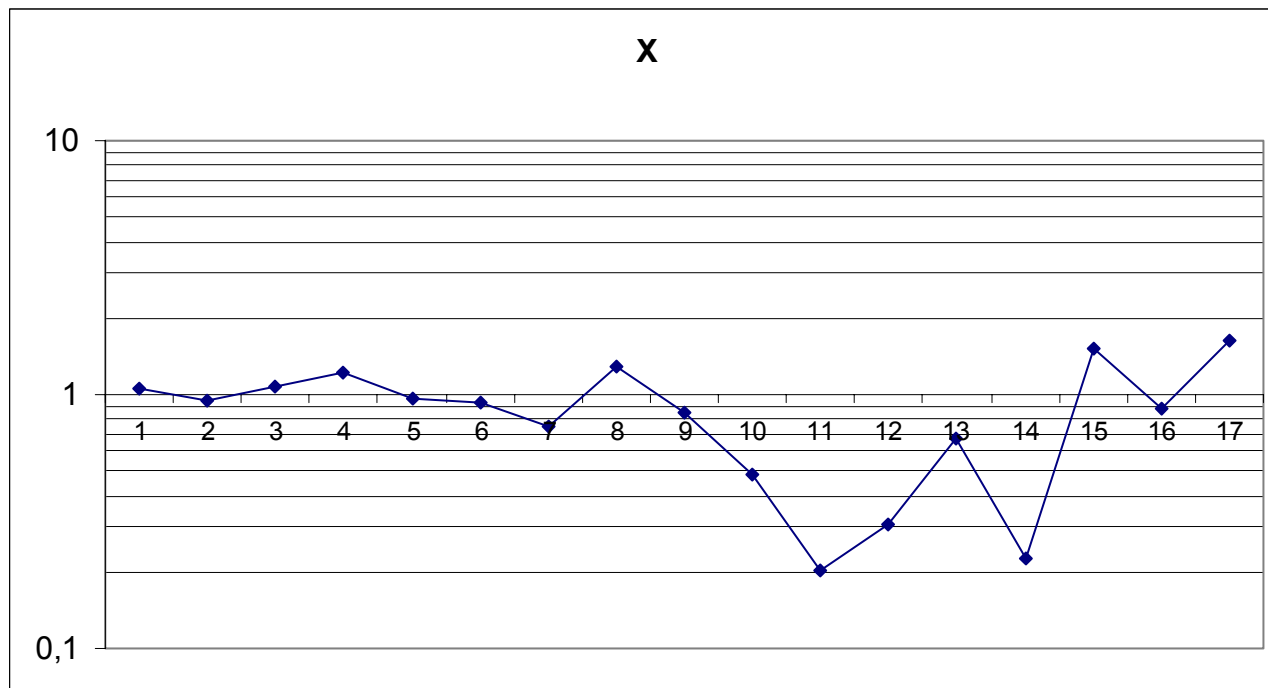
1	[Al ₂ O ₃]
2	[SiO ₂] [']
3	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]
4	[Fe ₂ O ₃]
5	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]
6	{[FM]+[MgO]}/[Al ₂ O ₃]
7	{[FM]+[MgO]+[CaO]}/[Al ₂ O ₃]
8	[K ₂ O]
9	[Alk]/[Al ₂ O ₃]
10	[CaO]
11	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]
12	[CaO]/[MgO]
13	[CaO]+[MgO]
14	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
15	[MgO]
16	[MgO]/[Al ₂ O ₃]
17	[TiO ₂] [']

Σχήμα 38 . Χημογράφημα δείγματος Υ.



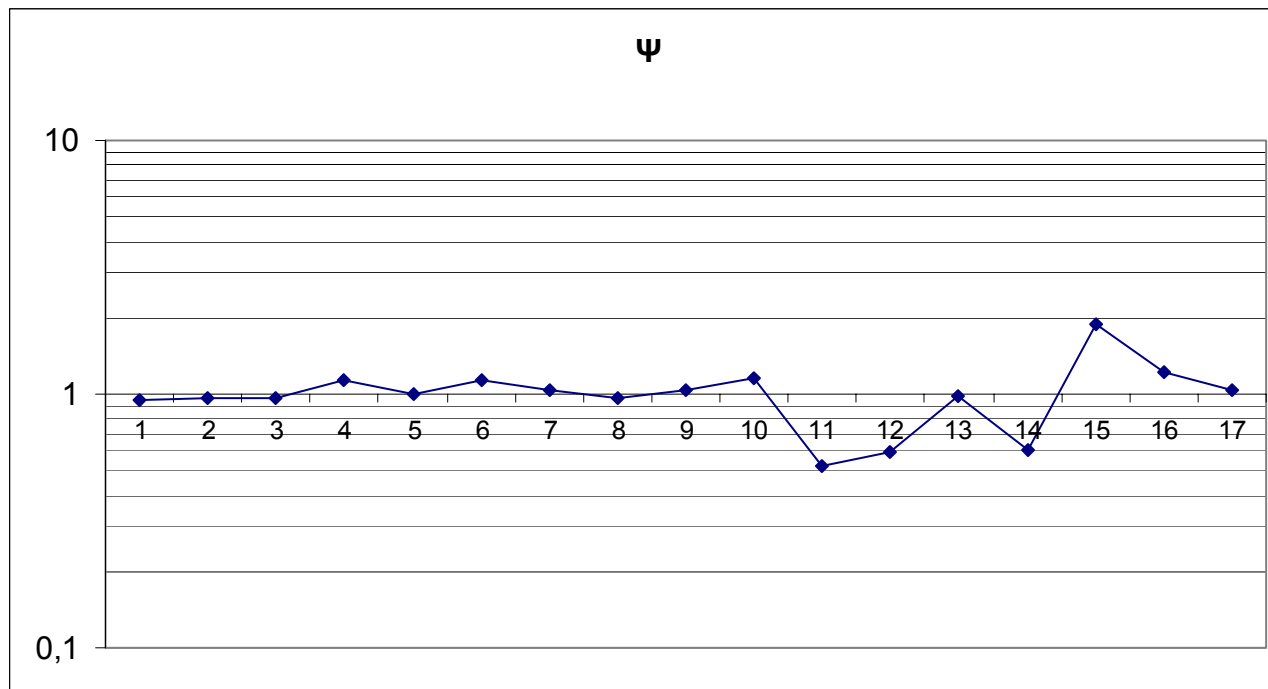
1	[Al ₂ O ₃]
2	[SiO ₂]'
3	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]
4	[Fe ₂ O ₃]
5	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]
6	{[FM]+[MgO]}/[Al ₂ O ₃]
7	{[FM]+[MgO]+[CaO]}/[Al ₂ O ₃]
8	[K ₂ O]
9	[Alk]/[Al ₂ O ₃]
10	[CaO]
11	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]
12	[CaO]/[MgO]
13	[CaO]+[MgO]
14	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
15	[MgO]
16	[MgO]/[Al ₂ O ₃]
17	[TiO ₂]'

Σχήμα 39 . Χημογράφημα δείγματος Φ.



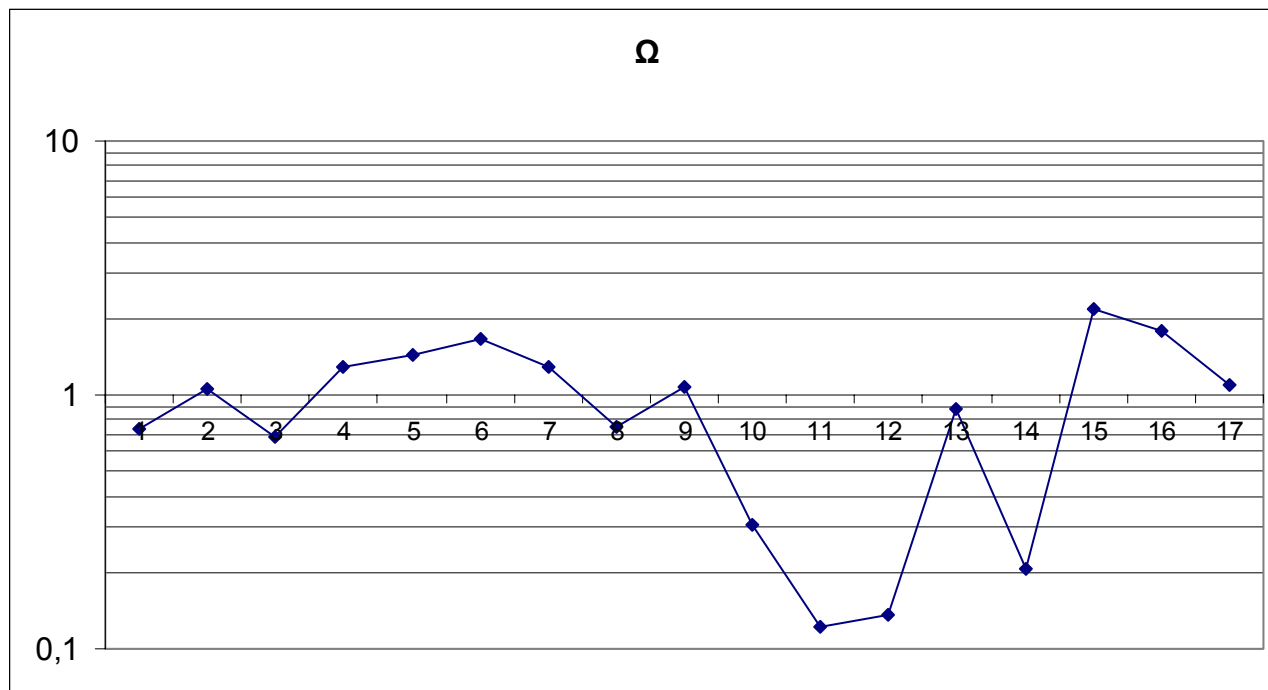
1	[Al ₂ O ₃]
2	[SiO ₂]'
3	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]
4	[Fe ₂ O ₃]
5	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]
6	{[FM]+[MgO]}/[Al ₂ O ₃]
7	{[FM]+[MgO]+[CaO]}/[Al ₂ O ₃]
8	[K ₂ O]
9	[Alk]/[Al ₂ O ₃]
10	[CaO]
11	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]
12	[CaO]/[MgO]
13	[CaO]+[MgO]
14	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
15	[MgO]
16	[MgO]/[Al ₂ O ₃]
17	[TiO ₂]'

Σχήμα 40 . Χημογράφημα δείγματος X.



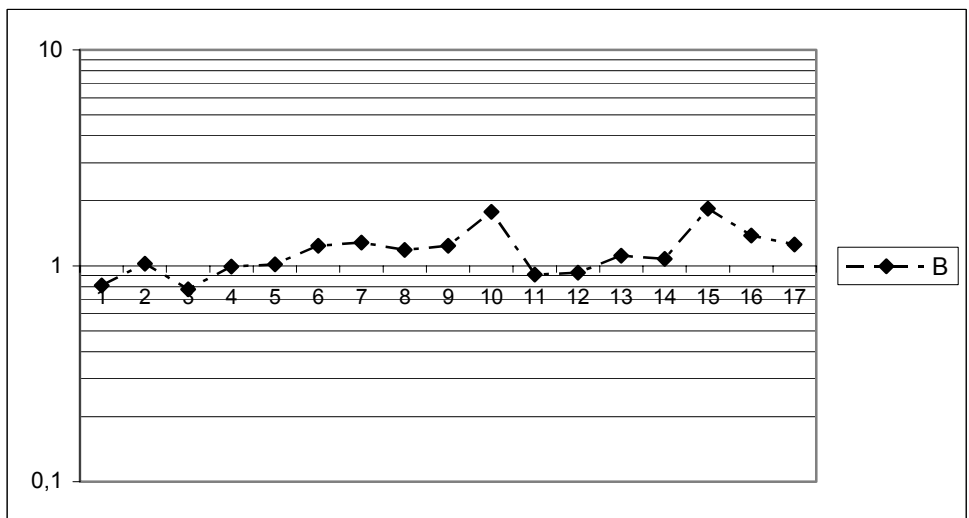
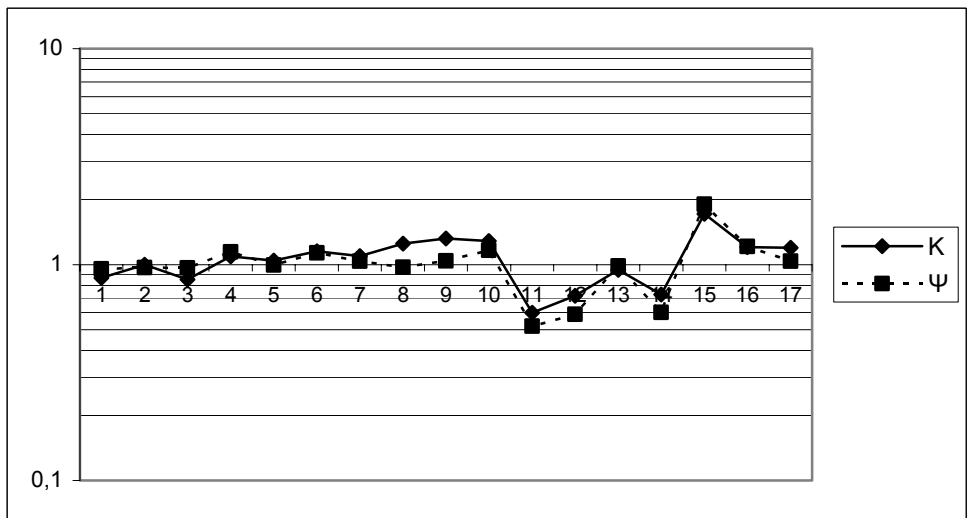
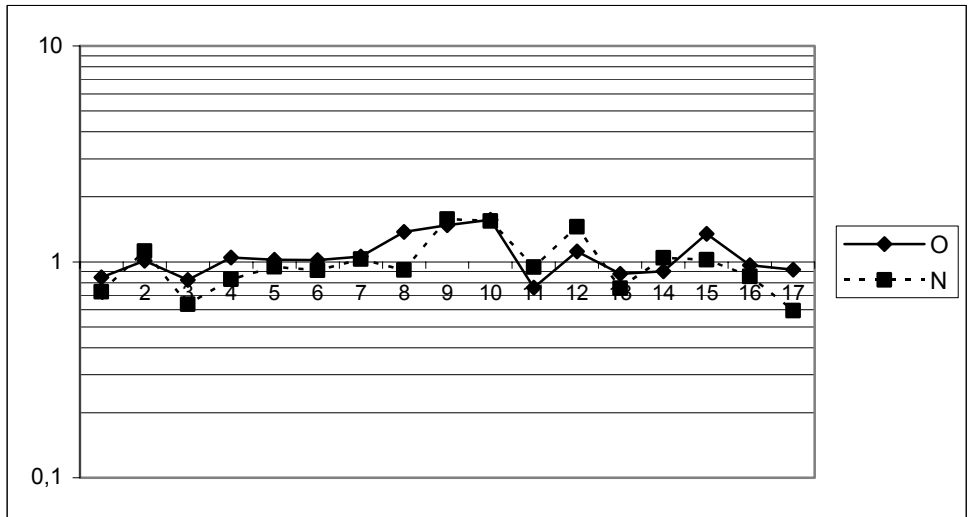
1	[Al ₂ O ₃]
2	[SiO ₂]'
3	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]
4	[Fe ₂ O ₃]
5	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]
6	{[FM]+[MgO]}/[Al ₂ O ₃]
7	{[FM]+[MgO]+[CaO]}/[Al ₂ O ₃]
8	[K ₂ O]
9	[Alk]/[Al ₂ O ₃]
10	[CaO]
11	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]
12	[CaO]/[MgO]
13	[CaO]+[MgO]
14	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
15	[MgO]
16	[MgO]/[Al ₂ O ₃]
17	[TiO ₂]'

Σχήμα 41 . Χημογράφημα δείγματος Ψ.

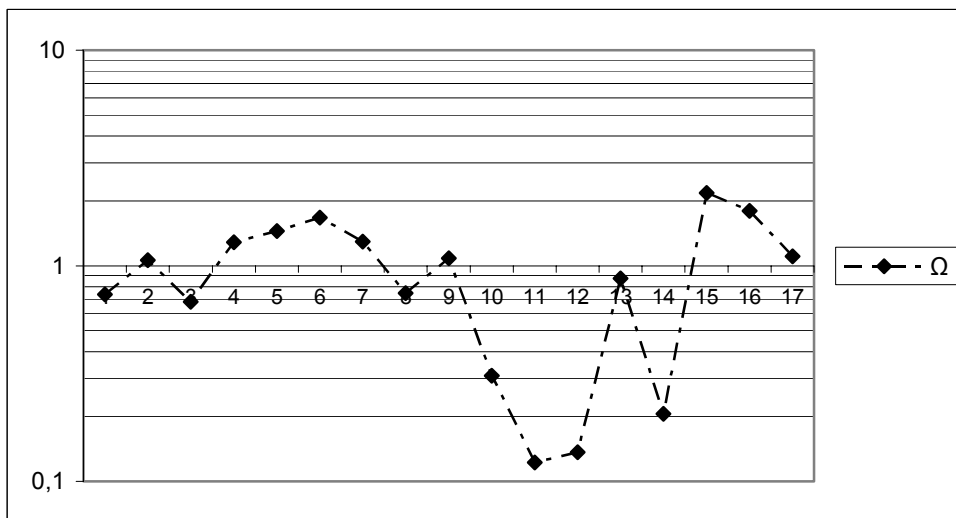
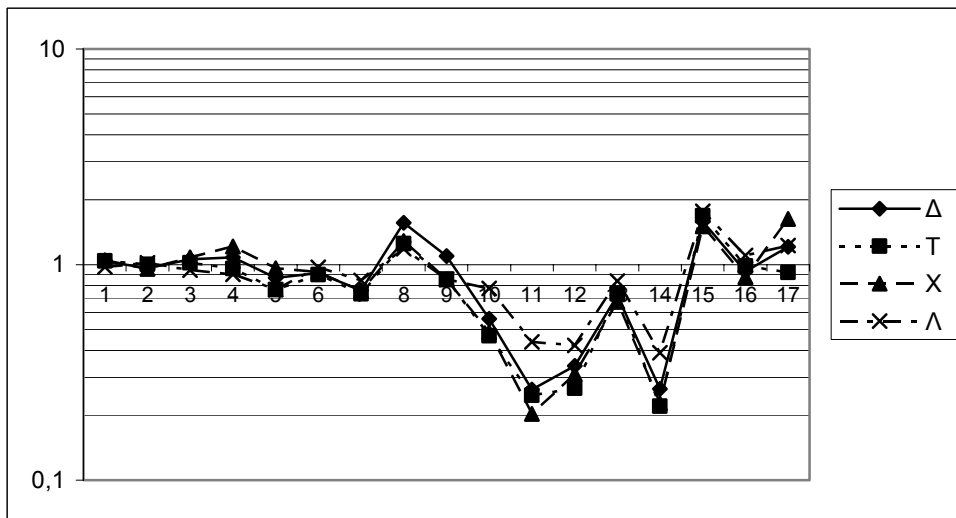
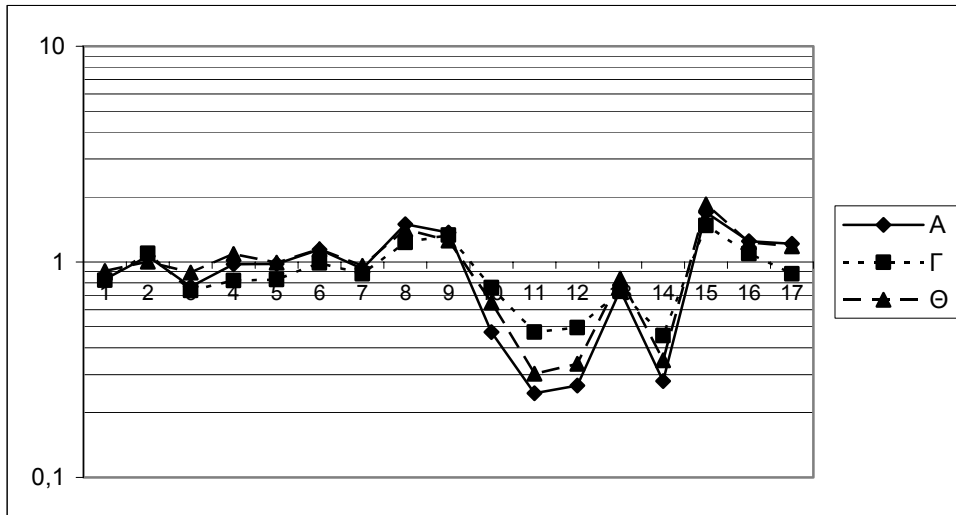


1	[Al ₂ O ₃]
2	[SiO ₂]'
3	[Al ₂ O ₃]/[SiO ₂]
4	[Fe ₂ O ₃]
5	[Fe ₂ O ₃]/[Al ₂ O ₃]
6	{[FM]+[MgO]}/[Al ₂ O ₃]
7	{[FM]+[MgO]+[CaO]}/[Al ₂ O ₃]
8	[K ₂ O]
9	[Alk]/[Al ₂ O ₃]
10	[CaO]
11	[CaO]/[Fe ₂ O ₃]
12	[CaO]/[MgO]
13	[CaO]+[MgO]
14	[CaO]/[Al ₂ O ₃]
15	[MgO]
16	[MgO]/[Al ₂ O ₃]
17	[TiO ₂]'

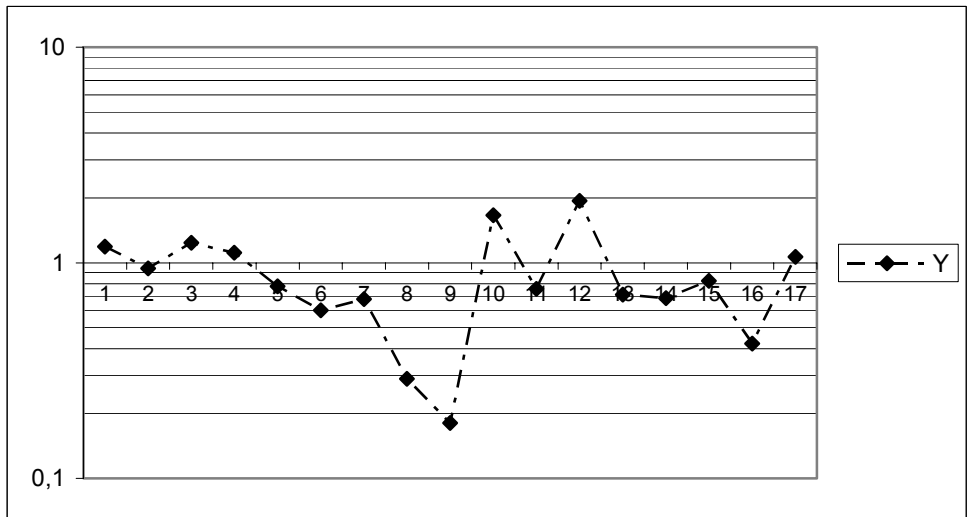
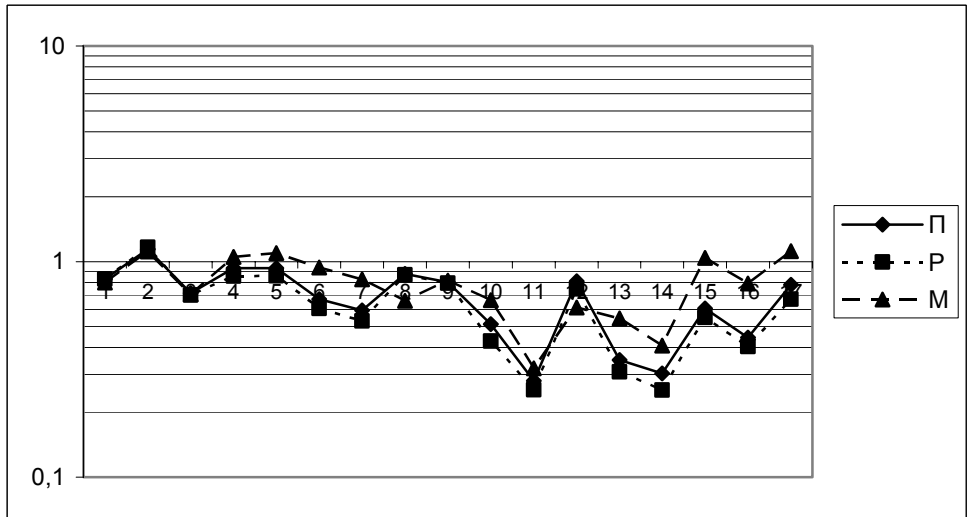
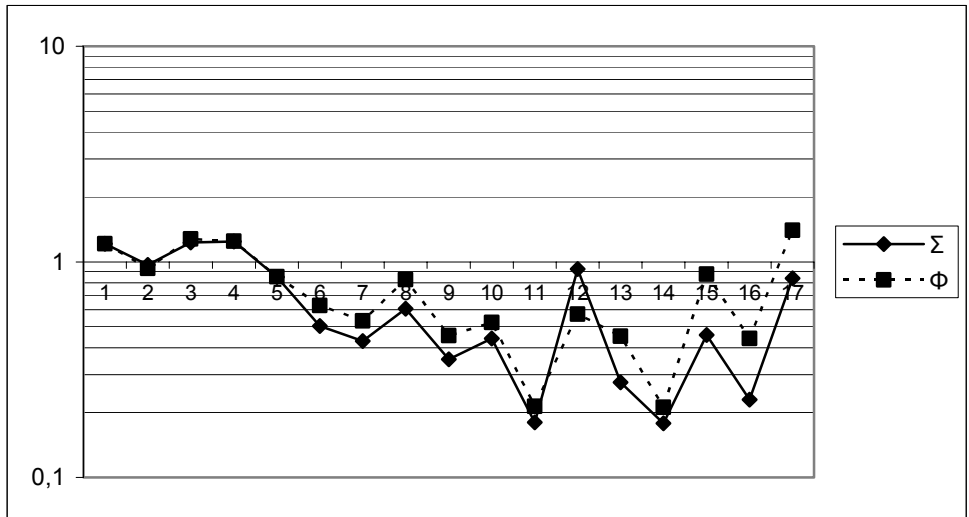
Σχήμα 42 . Χημογράφημα δείγματος Ω.



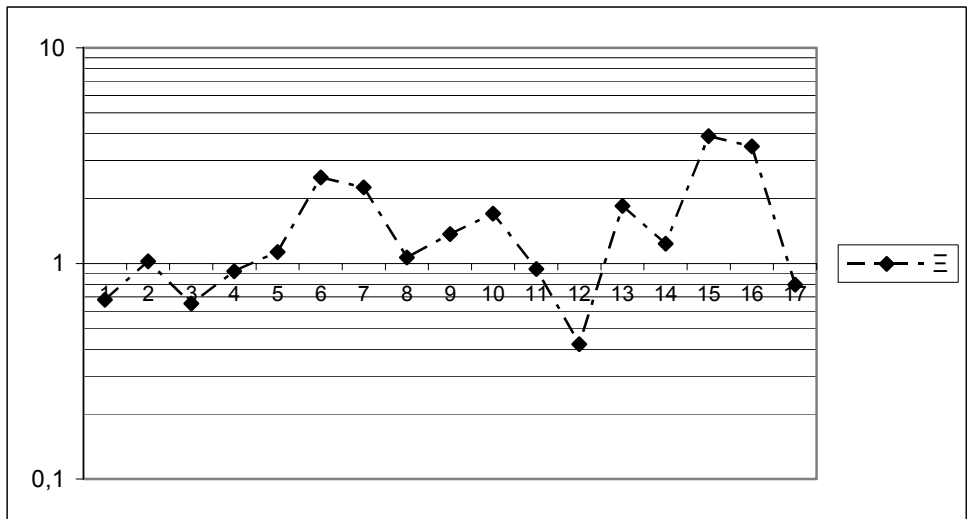
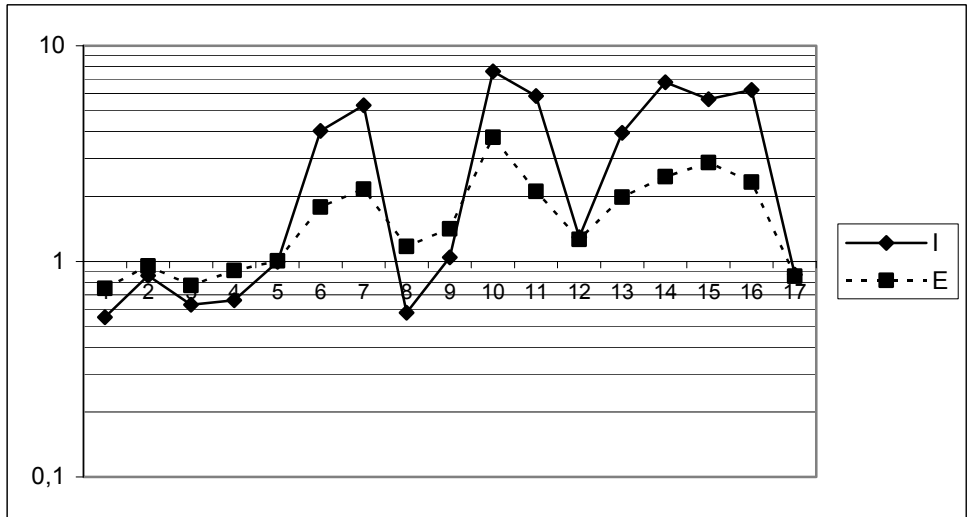
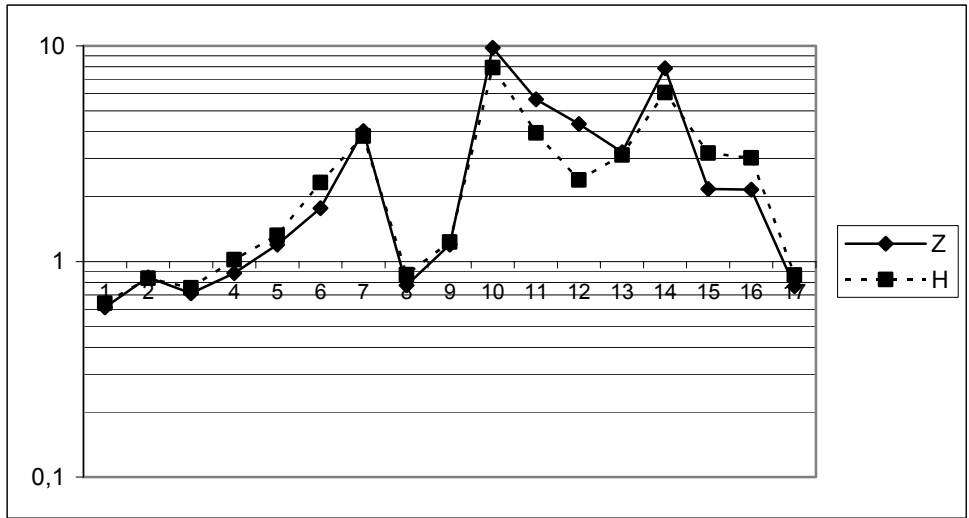
Σχήμα 43. Ομαδοποιημένα χημογραφήματα των δειγμάτων (O-N)-(K-Ψ)-B.



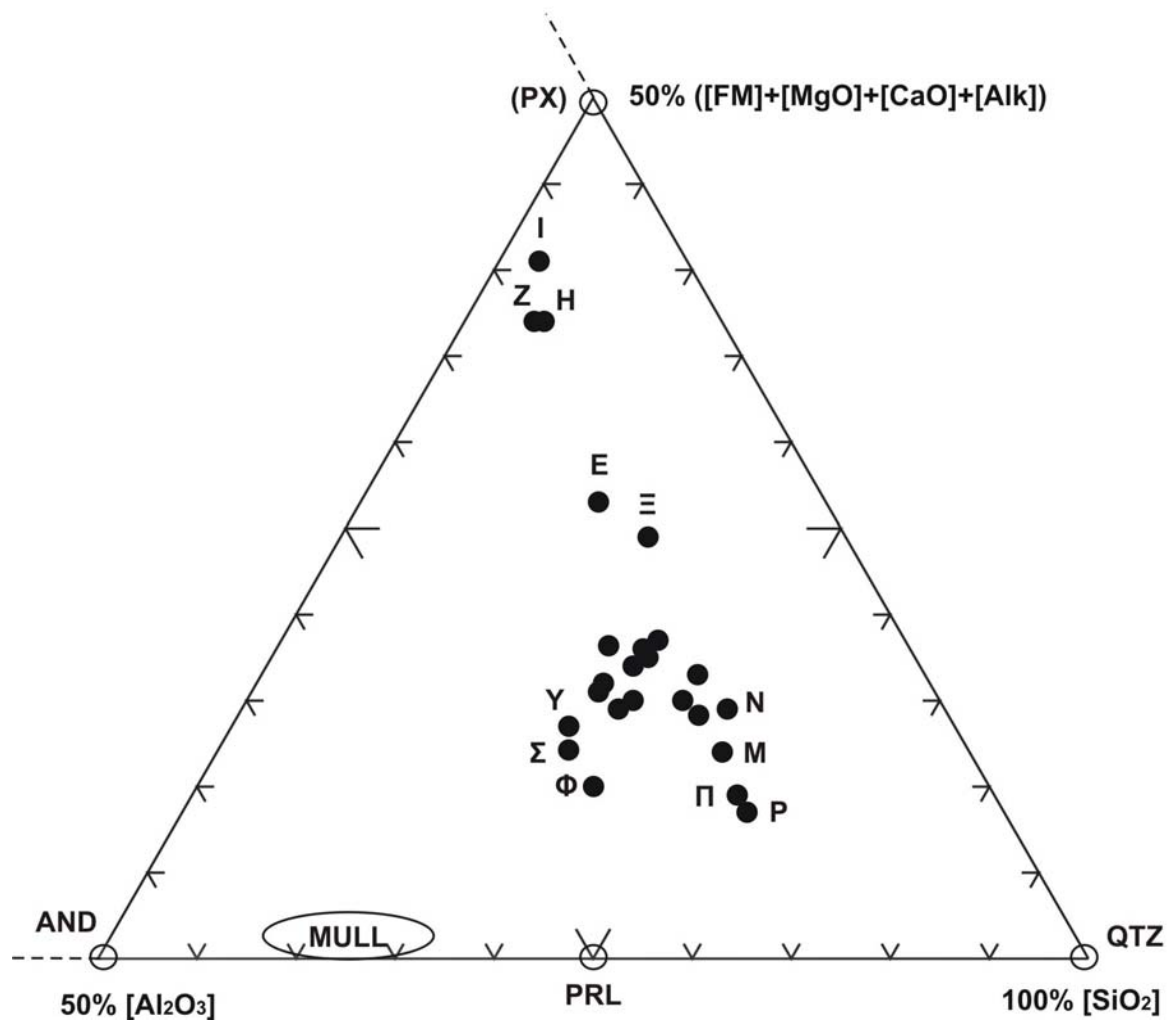
Σχήμα 44 . Ομαδοποιημένα χημογραφήματα των δειγμάτων (Α-Γ-Θ)-(Δ-Τ-Χ-Λ)-Ω.



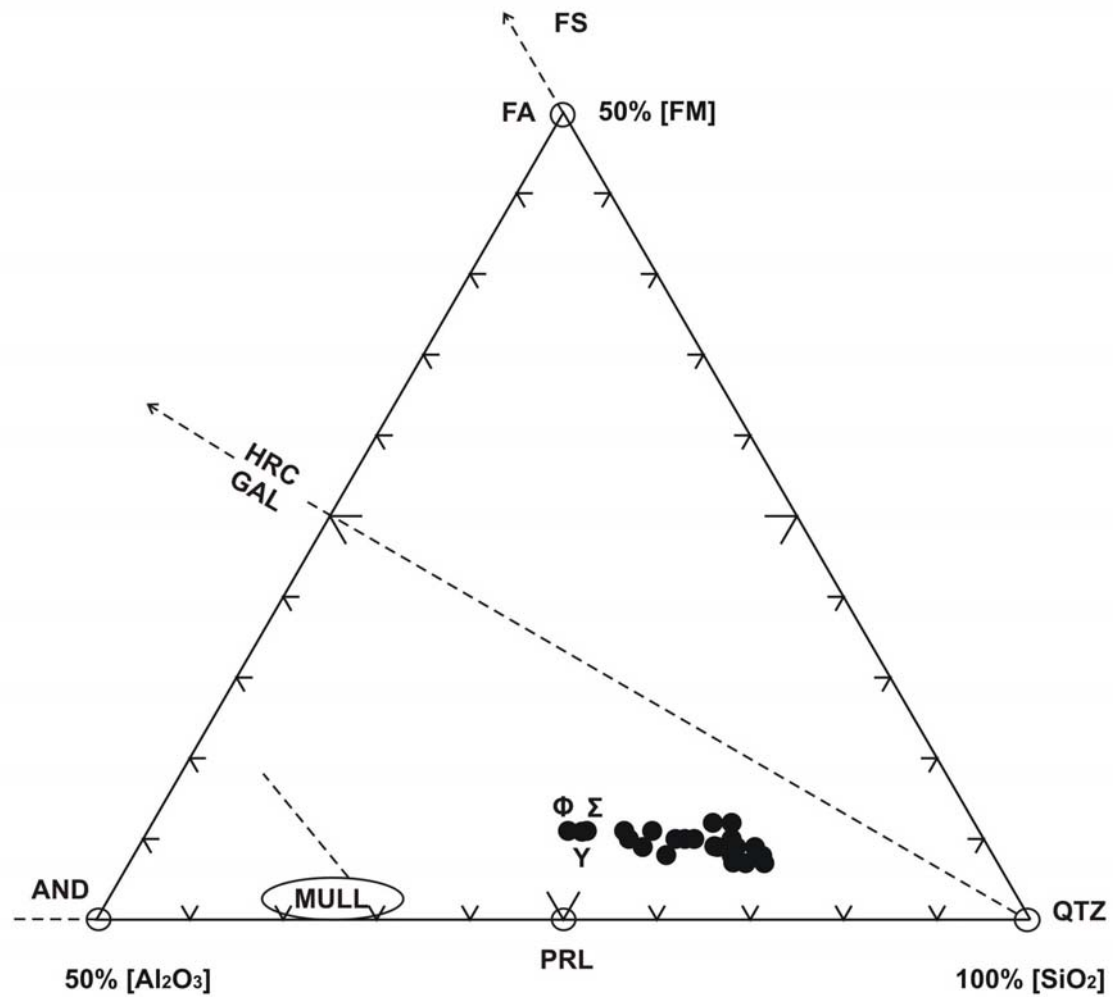
Σχήμα 45. Ομαδοποιημένα χημογραφήματα των δειγμάτων (Σ-Φ)-(Π-P-M)-Υ.



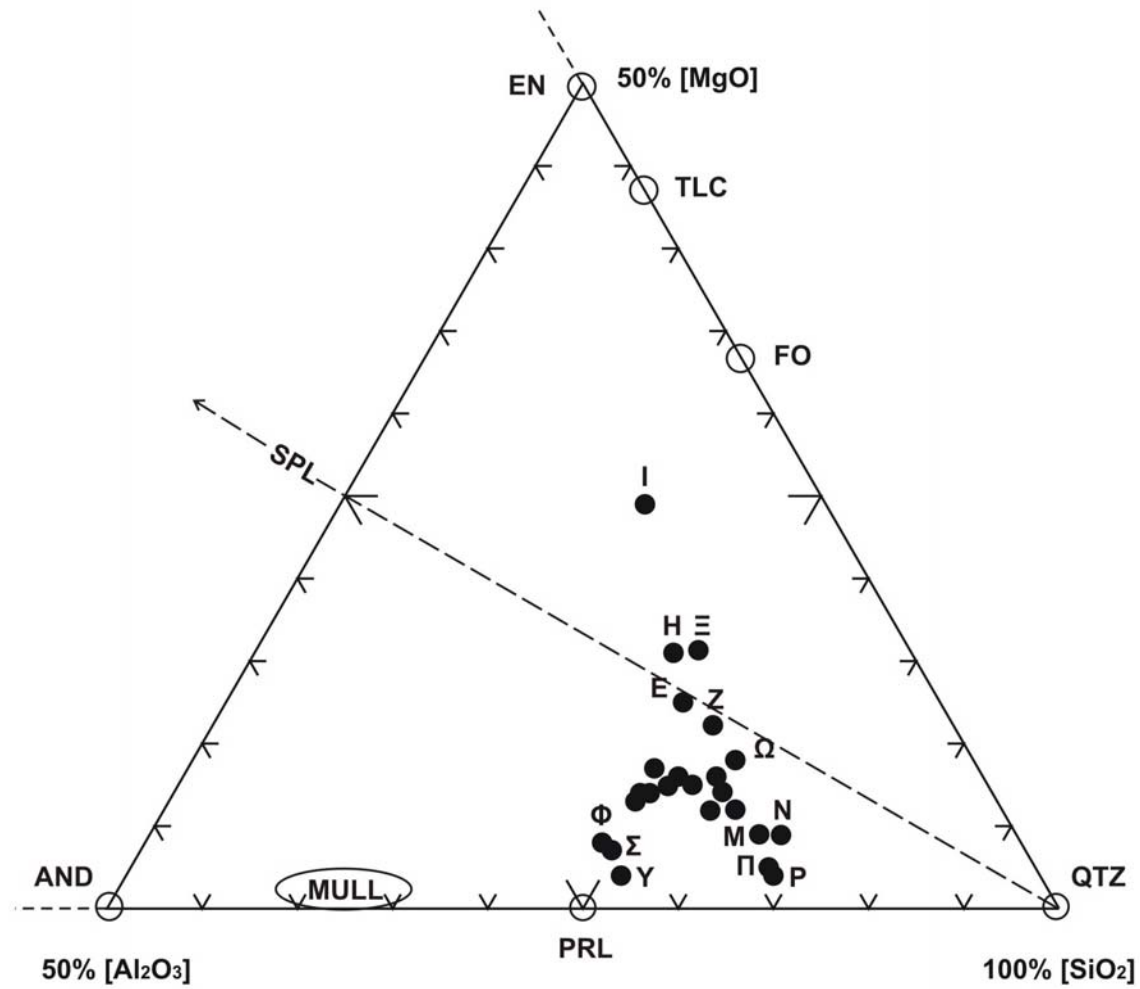
Σχήμα 46. Ομαδοποιημένα χημογραφήματα των δειγμάτων (Z-H)-(I-E)-Ξ.



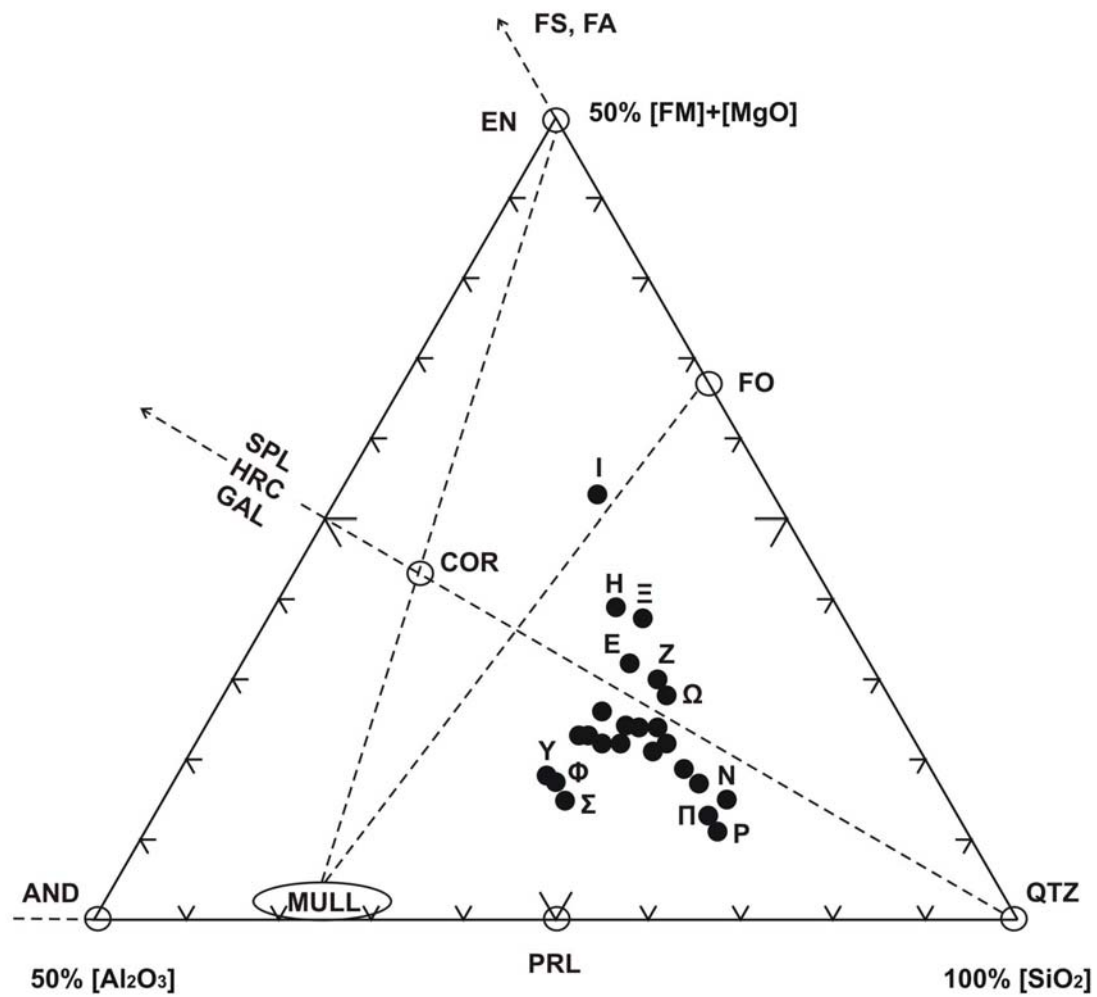
Σχήμα 47. Τριαδικό διάγραμμα $([FM]+[MgO]+[CaO]+[Alk]) - [Al_2O_3] - [SiO_2]$.



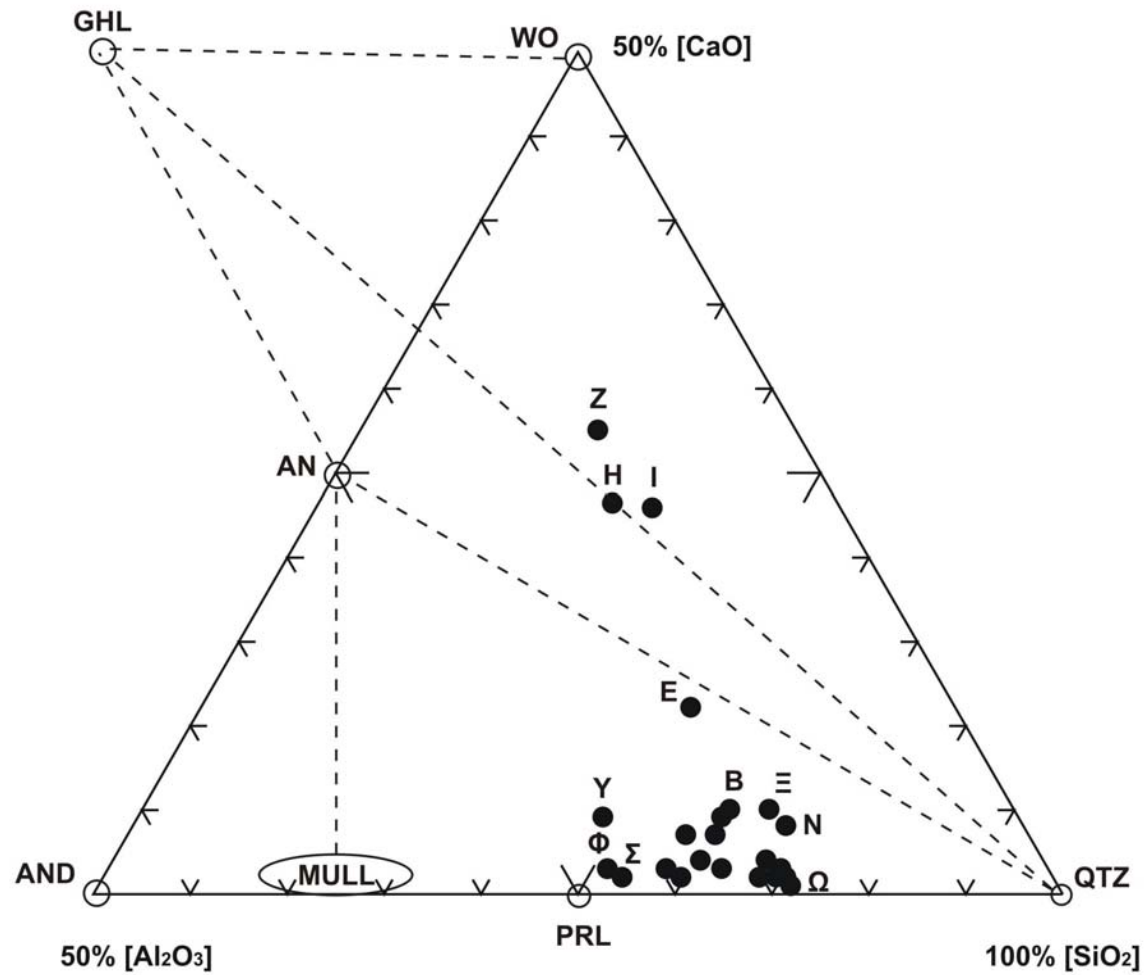
Σχήμα 48. Τριαδικό διάγραμμα [FM] - [Al₂O₃] - [SiO₂].



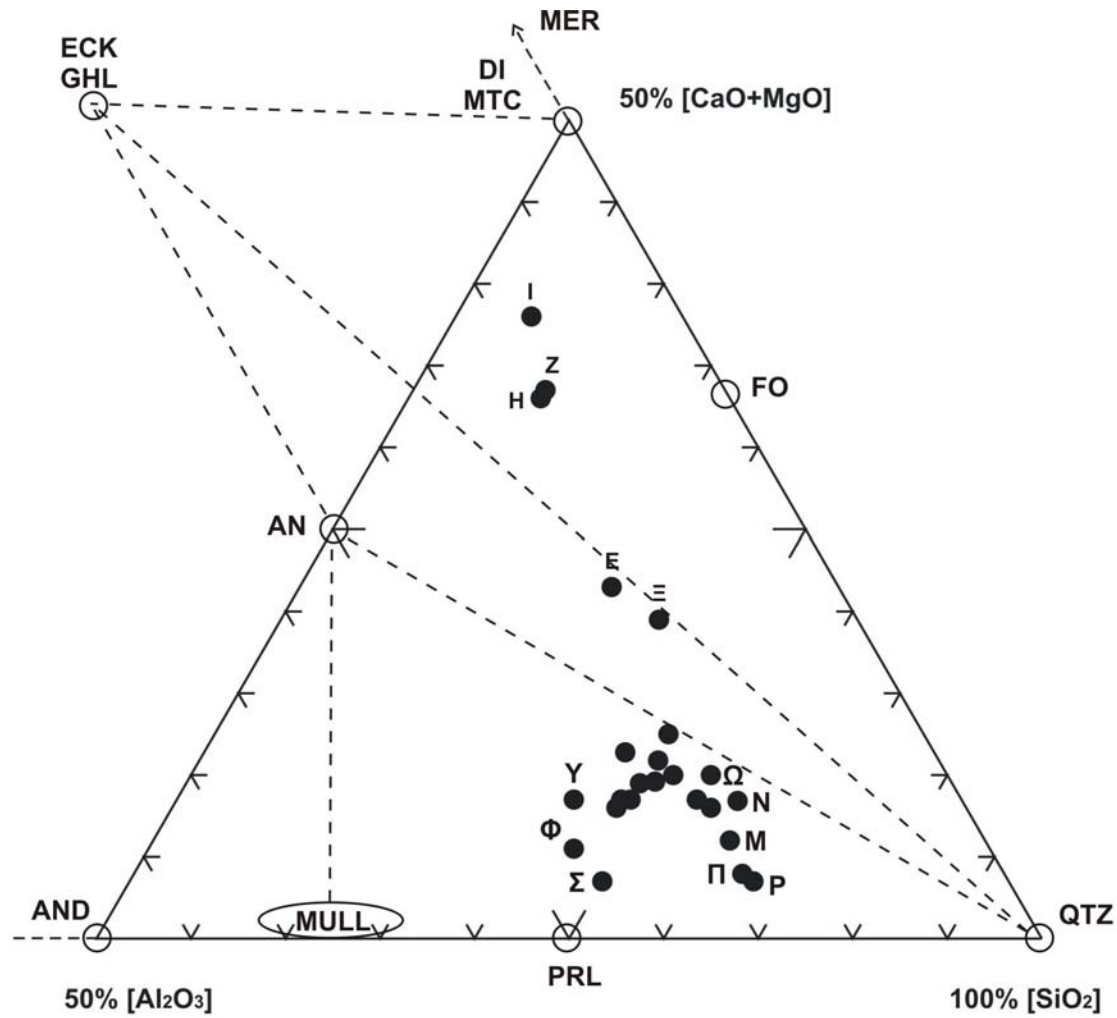
Σχήμα 49. Τριαδικό διάγραμμα [MgO] - [Al₂O₃] - [SiO₂].



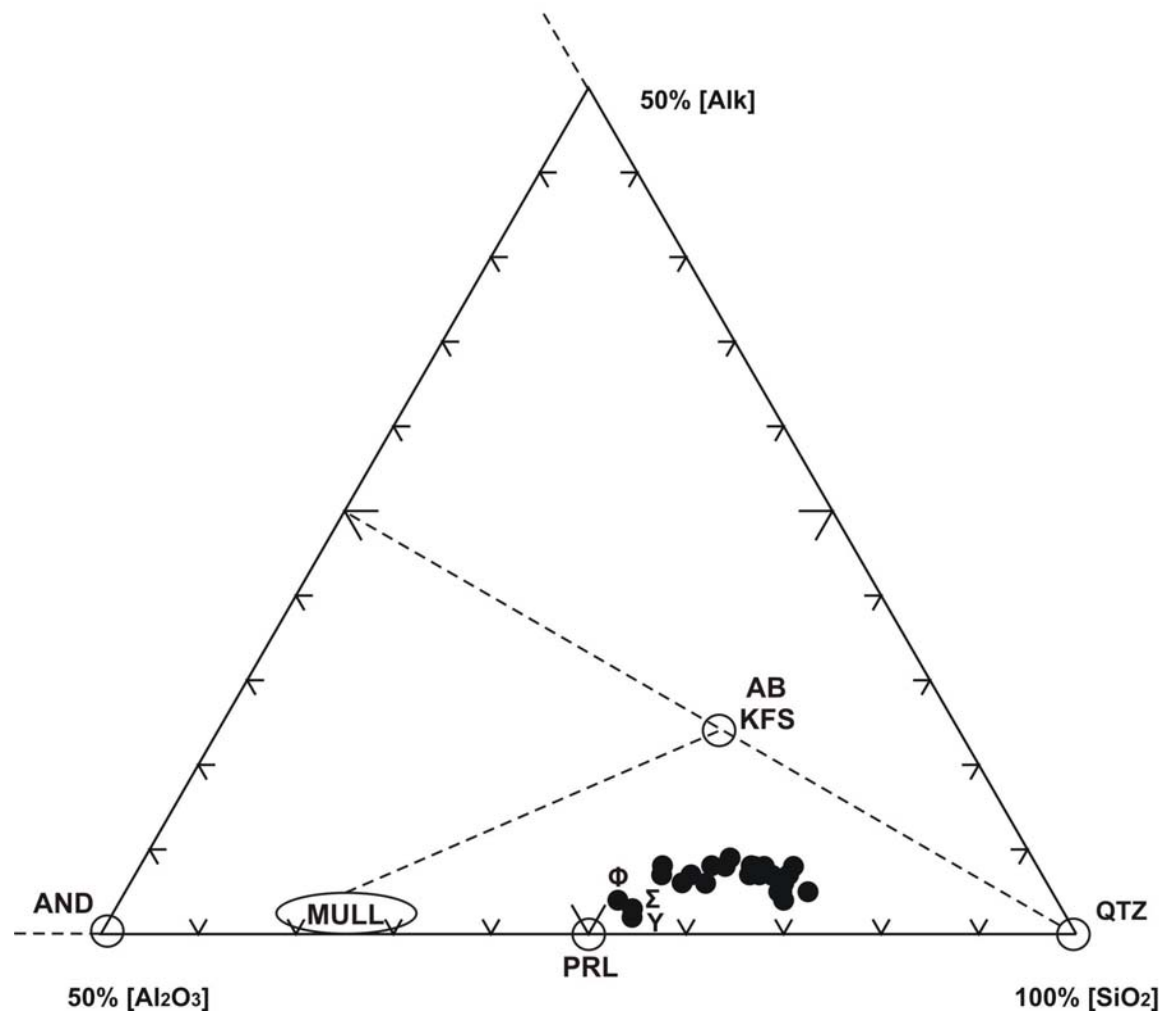
Σχήμα 50. Τριαδικό διάγραμμα $([FM]+[MgO]) - [Al_2O_3] - [SiO_2]$.



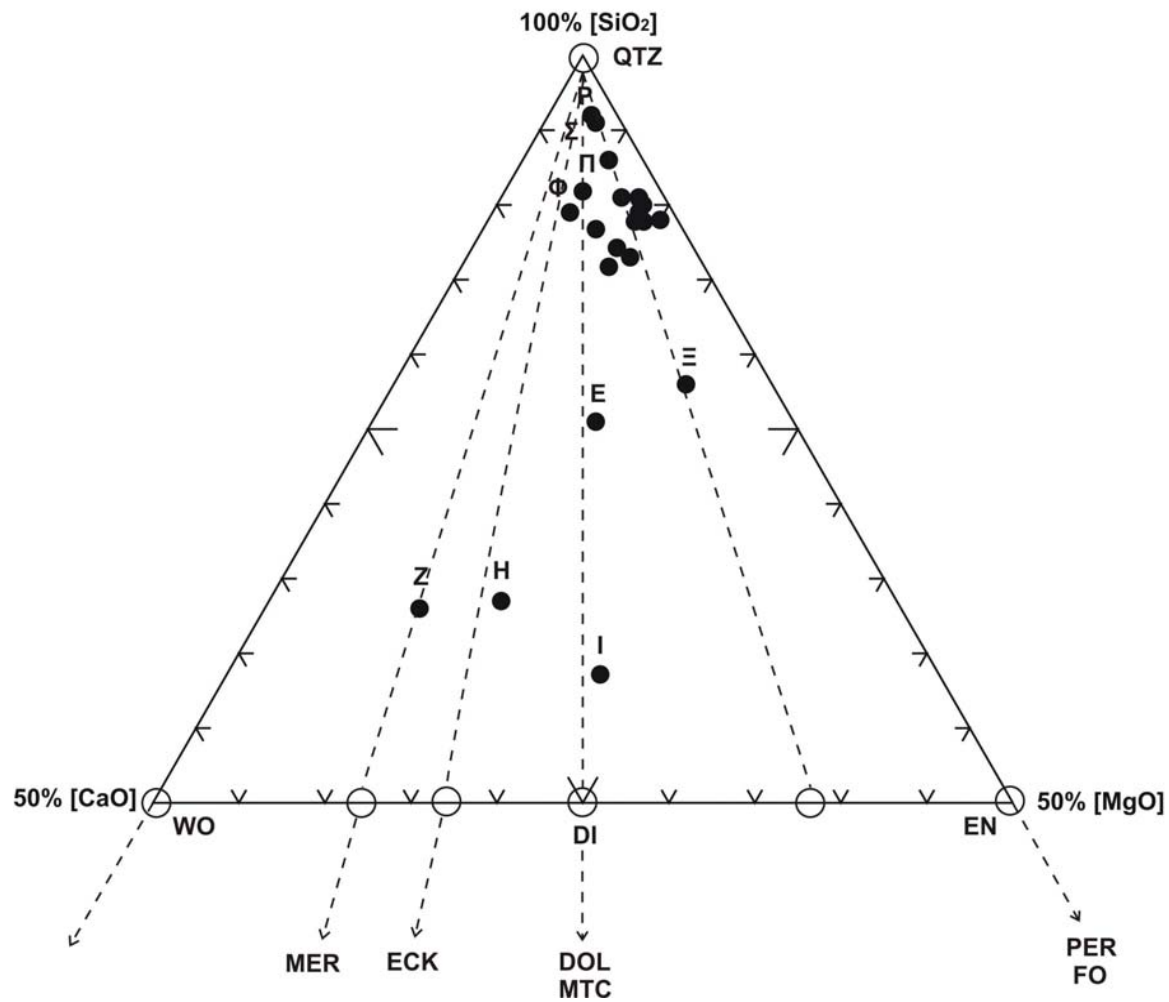
Σχήμα 51. Τριαδικό διάγραμμα [CaO] - [Al₂O₃] - [SiO₂].



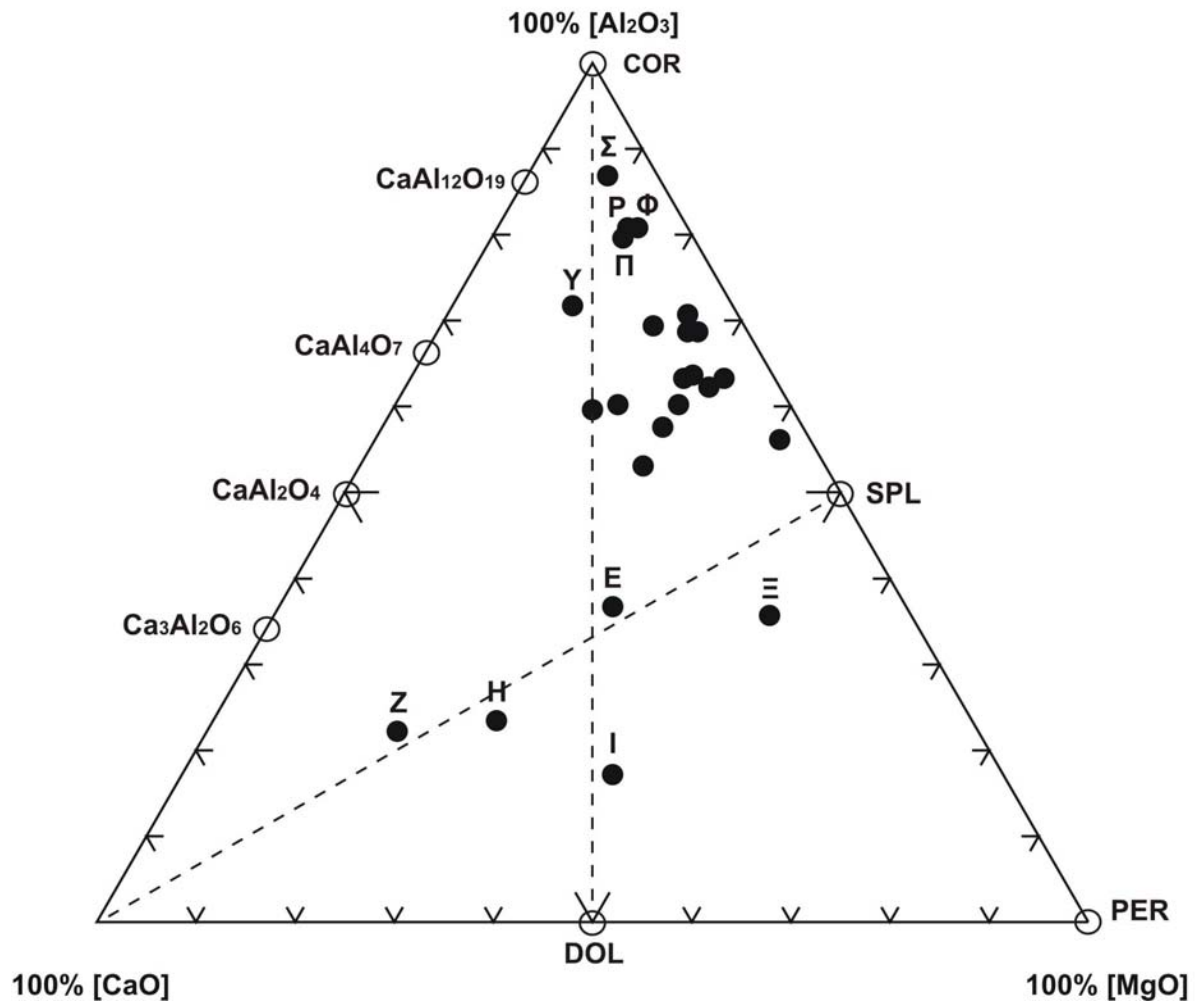
Σχήμα 52. Τριαδικό διάγραμμα $([CaO]+[MgO]) - [Al_2O_3] - [SiO_2]$.



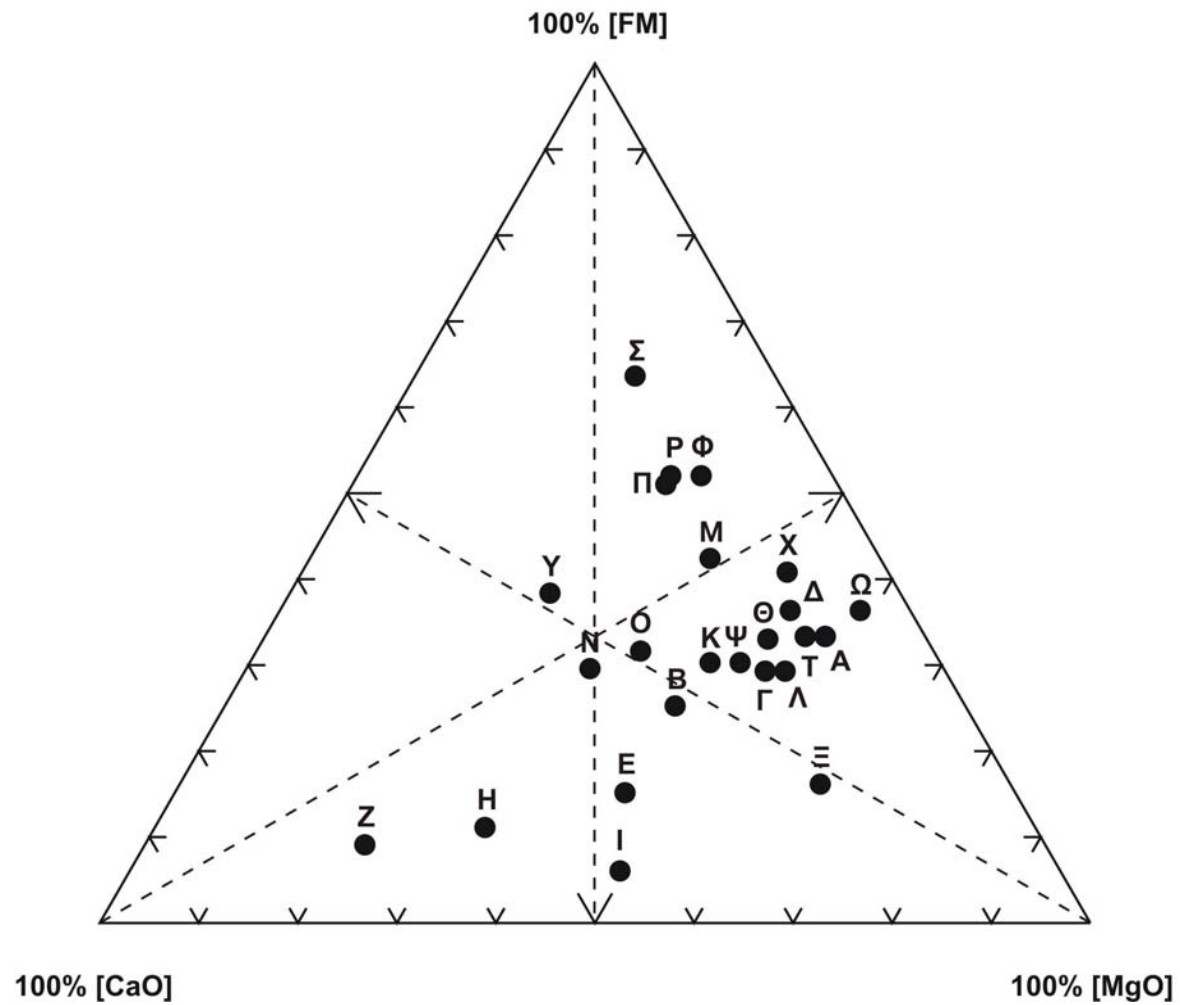
Σχήμα 53. Τριαδικό διάγραμμα [Alk] - [Al₂O₃] - [SiO₂].



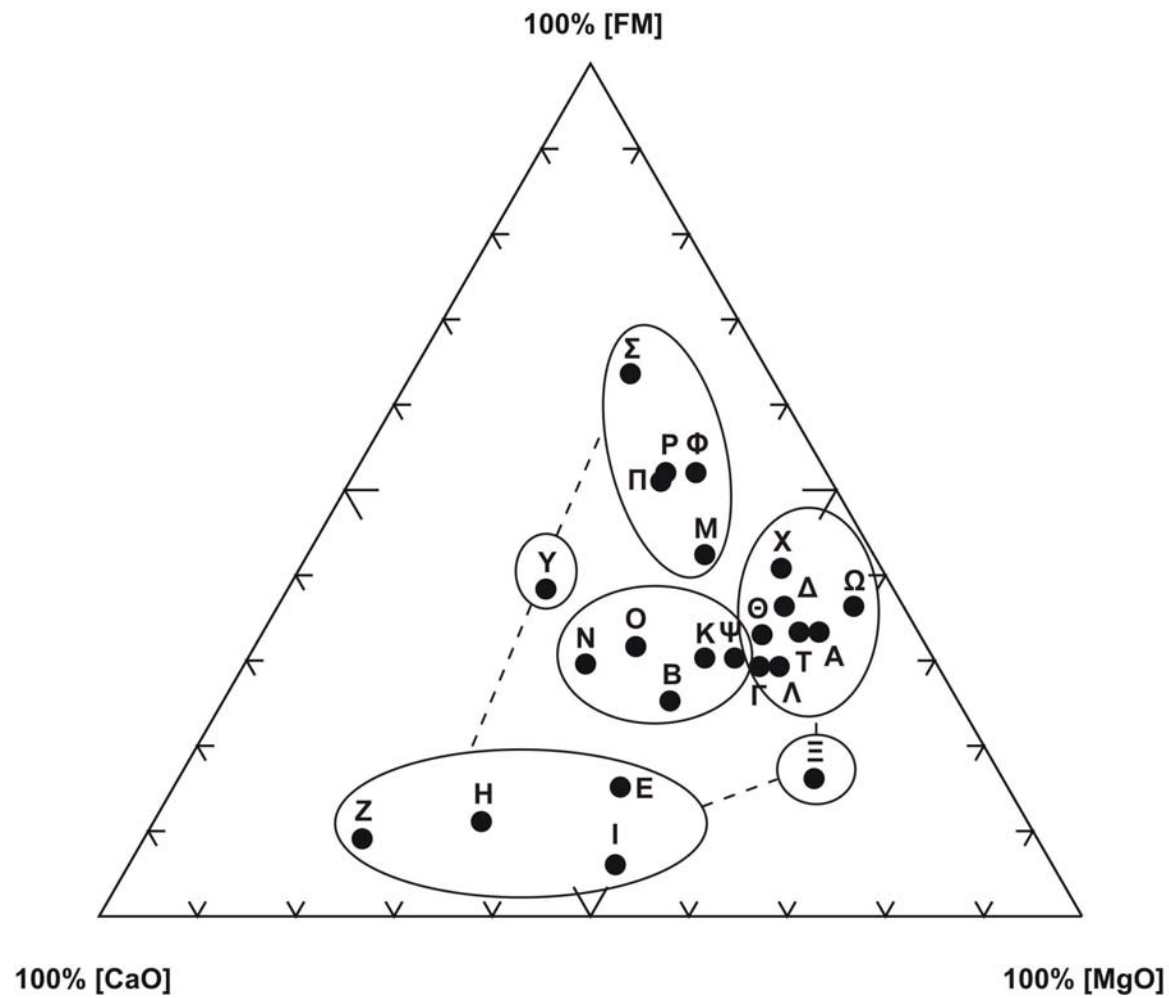
Σχήμα 54. Τριαδικό διάγραμμα $[SiO_2]$ - $[CaO]$ - $[MgO]$.



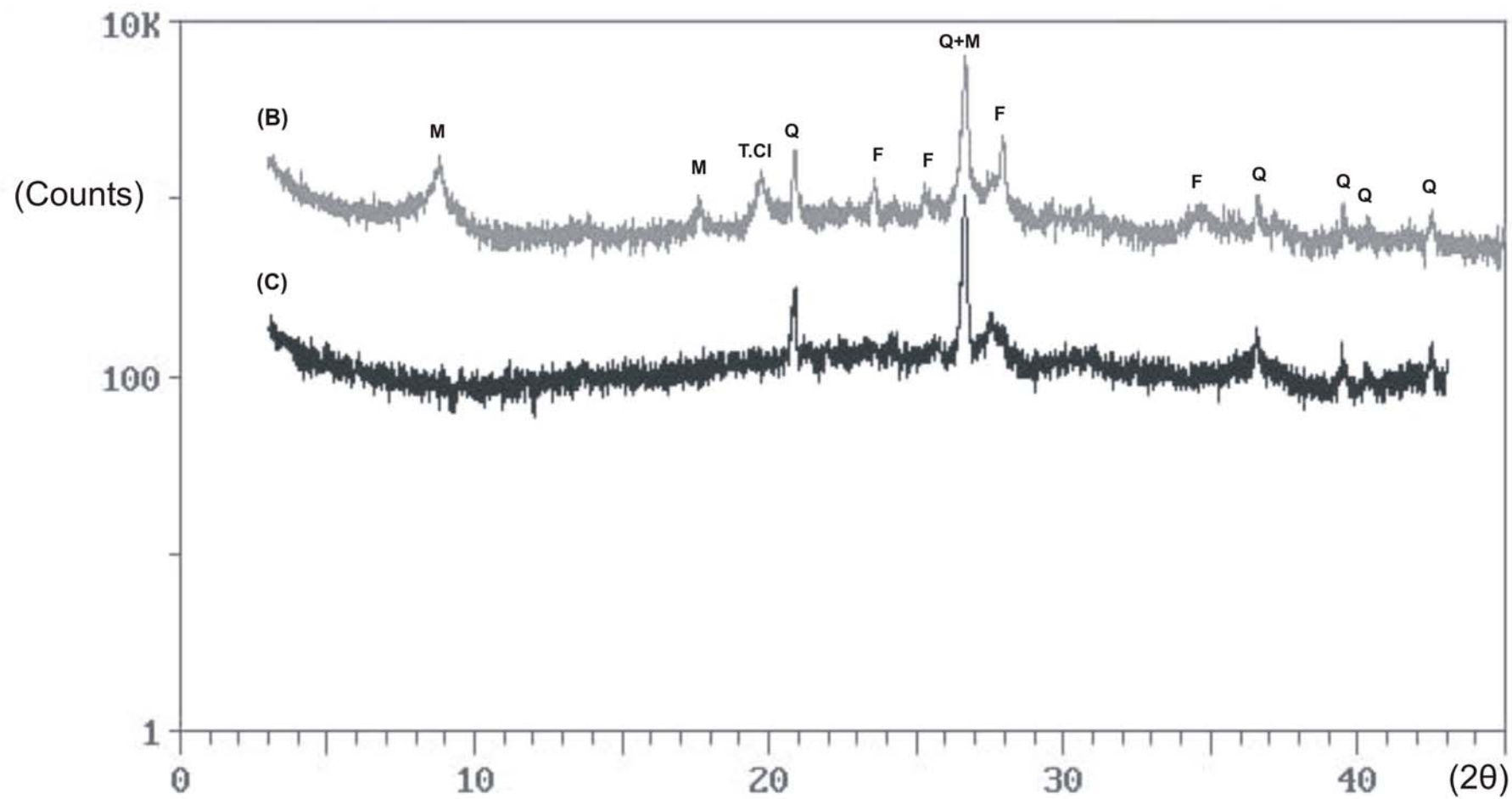
Σχήμα 55. Τριαδικό διάγραμμα $[Al_2O_3]$ - $[CaO]$ - $[MgO]$.



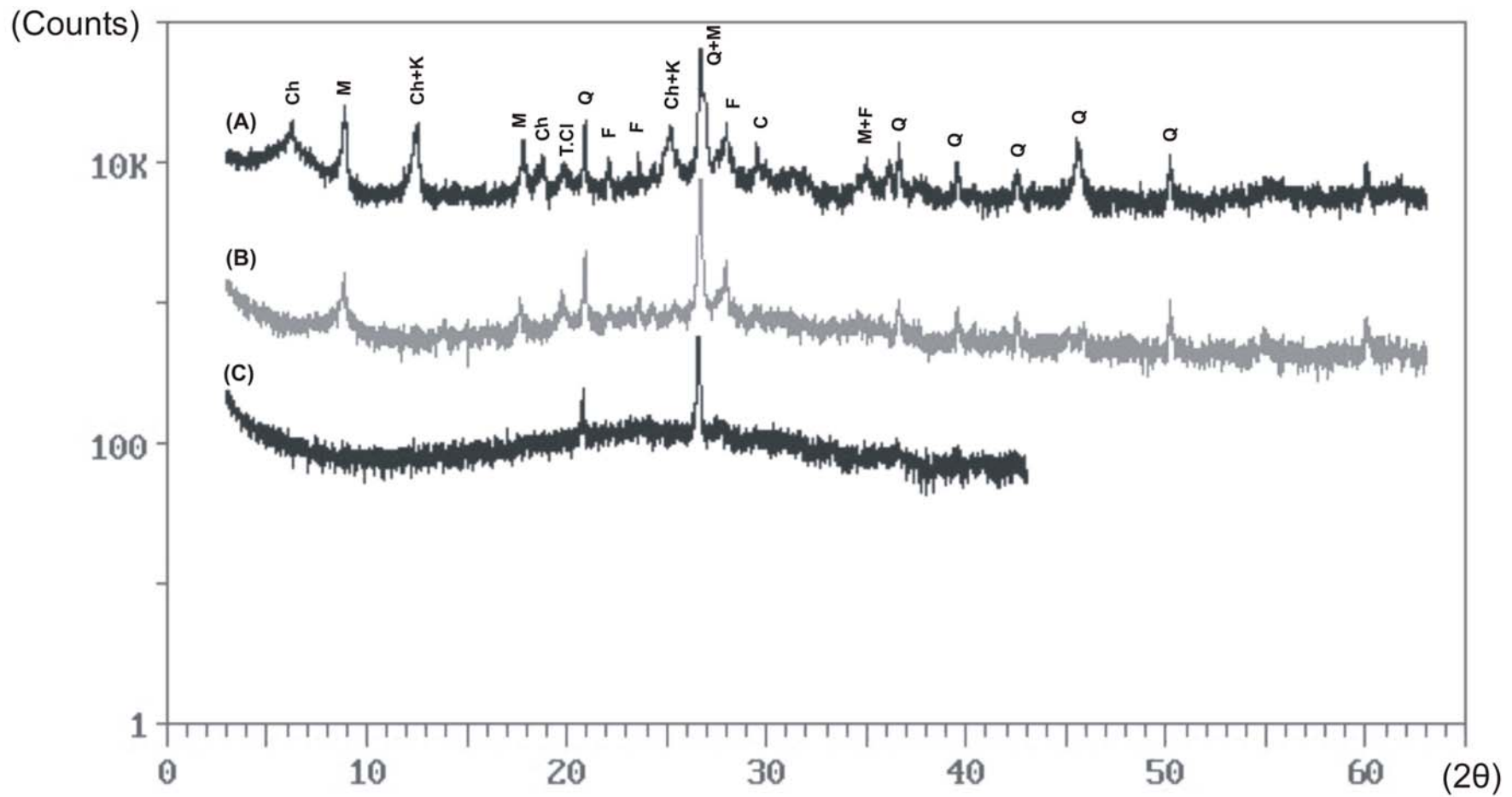
Σχήμα 56. Τριαδικό διάγραμμα [FM] - [CaO] - [MgO].



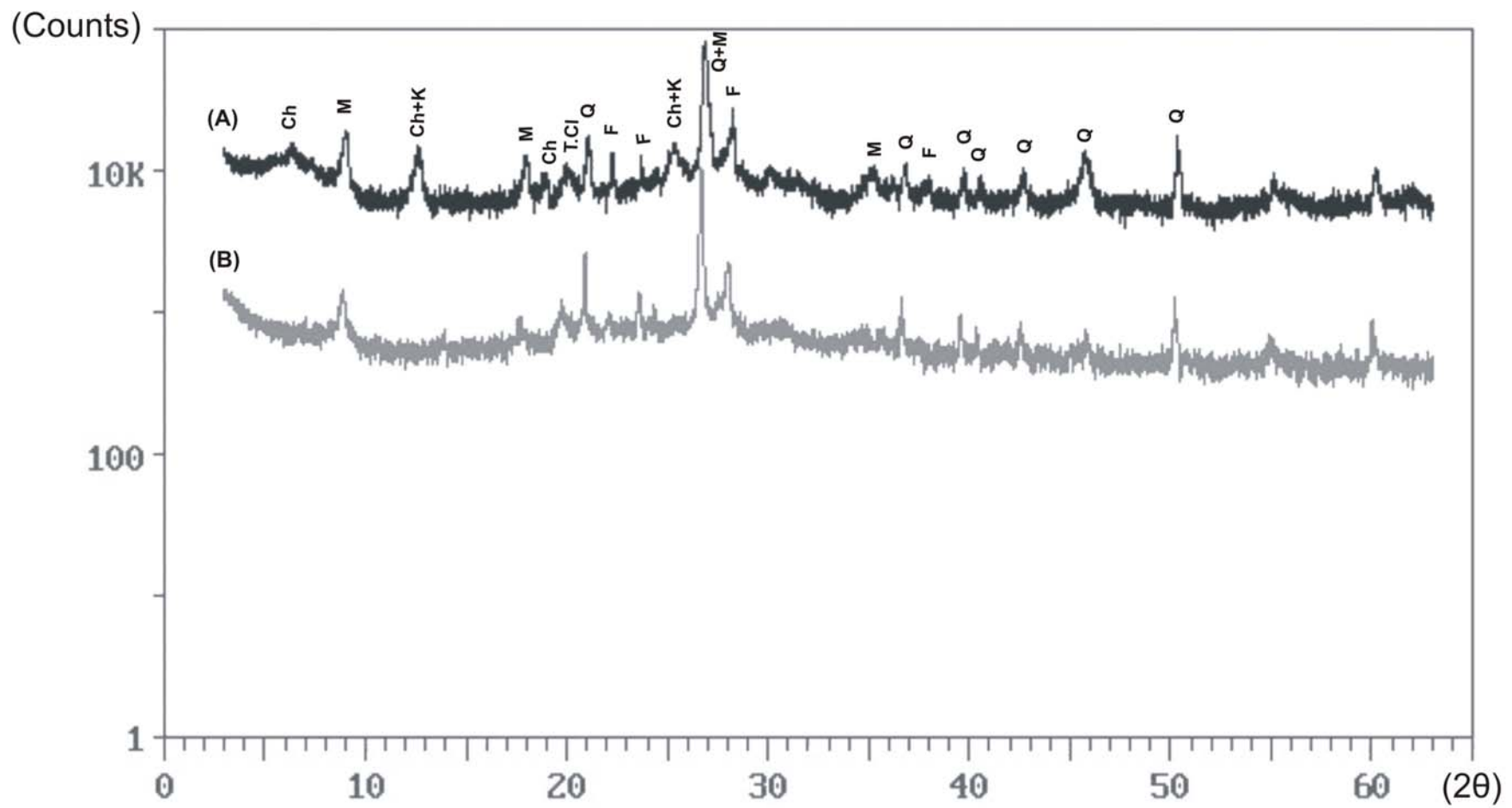
Σχήμα 57. Τριαδικό διάγραμμα [FM] - [CaO] - [MgO].



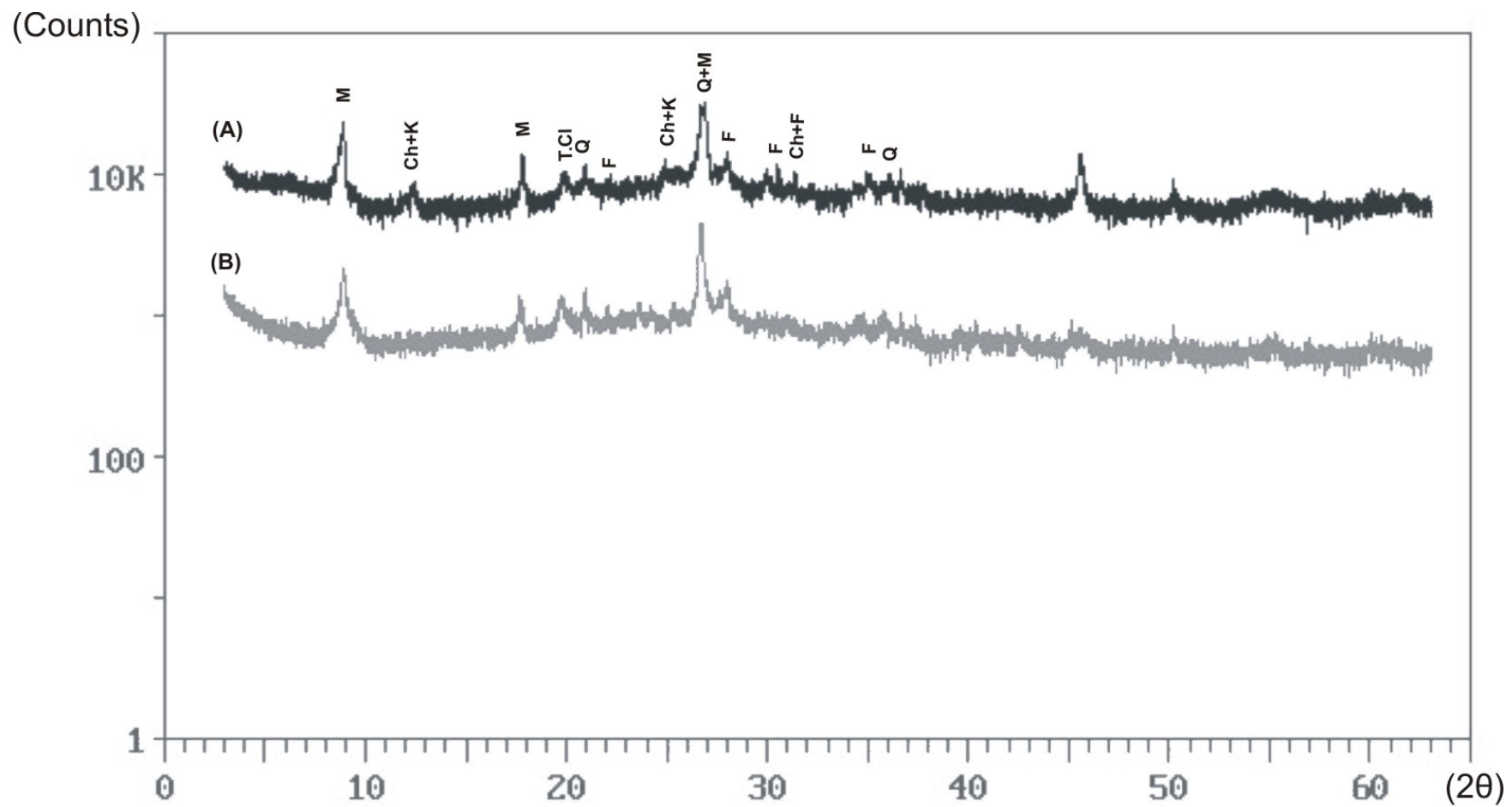
Σχήμα 58. Περιθλασιγράμματα δείγματος A [(B) : στους 750° C, (C) : στους 950° C].



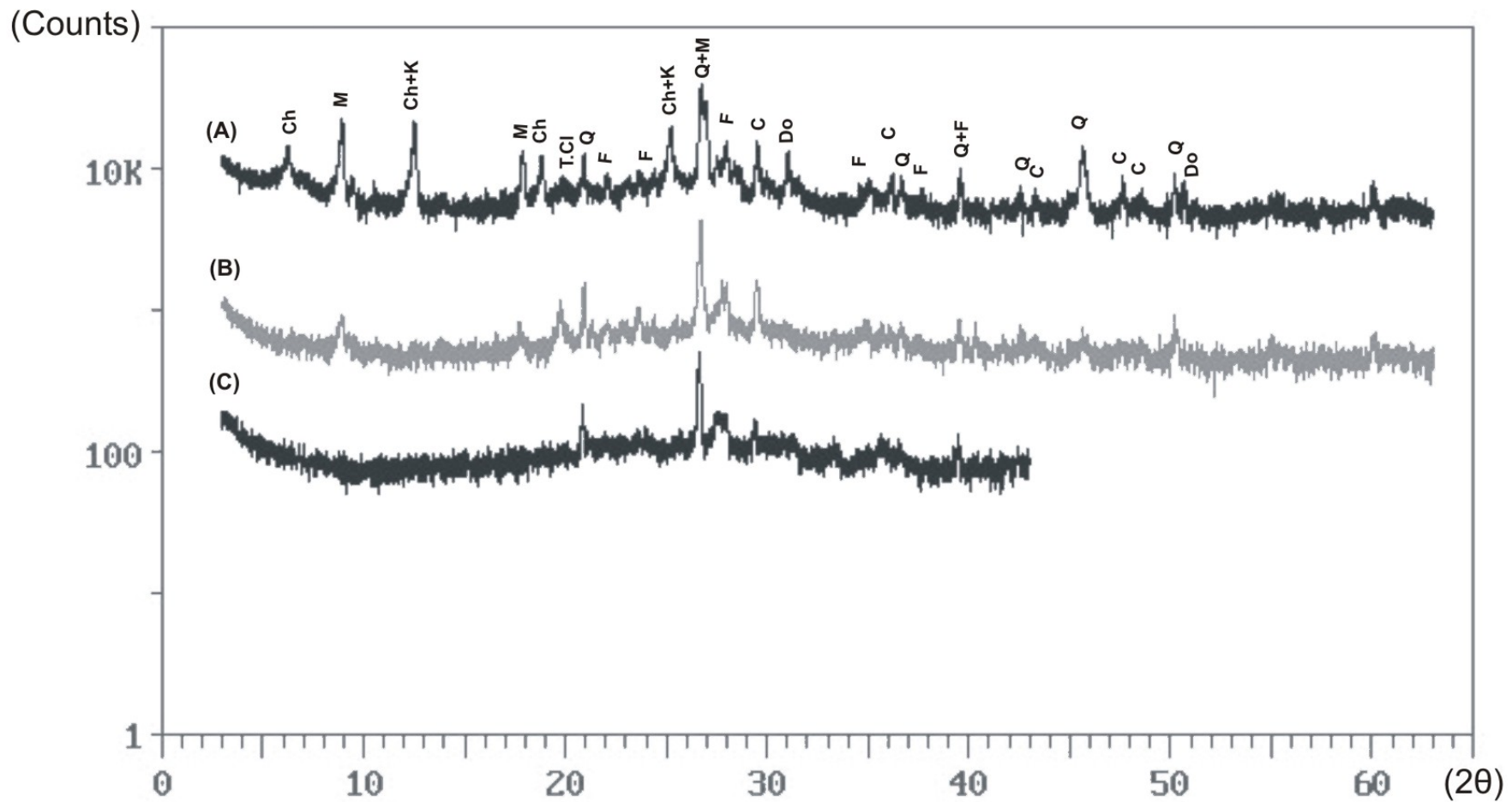
Σχήμα 59. Περιθλασιγράμματα δείγματος B [(A) : στο άψητο υλικό, (B) : στους 750° C, (C) : στους 950° C].



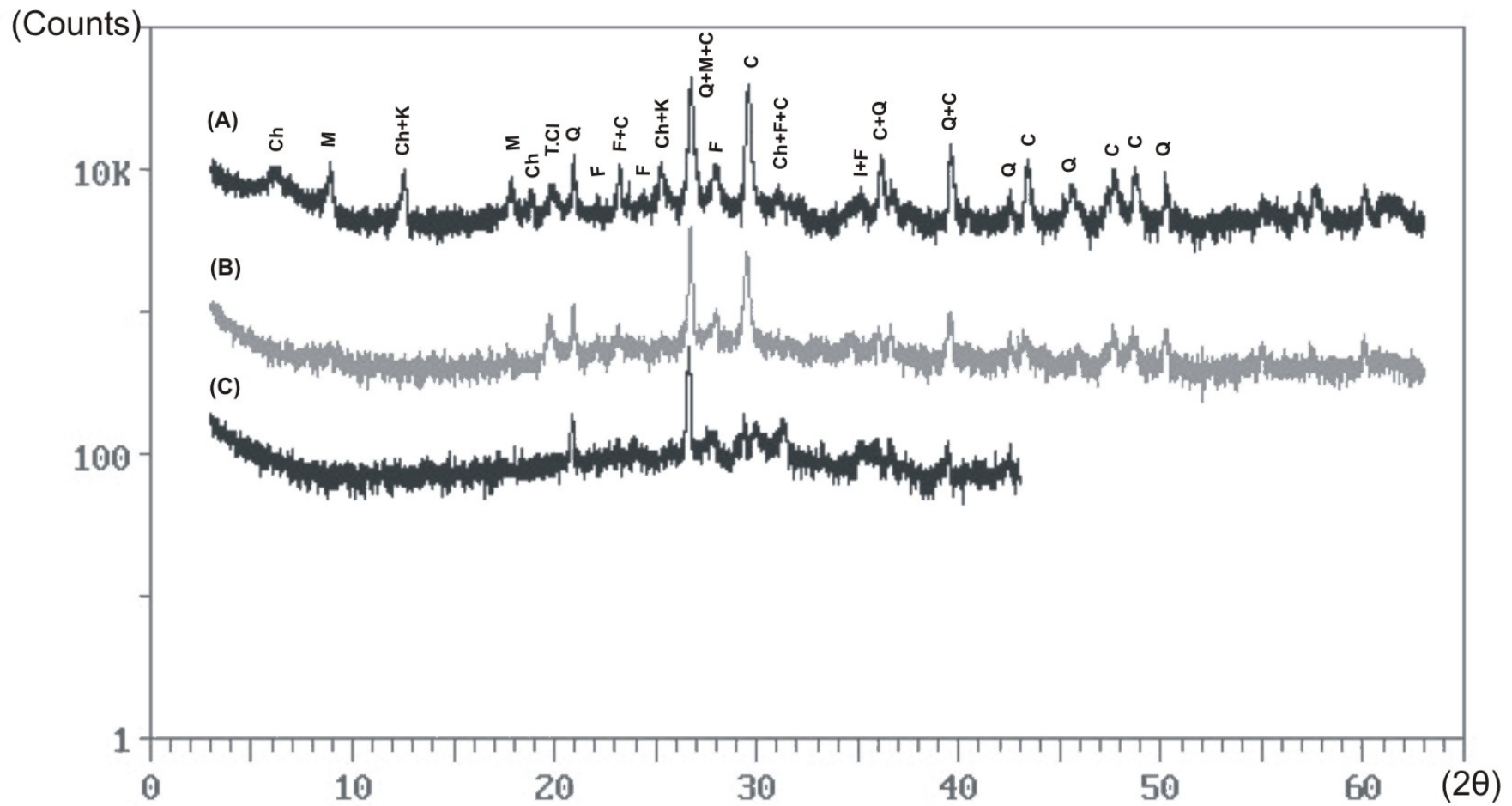
Σχήμα 60. Περιθλασιγράμματα δείγματος Γ [(A) : στο άψητο υλικό, (B) : στους 750° C].



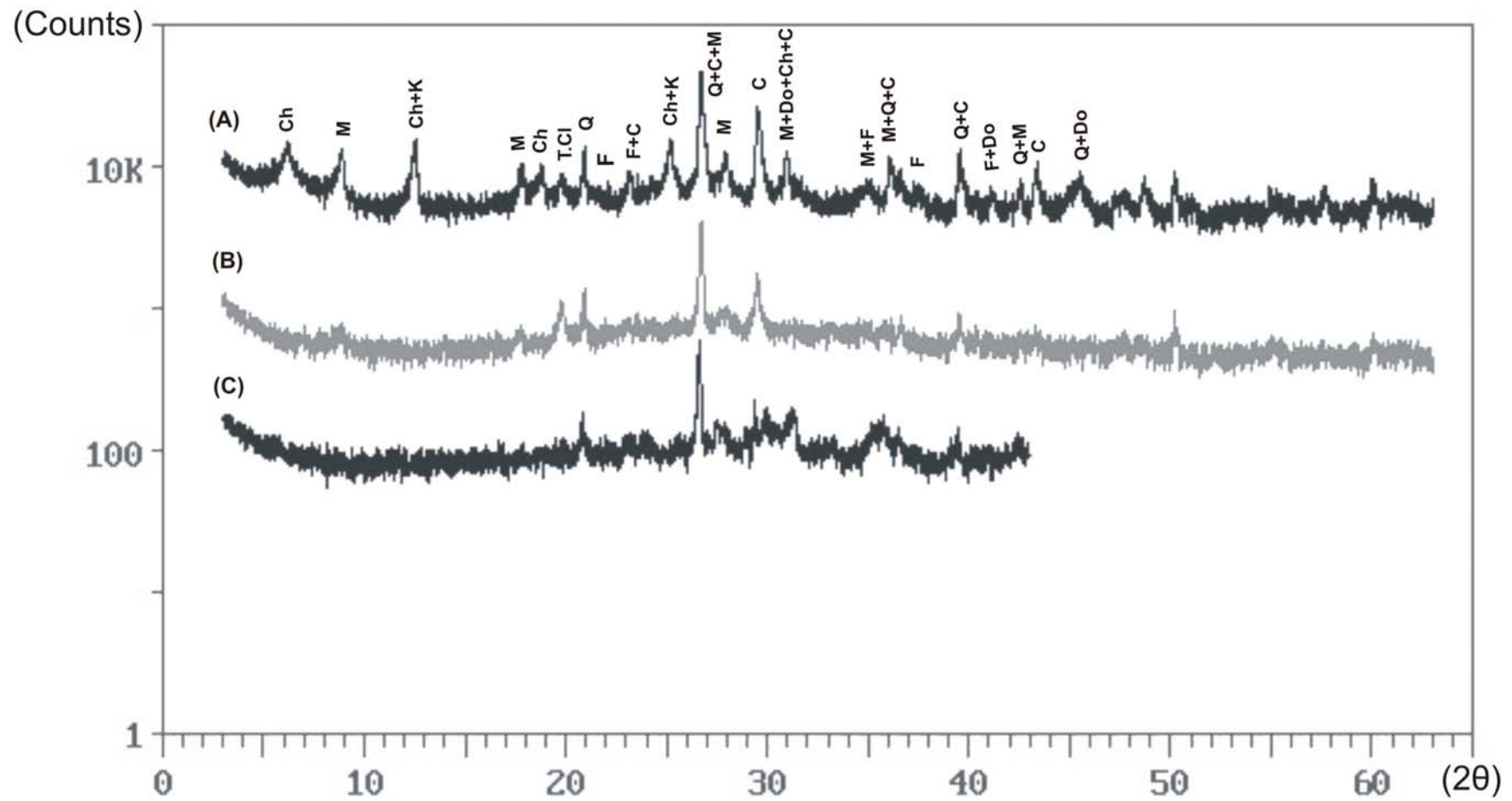
Σχήμα 61. Περιθλασιγράμματα δείγματος Δ [(A) : στο άψητο υλικό, (B) : στους 750° C].



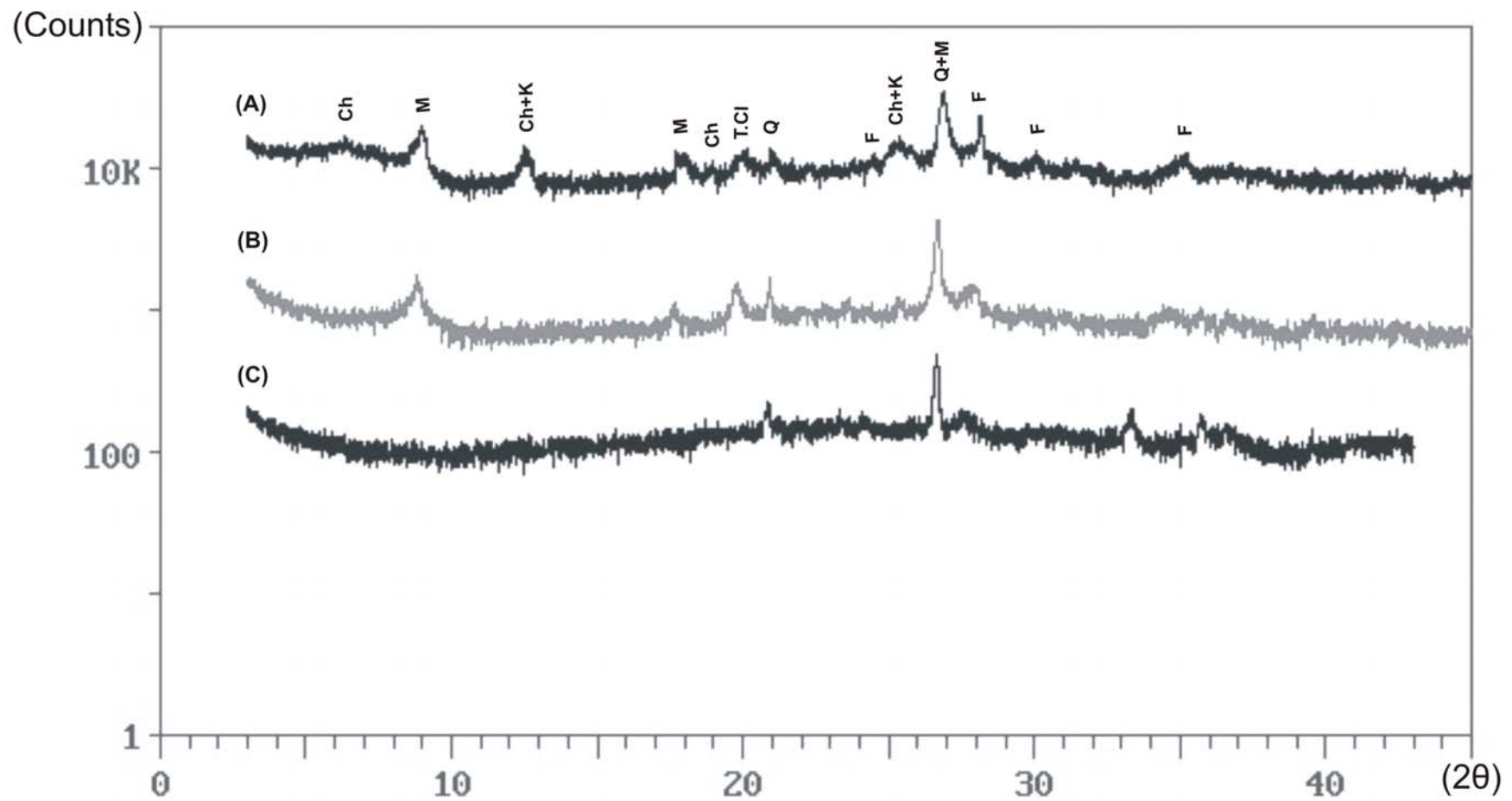
Σχήμα 62. Περιθλασιγράμματα δείγματος E [(A) : στο άψητο υλικό, (B) : στους 750° C, (C) : στους 950° C].



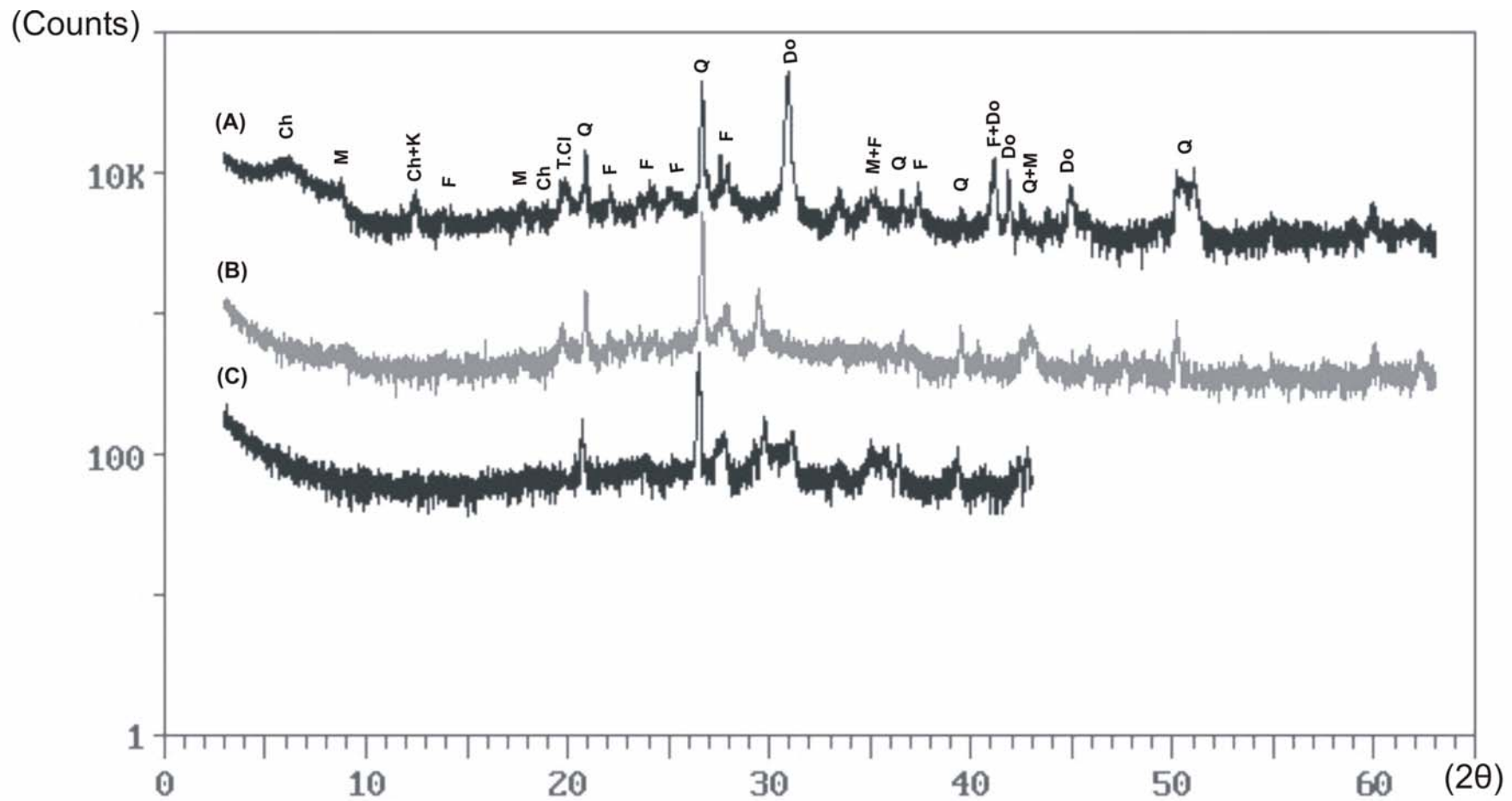
Σχήμα 63. Περιθλασιγράμματα δείγματος Z [(A) : στο άψητο υλικό, (B) : στους 750° C, (C) : στους 950° C].



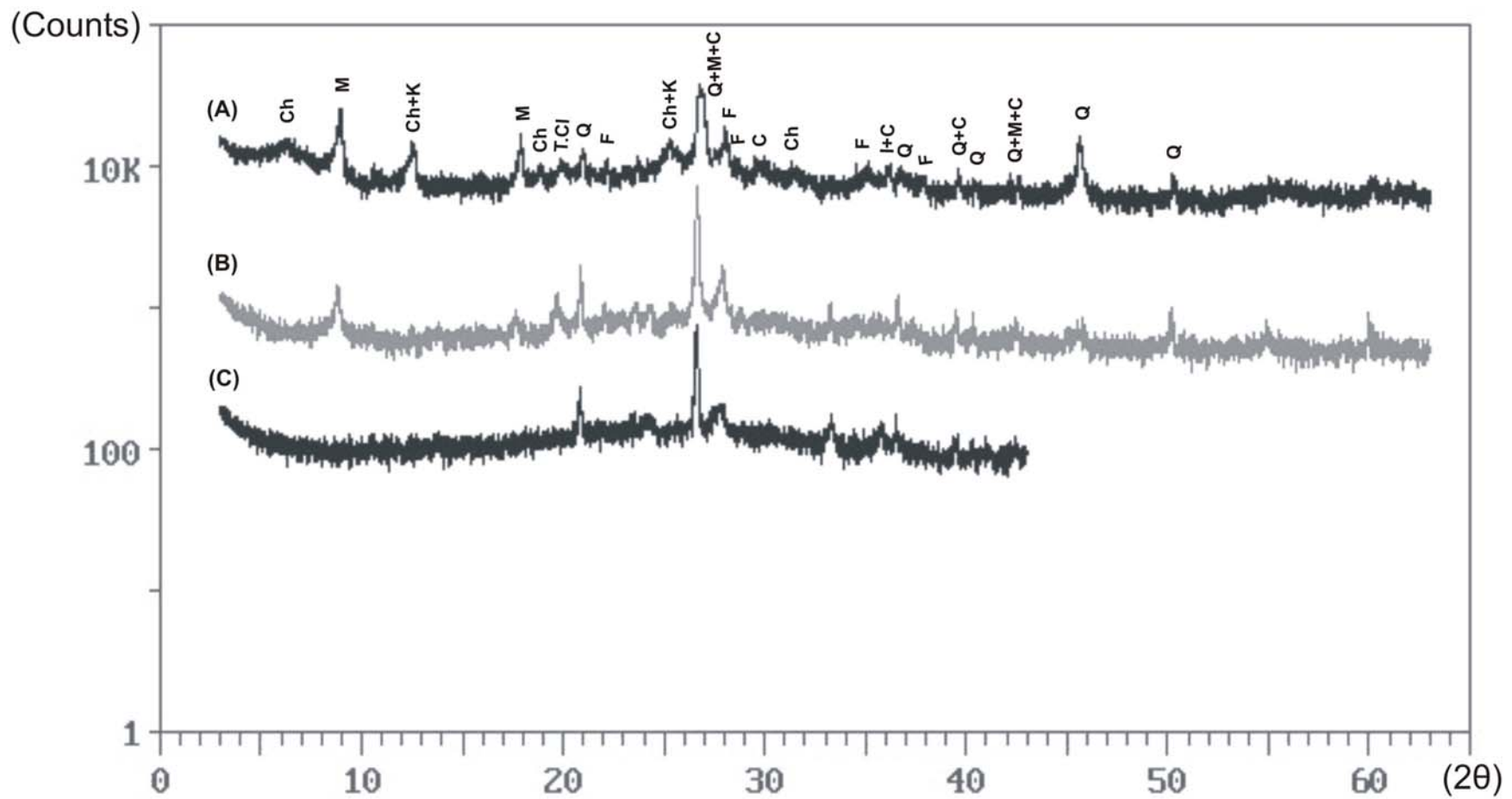
Σχήμα 64. Περιθλασιγράμματα δείγματος H [(A) : στο άψητο υλικό, (B) : στους 750° C, (C) : στους 950° C].



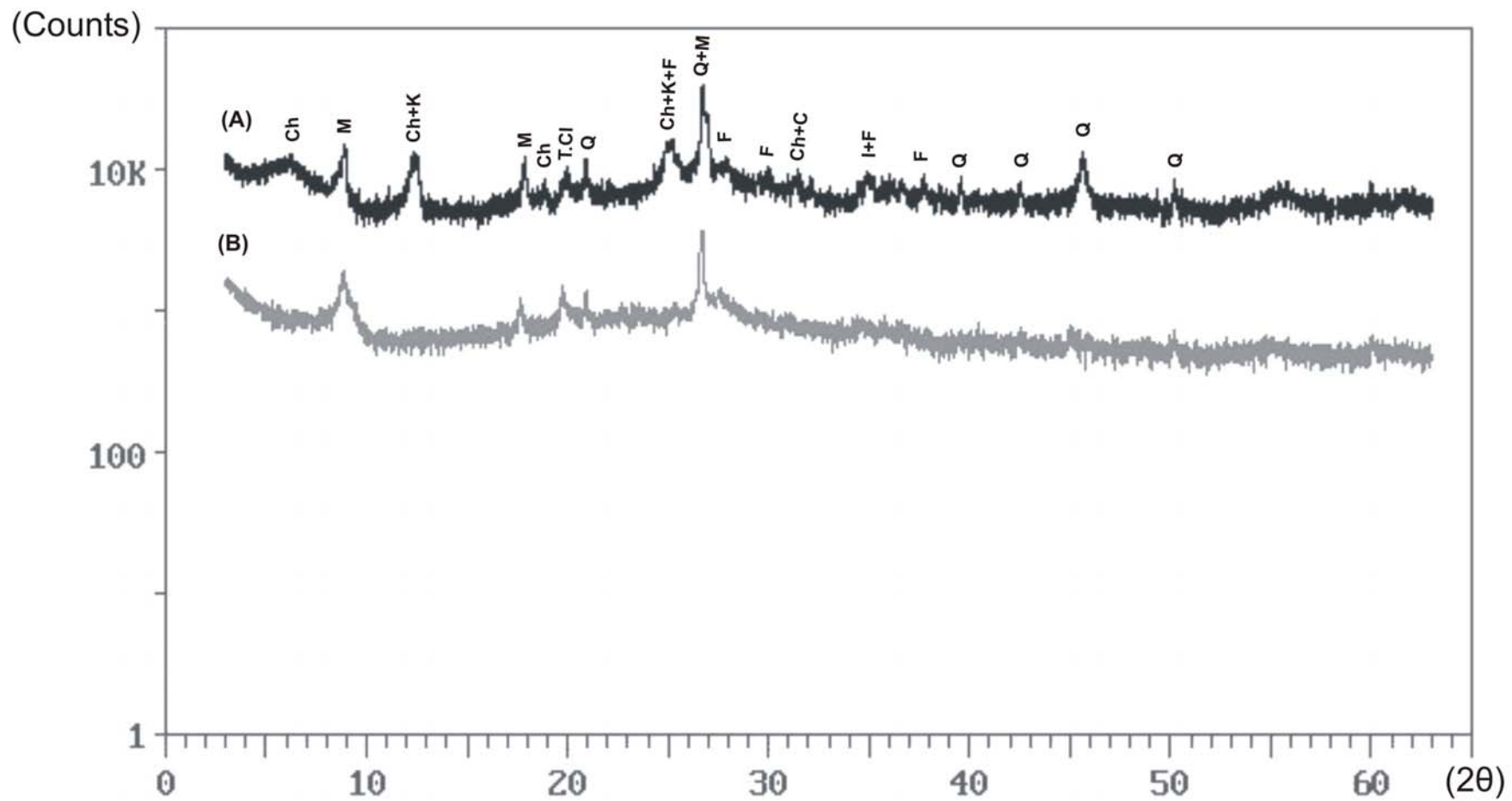
Σχήμα 65. Περιθλασιγράμματα δείγματος Θ [(A) : στο άψητο υλικό, (B) : στους 750°C , (C) : στους 950°C].



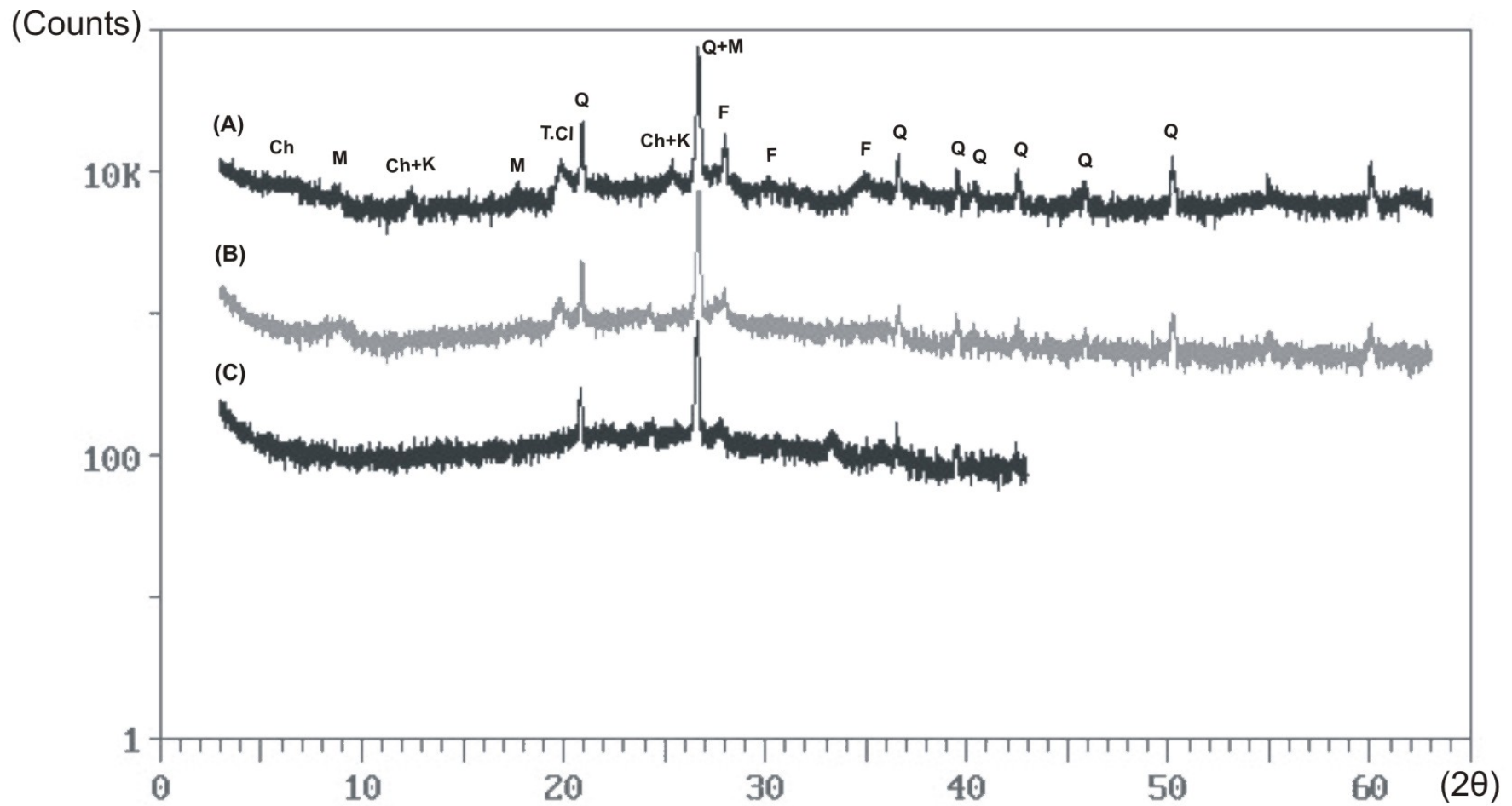
Σχήμα 66. Περιθλασιγράμματα δείγματος I [(A) : στο άψητο υλικό, (B) : στους 750° C, (C) : στους 950° C].



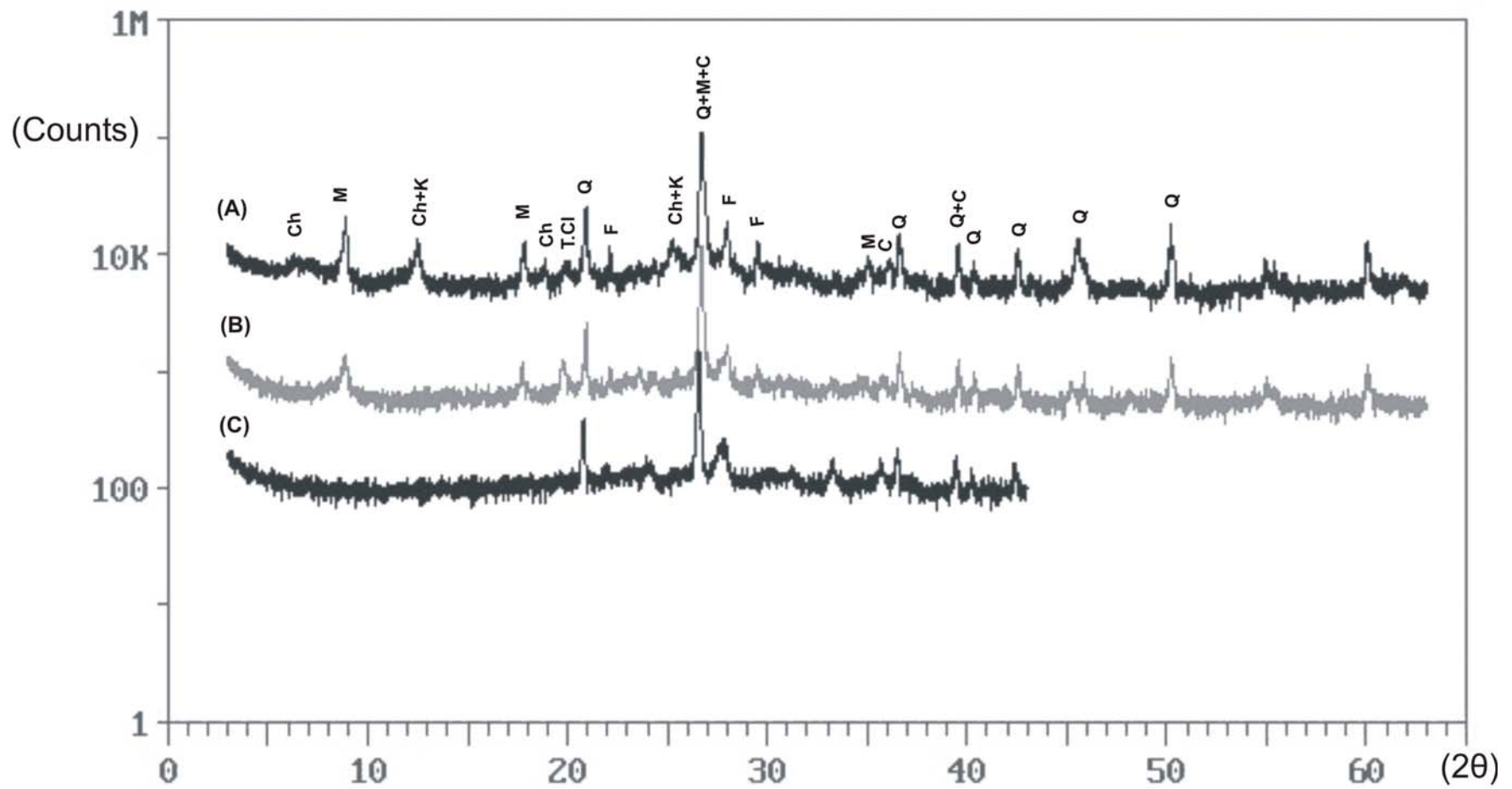
Σχήμα 67. Περιθλασιγράμματα δείγματος Κ [(A) : στο άψητο υλικό, (B) : στους 750° C, (C) : στους 950° C].



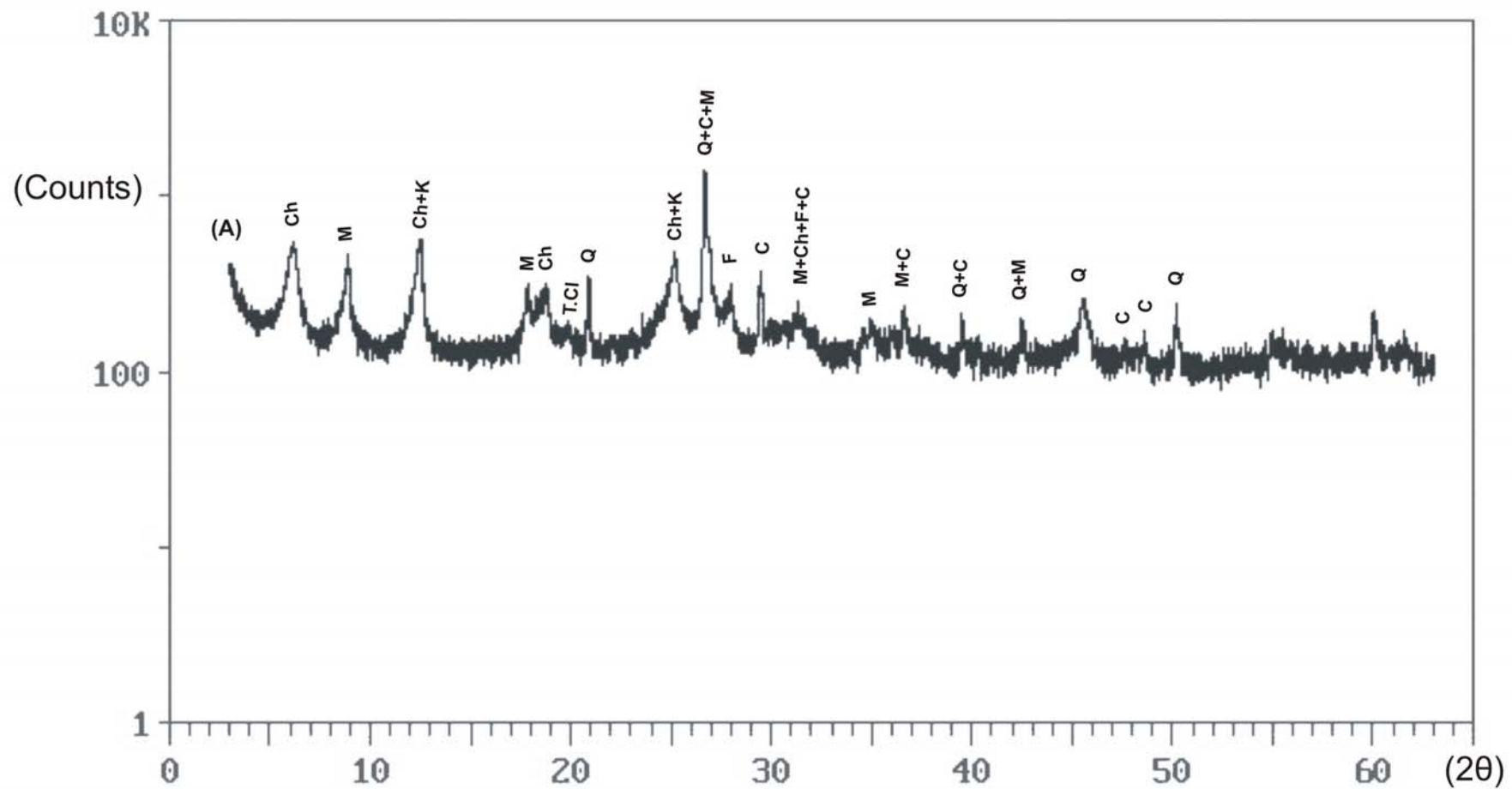
Σχήμα 68. Περιθλασιγράμματα δείγματος Λ [(A) : στο άψητο υλικό, (B) : στους 750° C].



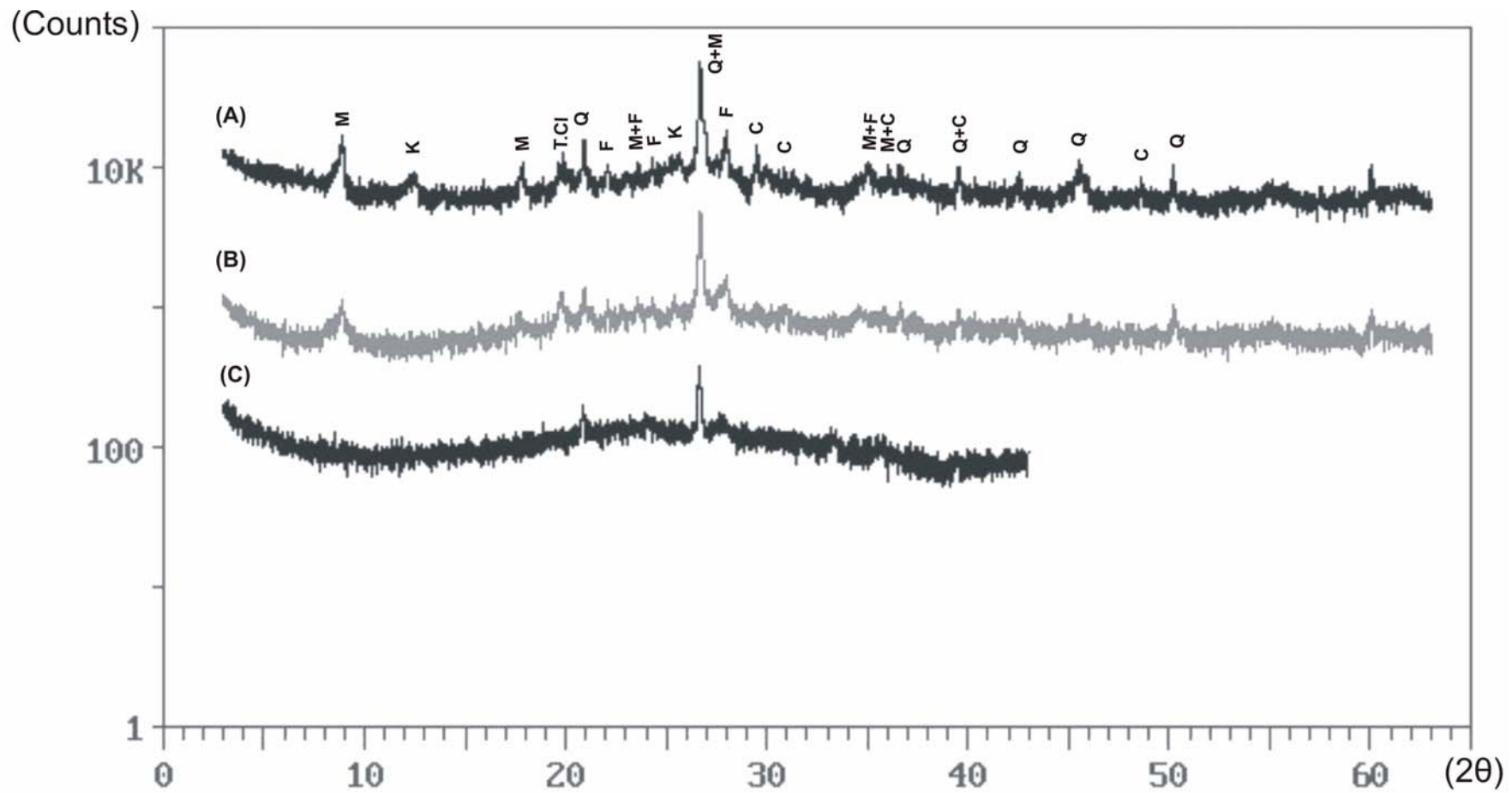
Σχήμα 69. Περιθλασιγράμματα δείγματος M [(A) : στο άψητο υλικό, (B) : στους 750° C, (C) : στους 950° C].



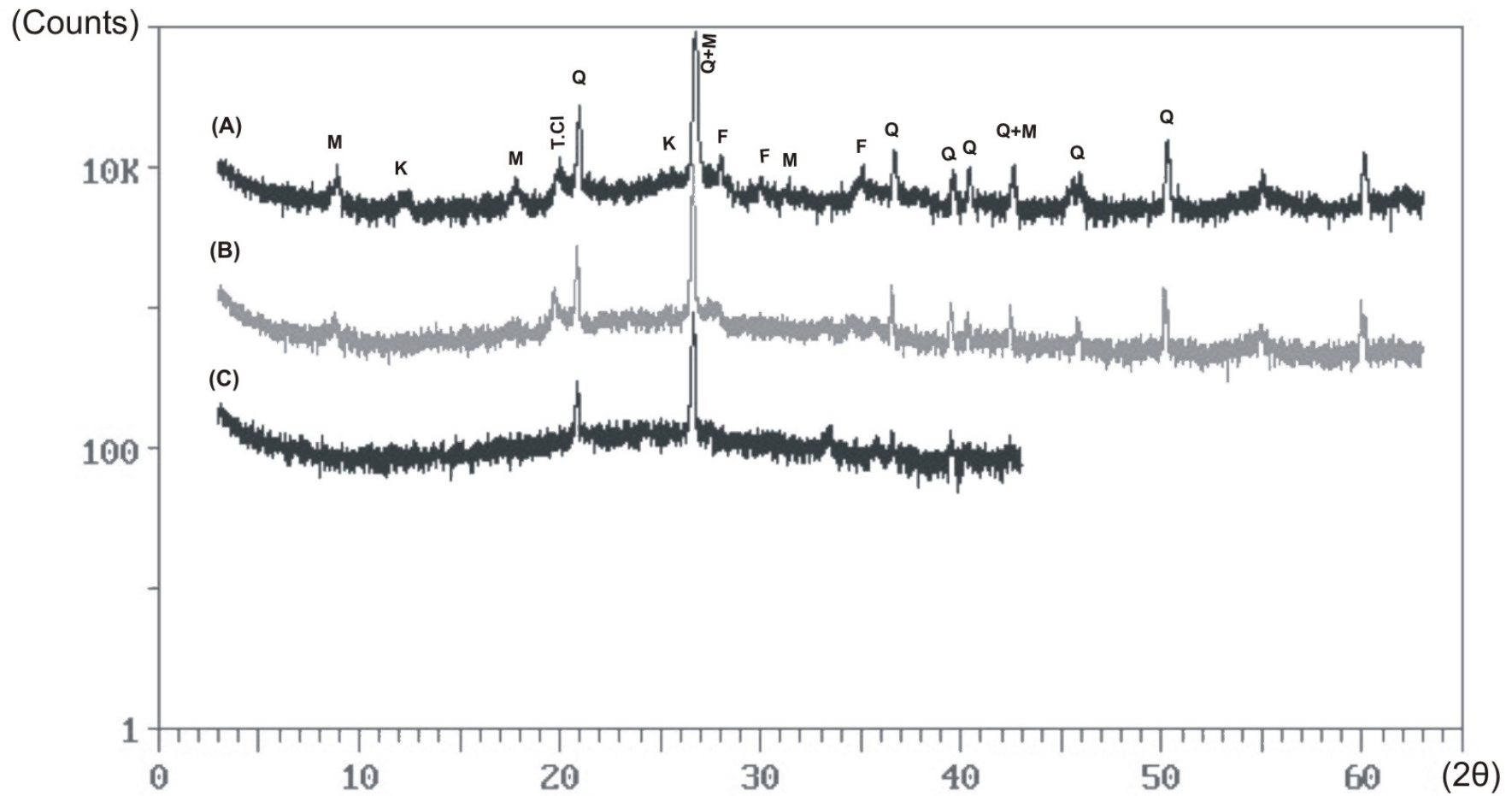
Σχήμα 70. Περιθλασιγράμματα δείγματος N [(A) : στο άψητο υλικό, (B) : στους 750° C, (C) : στους 950° C].



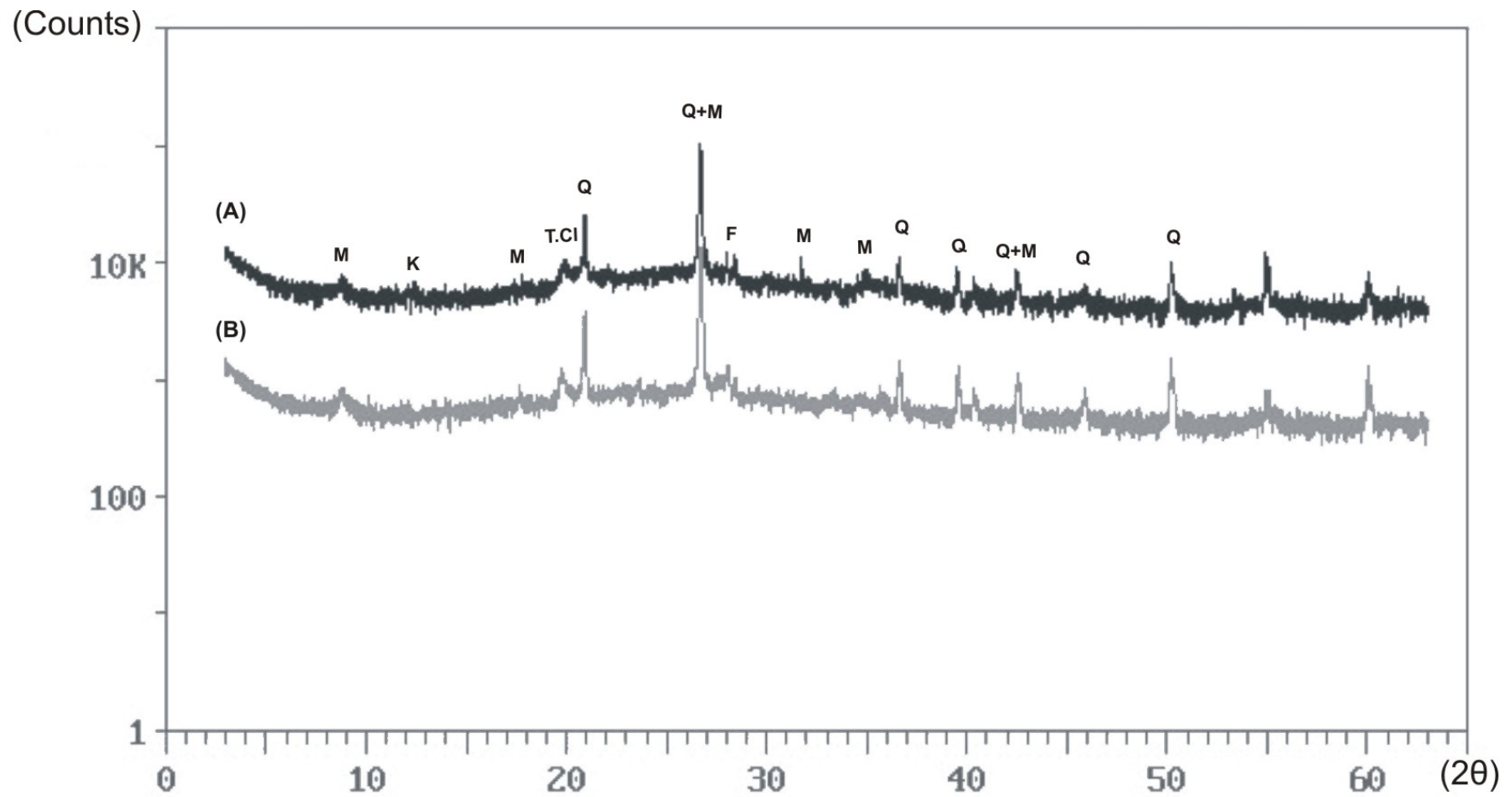
Σχήμα 71. Περιθλασίγραμμα δείγματος Ξ [(A) : στο άψητο υλικό].



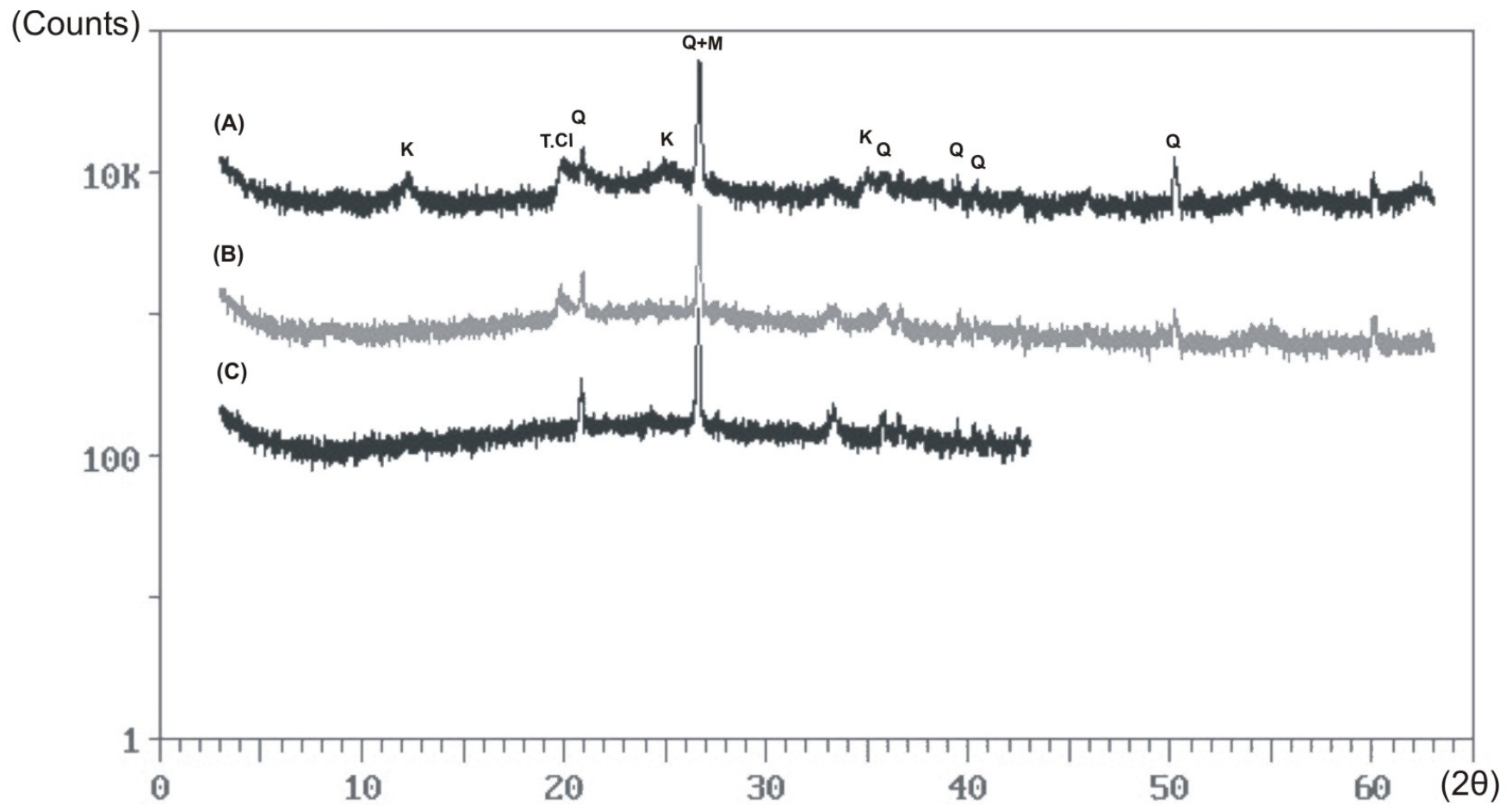
Σχήμα 72. Περιθλασιγράμματα δείγματος O [(A) : στο άψητο υλικό, (B) : στους 750° C, (C) : στους 950° C].



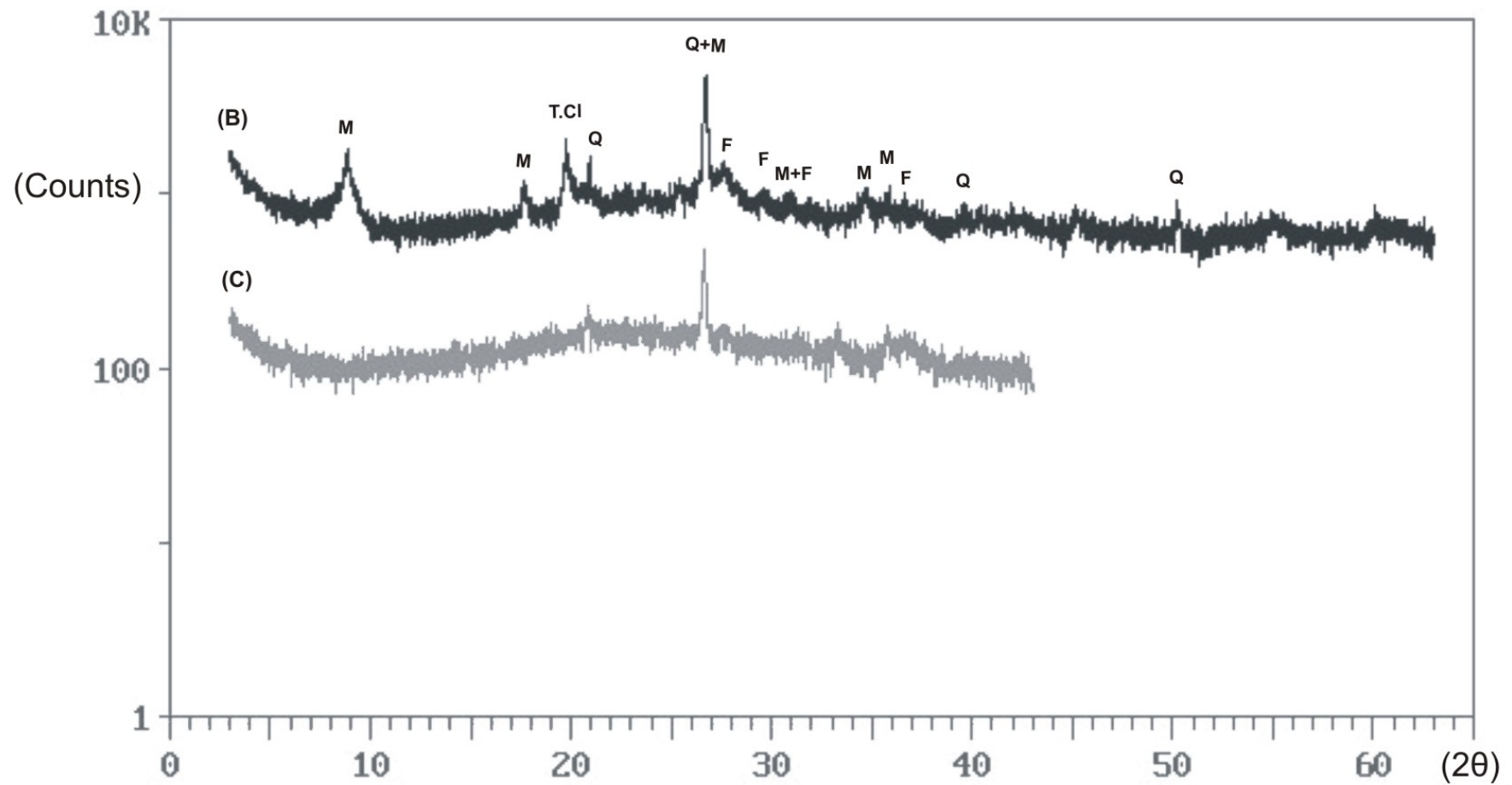
Σχήμα 73. Περιθλασιγράμματα δείγματος Π [(A) : στο άψητο υλικό, (B) : στους 750° C, (C) : στους 950° C].



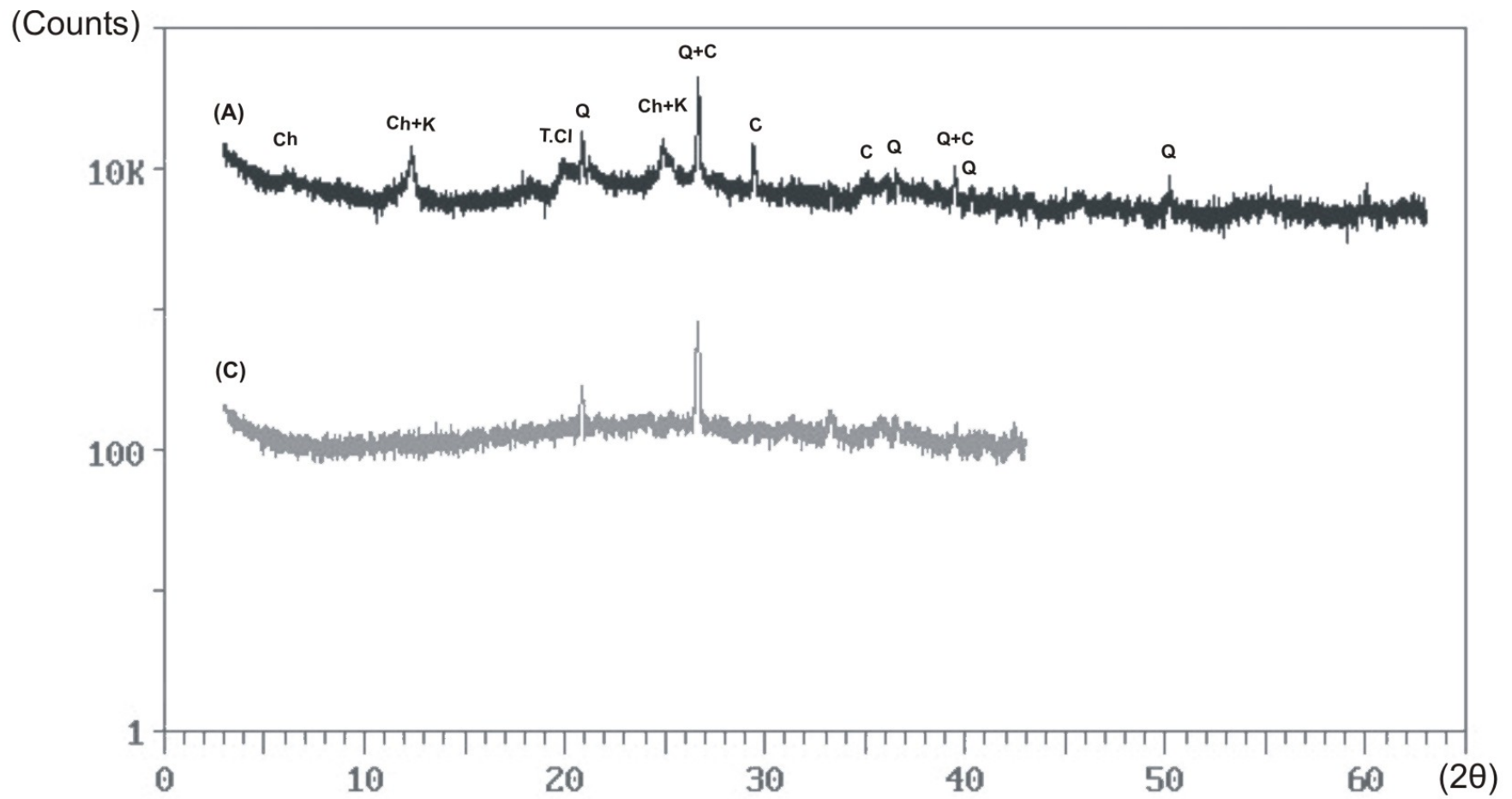
Σχήμα 74. Περιθλασιγράμματα δείγματος P [(A) : στο άψητο υλικό, (B) : στους 750° C].



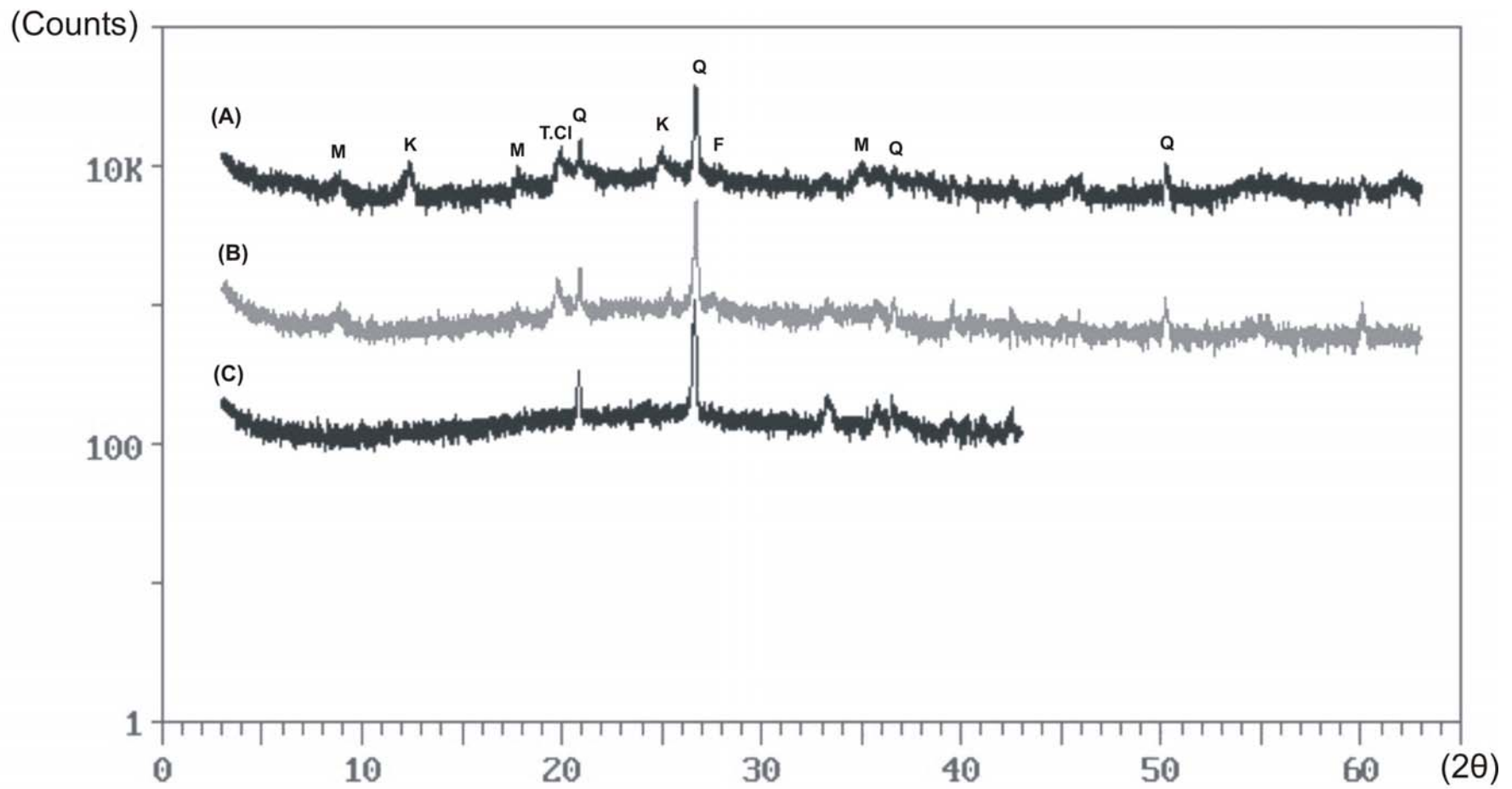
Σχήμα 75. Περιθλασιγράμματα δείγματος Σ [(A) : στο άψητο υλικό, (B) : στους 750° C, (C) : στους 950° C].



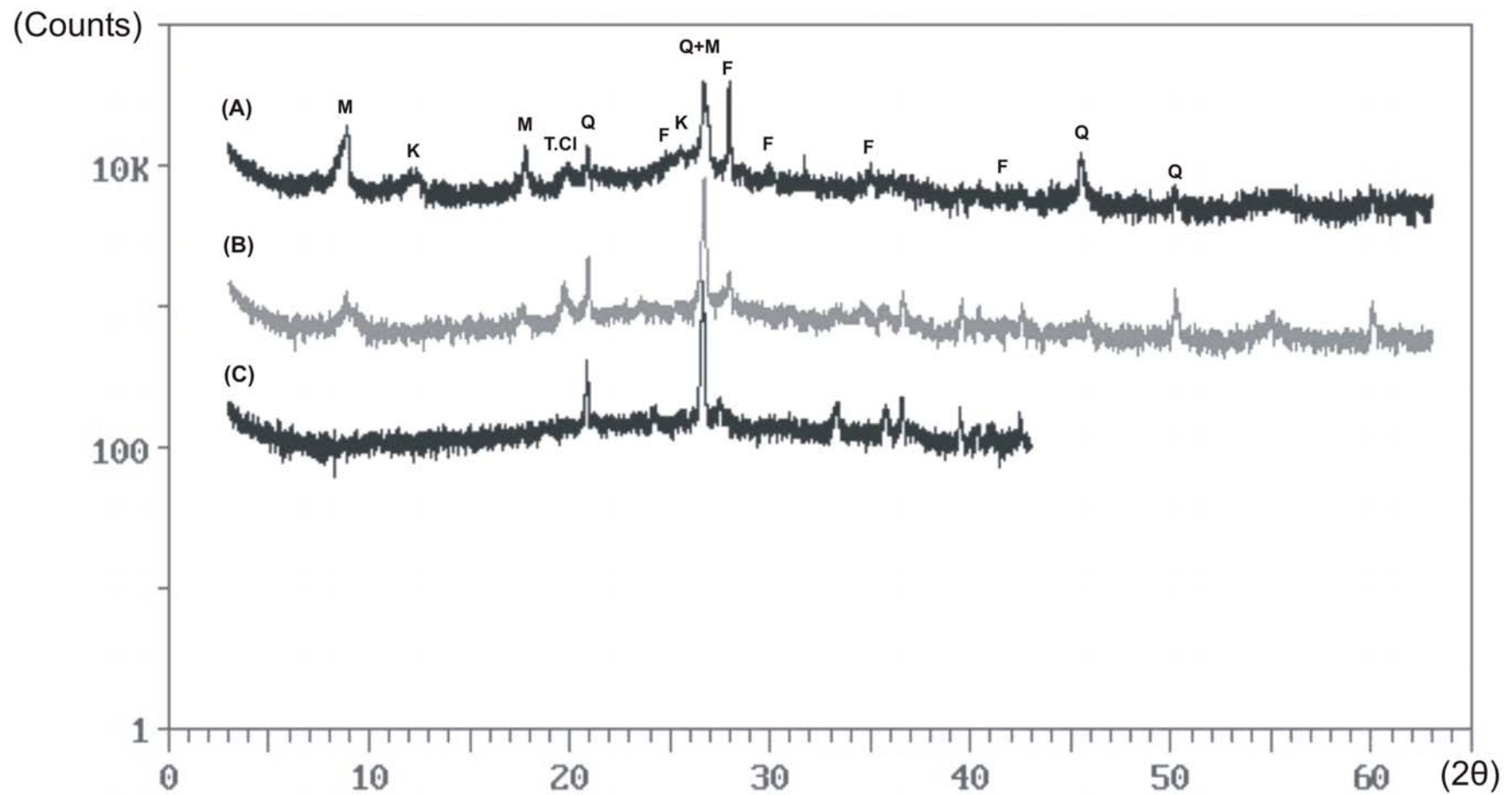
Σχήμα 76. Περιθλασιγράμματα δείγματος T [(B) : στους 750° C, (C) : στους 950° C].



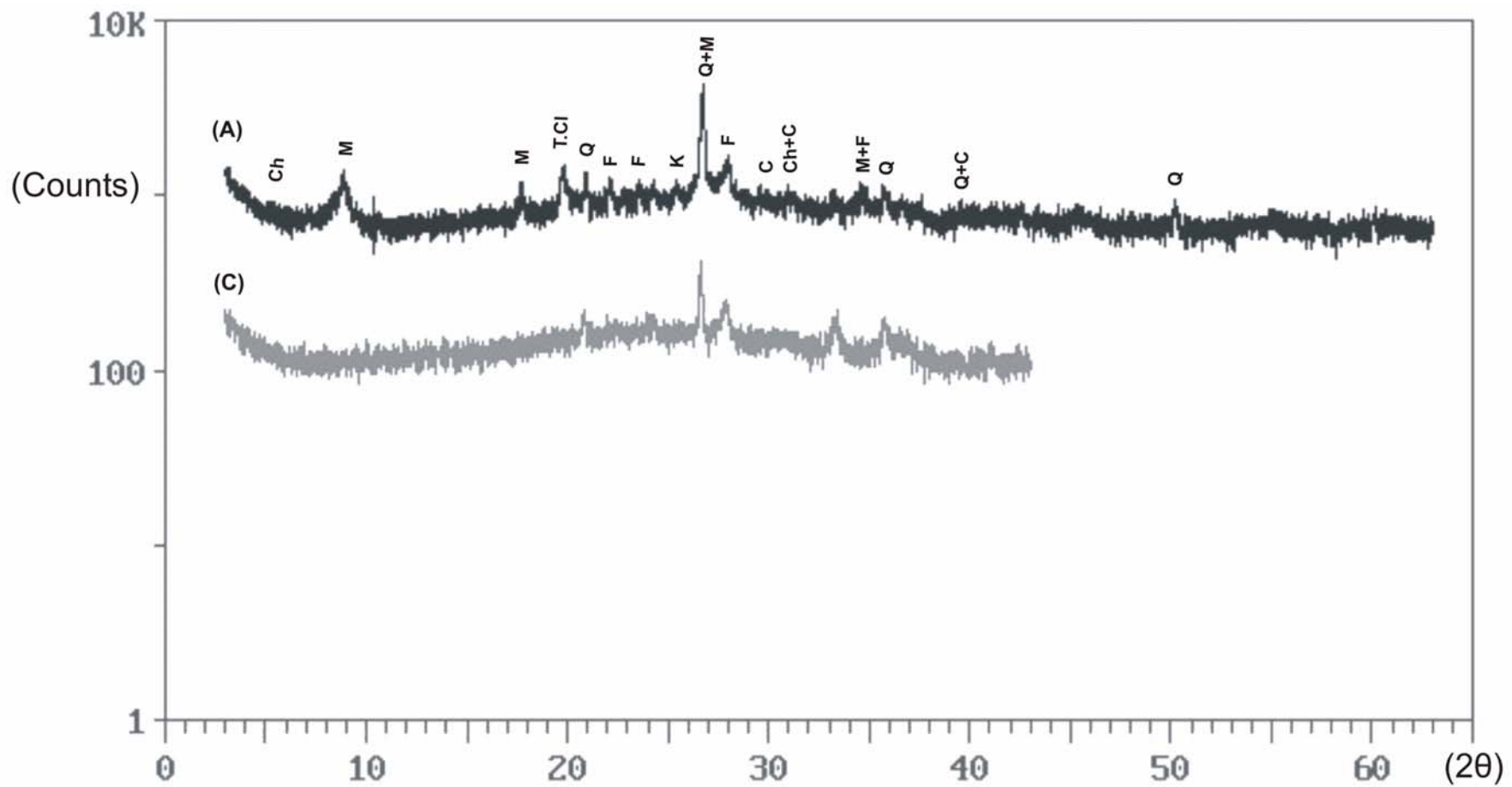
Σχήμα 77. Περιθλασιγράμματα δείγματος Y [(A) : στο άψητο υλικό, (C) : στους 950° C].



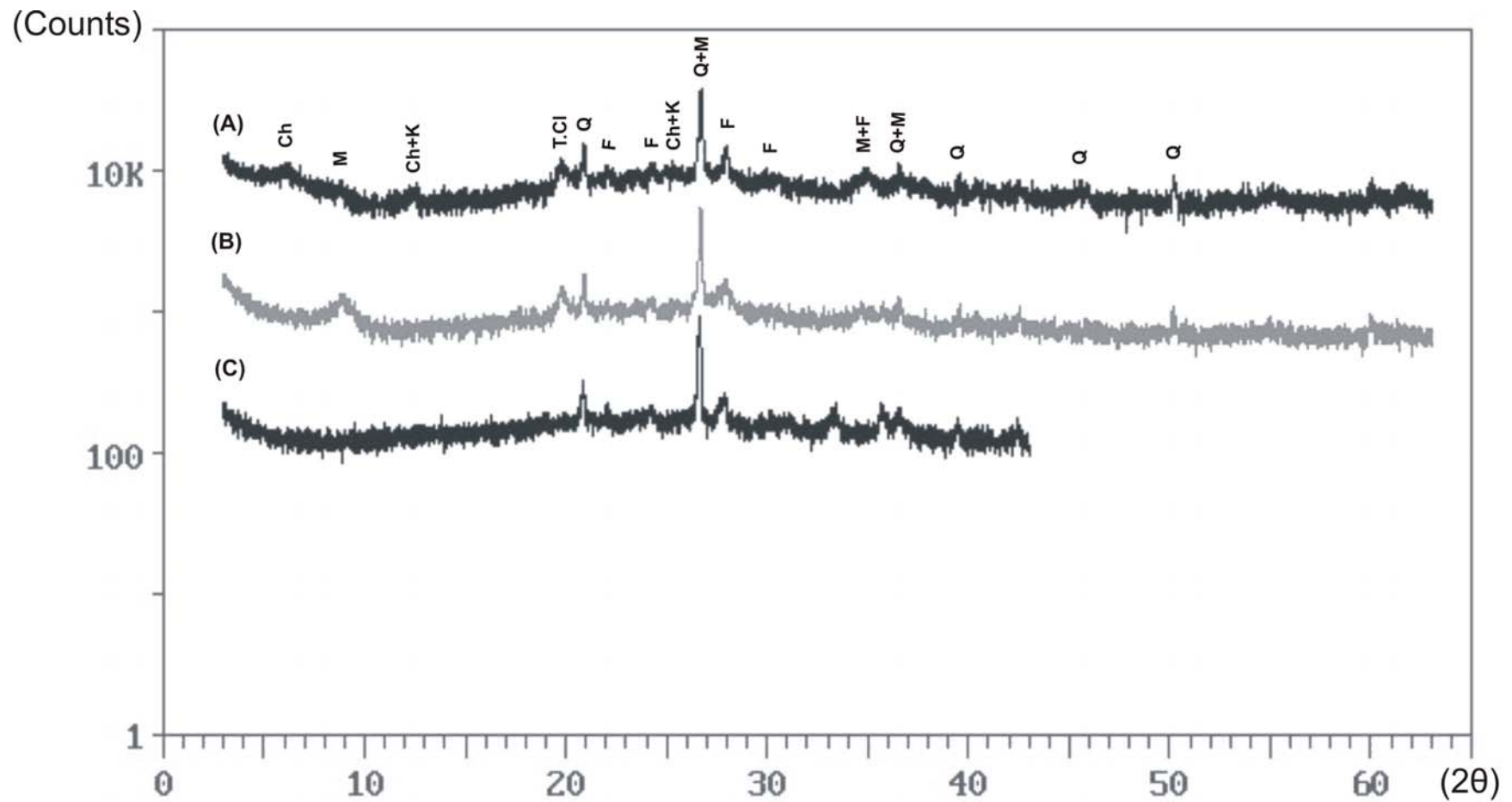
Σχήμα 78. Περιθλασιγράμματα δείγματος Φ [(A) : στο άψητο υλικό, (B) : στους 750° C, (C) : στους 950° C].



Σχήμα 79. Περιθλασιγράμματα δείγματος X [(A) : στο άψητο υλικό, (B) : στους 750° C, (C) : στους 950° C].



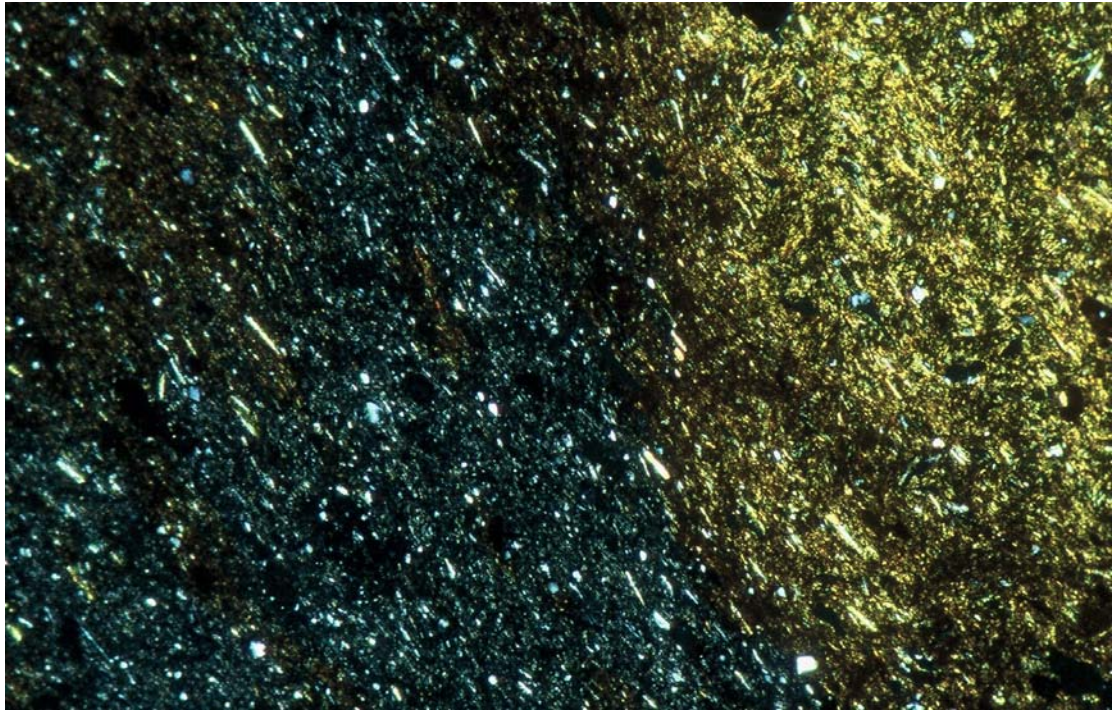
Σχήμα 80. Περιθλασιγράμματα δείγματος Ψ [(A) : στο άψητο υλικό, (C) : στους 950° C].



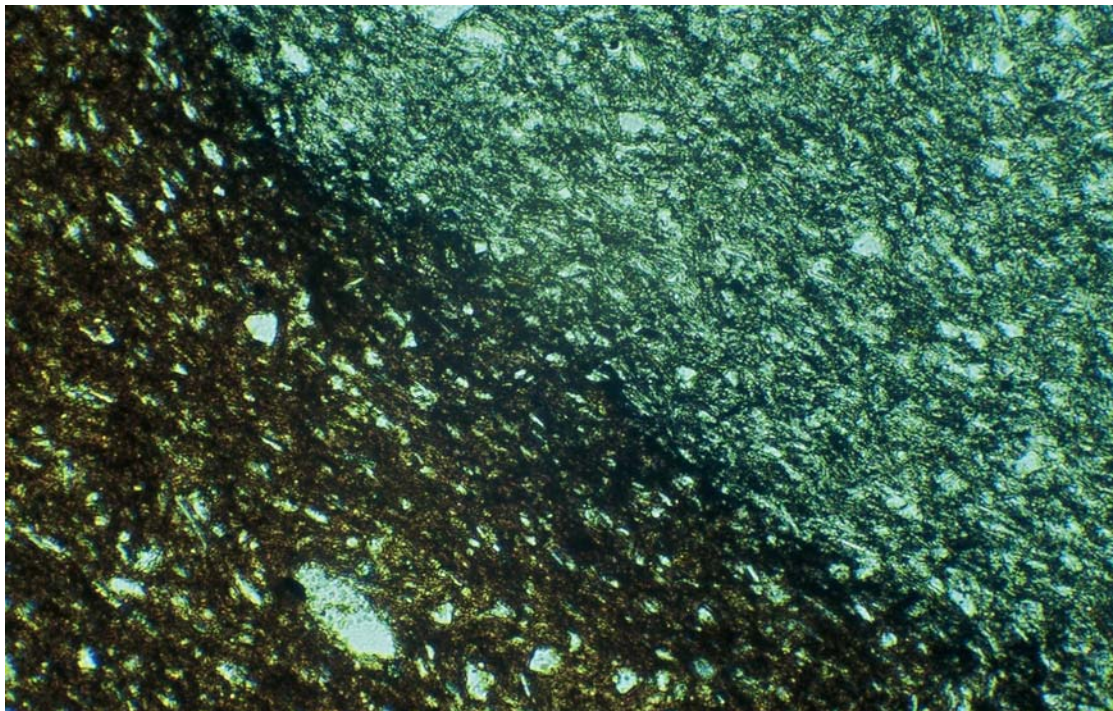
Σχήμα 81. Περιθλασιγράμματα. δείγματος Ω [(A) : στο άψητο υλικό, (B) : στους 750° C, (C) : στους 950° C].

°C	Q			M			Ch			K			F			C			Do			T.Cl			Sm		
	20	750	950	20	750	950	20	750	950	20	750	950	20	750	950	20	750	950	20	750	950	20	750	950	20	750	950
A	+	+	+	+	+	+	+			+			+	+								+					
B	+	+	+	+	+	+	+			+			+	+		+	+					+					
Γ	+	+	+	+	+	+	+			+			+	+								+	+		+		
Δ	+	+	+	+	+	+	+			+			+	+								+	+				
E	+	+	+	+	+	+	+			+			+	+		+	+		+			+	+				
Z	+	+	+	+	+	+	+			+			+	+		+	+					+	+				
H	+	+	+	+	+	+	+			+			+	+		+	+		+			+					
Θ	+	+	+	+	+	+	+			+			+	+								+	+				
I	+	+	+	+	+	+	+						+	+			+		+			+					
K	+	+	+	+	+	+	+			+			+	+		+						+	+				
Λ	+	+	+	+	+	+	+			+			+	+		+						+					
M	+	+	+	+	+	+	+			+			+	+								+					
N	+	+	+	+	+	+	+			+			+	+		+	+					+			+		
Ξ	+	+	+	+			+			+			+			+	+					+					
O	+	+	+	+	+	+				+			+	+		+	+					+					
Π	+	+	+	+	+	+				+			+	+								+					
P	+	+	+	+	+	+				+			+	+								+					
Σ	+	+	+							+												+					
T	+	+	+	+	+	+	+			+			+	+								+			+		
Y	+						+			+						+						+					
Φ	+	+	+	+	+	+				+												+					
X	+	+	+	+	+	+				+			+	+								+					
Ψ	+	+	+	+	+	+	+			+			+	+		+	+					+			+		
Ω	+	+	+	+	+	+	+			+			+	+								+					

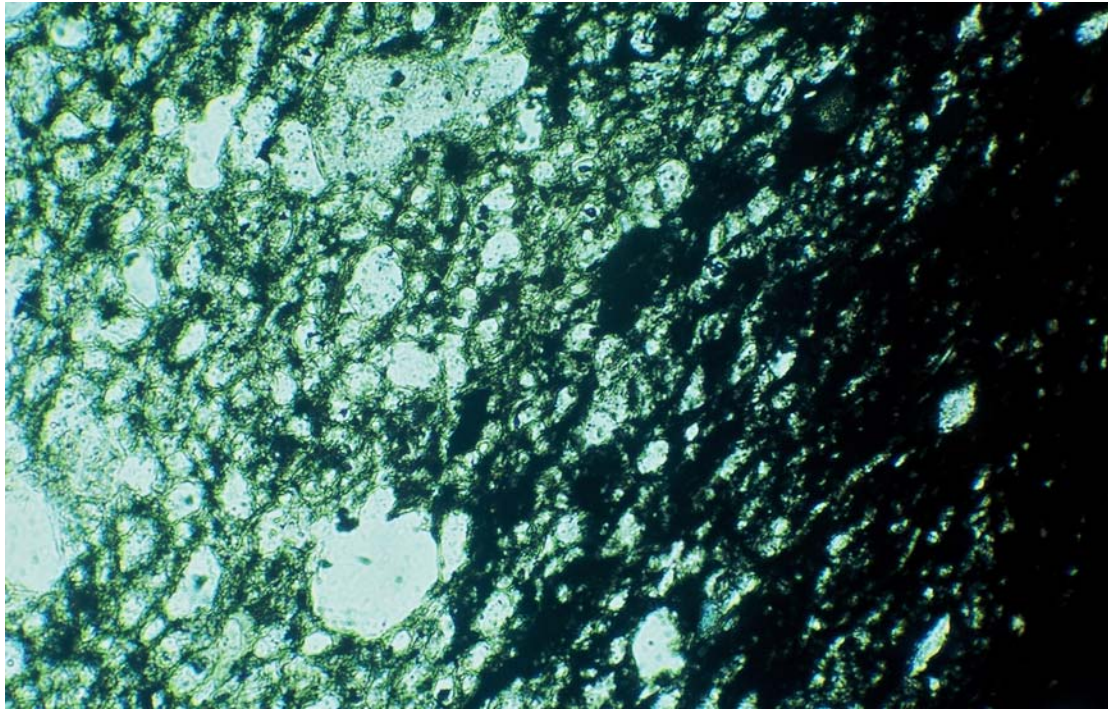
Πίνακας 10. Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων XRD.



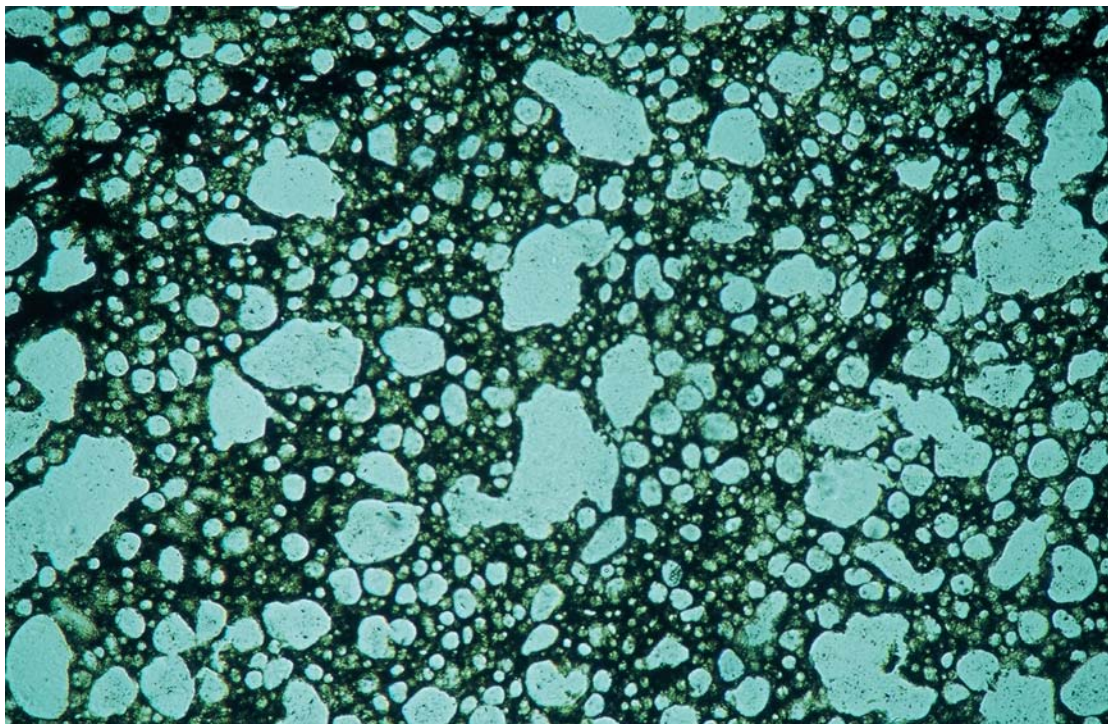
Φωτογραφία 1. Ισότροπος πυρήνας (αριστερά) και διπλοθλαστική περιφέρεια (δεξιά). Δείγμα Τα (900° C). Οριζόντια διάσταση: 2,3 mm.



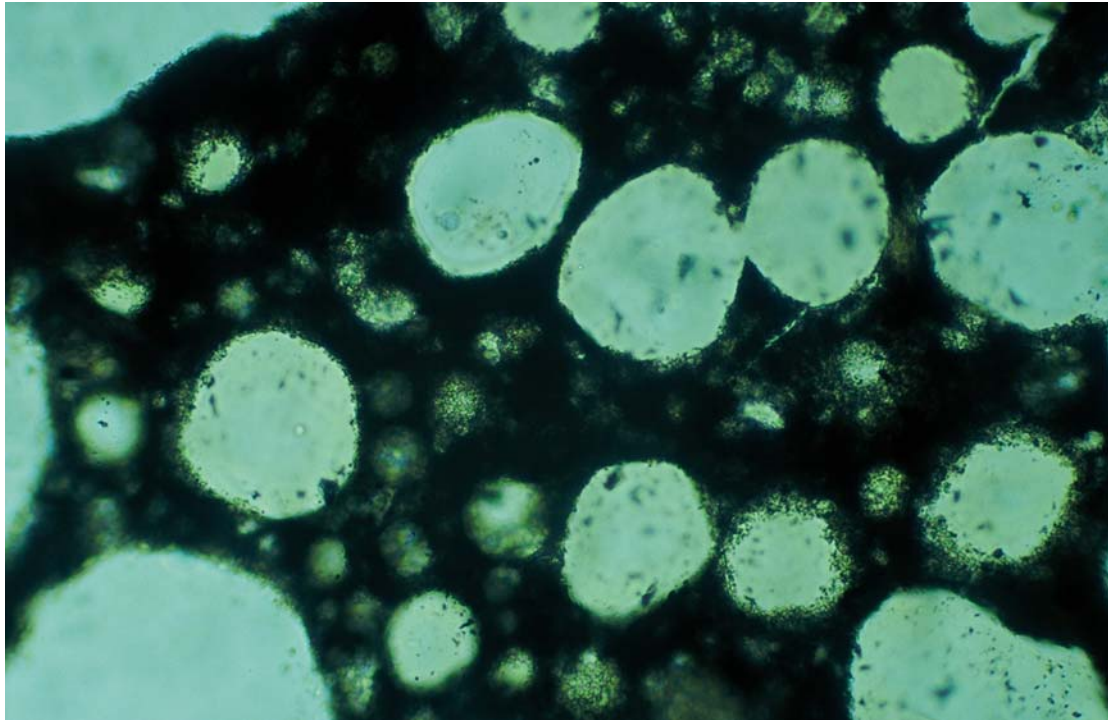
Φωτογραφία 2. Έναρξη τήξης στον πυρήνα (δεξιά). Δείγμα Ψ (900° C). Οριζόντια διάσταση: 0,83 mm.



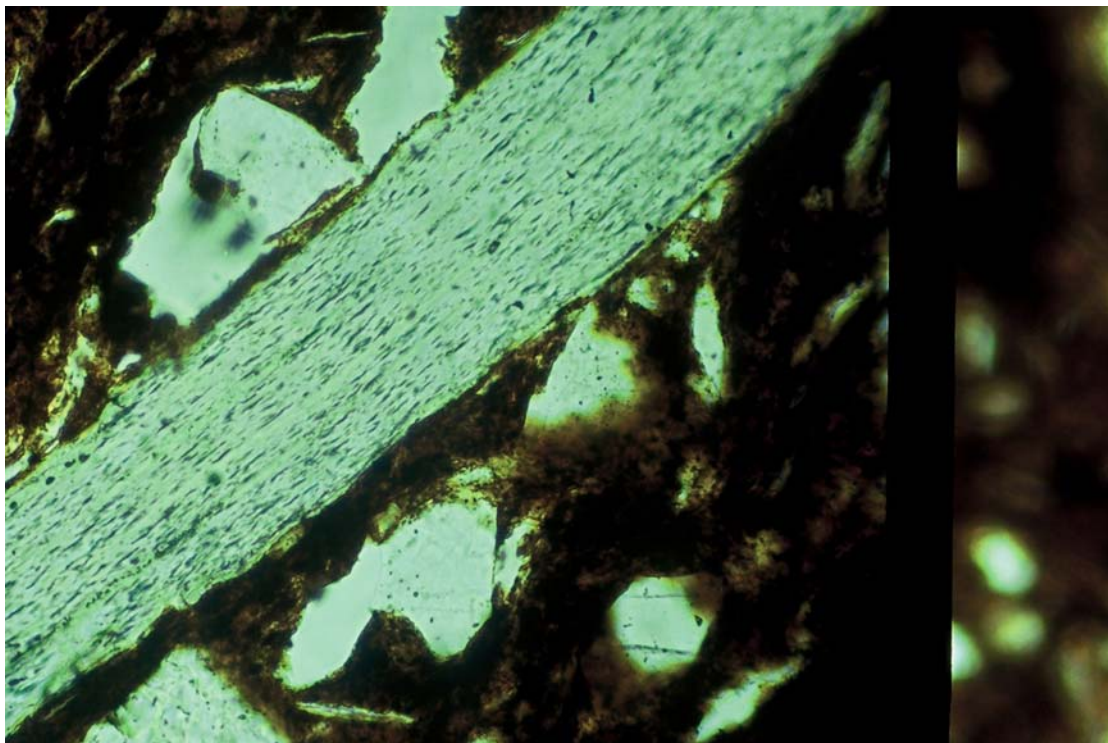
Φωτογραφία 3. Προχωρημένη τήξη και δημιουργία εμφανών φυσαλίδων στον πυρήνα. Δείγμα Θ (1000° C). Οριζόντια διάσταση: 2,30 mm.



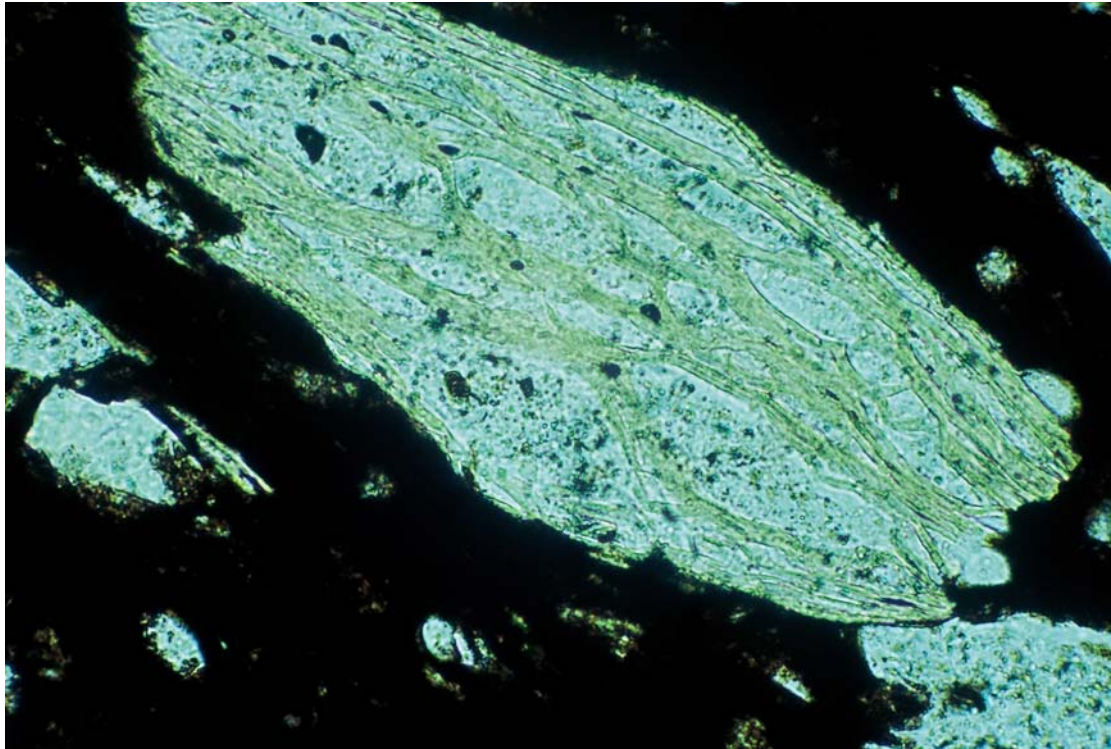
Φωτογραφία 4. Σχεδόν ολική τήξη στον πυρήνα. Δείγμα Λ (1000° C). Οριζόντια διάσταση: 4,00 mm.



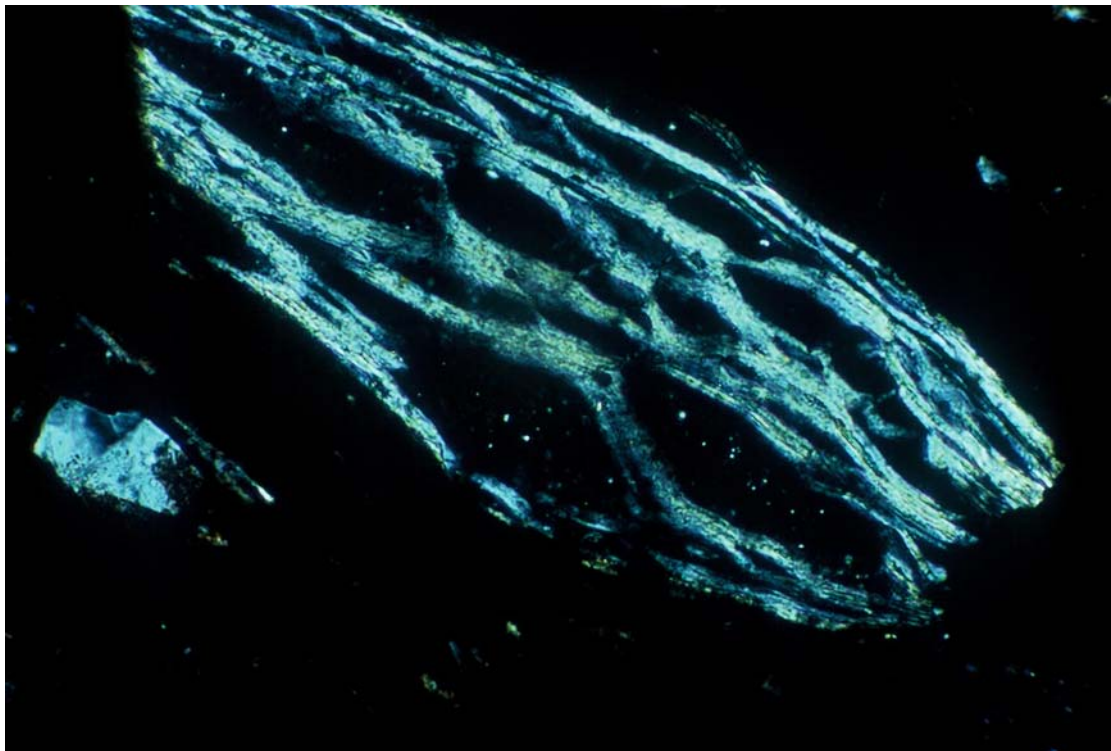
Φωτογραφία 5. Ολική τήξη στον πυρήνα. Δείγμα Ω (1100°C). Οριζόντια διάσταση: 0,40 mm.



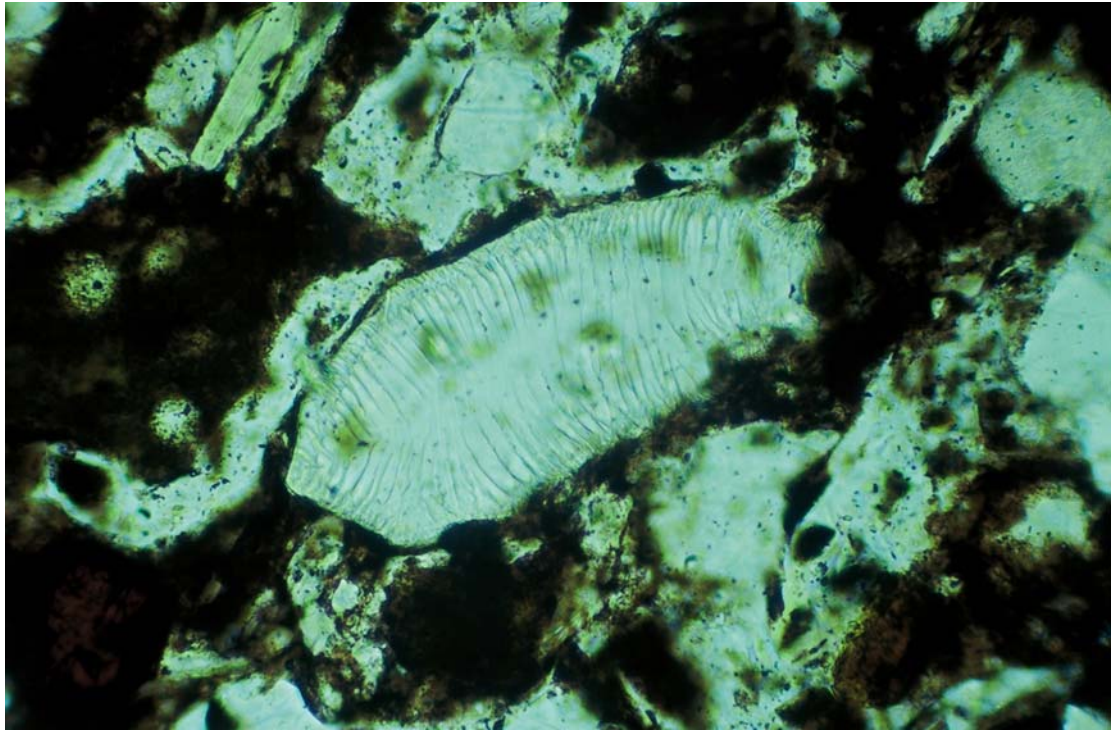
Φωτογραφία 6. Έναρξη θερμικής διάσπασης σε μαρμαρυγία. Δείγμα Δ (1000°C). Οριζόντια διάσταση: 0,40 mm.



Φωτογραφία 7. Τελικό στάδιο θερμικής διάσπασης σε μαρμαρυγία. Δείγμα Δ (1100° C), N//. Οριζόντια διάσταση: 0,40 mm.



Φωτογραφία 8. Τελικό στάδιο θερμικής διάσπασης σε μαρμαρυγία. Δείγμα Δ (1100° C), N+. Οριζόντια διάσταση: 0,40 mm.



Φωτογραφία 9. Έναρξη τήξης σε Κ – άστριο. Δείγμα Γ (1100° C), N+. Οριζόντια διάσταση: 0,40 mm.