

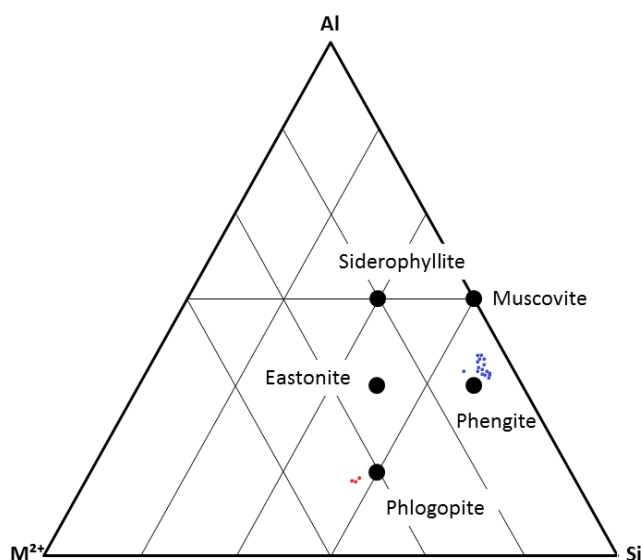


**ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ–ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ–ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ**



**Εύρεση χημικού τύπου και χημική ταξινόμηση  
των μαρμαρυγιών των κρυσταλλικών ασβεστόλιθων**

**Αγ. Παντελεήμονα Φλώρινας**



**Μάρκος Ιωαννίδης, 4949**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Επιβλέπων**

**Ν. Καντηράνης**

**Επίκουρος Καθηγητής Α.Π.Θ.**

**Θεσσαλονίκη 2015**



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

|                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------|----|
| Α΄ ΜΕΡΟΣ: Θεωρητικό .....                                   | 5  |
| 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....                                           | 5  |
| 1.1. ΔΟΜΗ ΜΑΡΜΑΡΥΓΙΩΝ.....                                  | 5  |
| 1.2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ.....                                        | 7  |
| 2. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ .....                      | 23 |
| 2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....                                    | 23 |
| 2.2 ΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΤΟΥ ΑΓΙΟΥ ΠΑΝΤΕΛΕΗΜΟΝΑ..... | 24 |
| 2.3 ΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ .....               | 24 |
| Β΄ ΜΕΡΟΣ: Πειραματικό.....                                  | 27 |
| 3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ .....                          | 27 |
| 3.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ.....                                      | 27 |
| 3.2 ΑΔΙΑΛΥΤΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ.....                                 | 27 |
| 3.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (XRD) .....                   | 28 |
| 3.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ (SEM-EDS) .....                 | 28 |
| 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....                           | 31 |
| 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....                                        | 37 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....                                           | 39 |



### 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

#### 1.1. ΔΟΜΗ ΜΑΡΜΑΡΥΓΙΩΝ

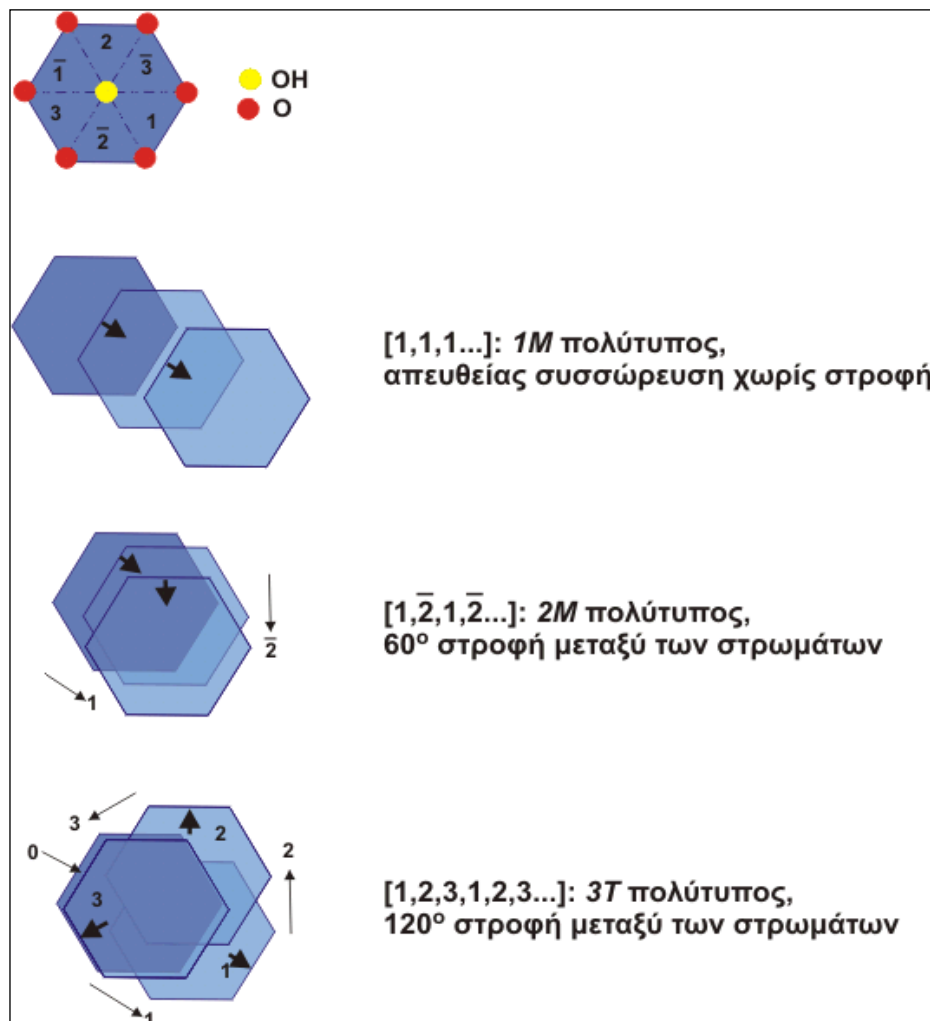
Το όνομα των μαρμαρυγιών προέρχεται από τη λέξη μαρμαρυγή που σημαίνει λάμψη, ακτινοβολία, αποτελούν μια από τις σπουδαιότερες ομάδες πετρογενετικών ορυκτών, παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση στις χημικές και φυσικές τους ιδιότητες, όμως όλα χαρακτηρίζονται από τέλειο σχισμό κατά (001) και πλακώδη μορφολογία, που έχουν ως αποτέλεσμα να αποχωρίζονται κατά λεπτά, εύκαμπτα πλακίδια και φυλλάρια. Ανήκουν στη κατηγορία των φυλλοπυριτικών ορυκτών. Κύρια ορυκτά της ομάδας είναι ο μοσχοβίτης, ο βιοτίτης, ο φλογοπίτης, ο παραγονίτης, ο γλαυκονίτης, ο λεπιδόλιθος, ο ζιννβαλδίτης, ο μαργαρίτης και ο κλιντονίτης (Deer et al. 1992).

Τα ορυκτά των μαρμαρυγιών μπορούν να σχηματίσουν διαφορετικούς κρυστάλλους λόγω του τρόπου διάταξης των επάλληλων στρωμάτων τους, δηλαδή λόγω της διαφορετικής πολυτυπίας που παρουσιάζουν. Οι πιο συνηθισμένες πολυτυπίες των μαρμαρυγιών είναι η 1Md (Md=μονοκλινής, κακώς ταξινομημένη), η 1M(C2/m), η 2M(C2/c) που σε ειδικές περιπτώσεις αναφέρεται σαν 2M<sub>1</sub> και 2M<sub>2</sub> και σπανιότερα η 3T (P3<sub>1</sub>12 ή P3<sub>2</sub>12). Στην εικόνα 1 απεικονίζονται οι 3 πολυτυπίες, 1M, 2M και 3T. Στην 1M πολυτυπία η συσσώρευση των επιπέδων Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH) επάνω από το βασικό μετακινείται προς την ίδια κατεύθυνση, έχει σύστημα κρυστάλλωσης το μονοκλινές με ομάδα συμμετρίας χώρου (C2/m) και η παράμετρος C<sub>0</sub> είναι 10Å. Στην 2M πολυτυπία η συσσώρευση των δύο επιπέδων επάνω από το βασικό στρέφεται κατά 60° με ταυτόχρονη μετακίνηση προς τις δύο διευθύνσεις το ένα ως προς το άλλο. Η πολυτυπία αυτή κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα με ομάδα συμμετρίας χώρου (C2/c), ενώ η παράμετρος της C<sub>0</sub> είναι 20Å. Στην 3T πολυτυπία η συσσώρευση των τριών επιπέδων επάνω από το βασικό (O) γίνεται με στροφή κατά 120° και ταυτόχρονη μετακίνηση προς τρεις διευθύνσεις το ένα ως προς το άλλο, έχει παράμετρο C<sub>0</sub> 30Å και κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα (Hurlbut & Klein, 1977).

Ως καλύτερη ταξινομημένη δομή θεωρείται η πολυτυπία 2M η οποία είναι σταθερή σε θερμοκρασίες από 200°C-300°C και σε πίεση 1Kb, ενώ η 1M είναι λιγότερο καλά ταξινομημένη και επικρατεί σε χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις.

Οι μαρμαρυγίες έχουν σαν βασικό δομικό χαρακτηριστικό ένα σύνθετο στρώμα στο

οποίο ένα φύλλο από Y κατιόντα οκταεδρικής διάταξης βρίσκεται ενδιάμεσα από 2 τετραεδρικά φύλλα.



Εικόνα 1.1: Τύποι πολυτυπιών μαρμαρυγιών

(<http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo106y/index.htm>)

Στο τετραεδρικό φύλλο, τα τετράεδρα  $(\text{Si,Al})\text{O}_4$  συνδέονται μεταξύ τους με τρία κοινά οξυγόνα των κορυφών τους σχηματίζοντας ένα επίπεδο δίκτυο με γενικό τύπο  $(\text{Si,Al})_2\text{O}_5$ , όπου από κάθε τετράεδρο απομένει ελεύθερο ένα οξυγόνο. Το Al έχει αριθμό σύνταξης 6 και σχηματίζει οκτάεδρα τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με κοινά υδροξύλια σχηματίζοντας οκταεδρικά φύλλα. Η σύνδεση των τετραεδρικών φύλλων με τα οκταεδρικά γίνεται με τα ανιόντα οξυγόνου που βρίσκονται στις κορυφές των τετραέδρων και τα ιόντα υδροξυλίου.

Η δομή εναλλακτικά μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει ένα κεντρικό στρώμα  $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$  (βρουσίτης στο φλογοπίτη) ή  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  (γκιψίτης στο μοσχοβίτη) της οποίας 4 από τα 6 υδροξύλια ( $\text{OH}^-$ ) αντικαθίστανται από τα ακραία οξυγόνα των τετραεδρικών στρωμάτων

(δύο σε κάθε πλευρά) και τα υπόλοιπα δύο υδροξύλια ( $\text{OH}^-$ ) βρίσκονται στα κέντρα των εξαγώνων που σχηματίζουν οι τετραεδρικές κορυφές. Οι θέσεις των δύο τετραεδρικών φύλλων καθορίζονται από τα κεντρικά Y ιόντα έτσι ώστε να μετατοπίζονται σε σχέση με ένα άλλο από  $a/3$  στη διεύθυνση  $[100]$ . Παρατηρείται ένα επίπεδο συμμετρίας  $PP'$  στα σύνθετα στρώματα τα οποία επαναλαμβάνονται σε ένα ορθογώνιο δίκτυο διαστάσεων  $5,3\text{\AA} \times 9,2\text{\AA}$  περίπου. Το καθαρά αρνητικό φορτίο που έχουν στους μαρμαρυγίες αυτά τα στρώματα ισορροπείται από επίπεδα X ιόντων (K, Na κ.α.) τα οποία βρίσκονται μεταξύ τους και η απόσταση επανάληψης τους κάθετα στα φύλλα είναι περίπου  $10\text{\AA}$  ή κάποιο πολλαπλάσιο του  $10\text{\AA}$ .

Στους κοινούς μαρμαρυγίες, μοσχοβίτη, φλογοπίτη και βιοτίτη, παρατηρείται ότι δεν υπάρχει συγκεκριμένη σειρά των διαφόρων ειδών κατιόντων (Fe, Mg κ.α.) στις οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις, αντίθετα σε άλλους μαρμαρυγίες υπάρχουν διακριτές θέσεις.

Οι διαφορετικές ιοντικές αντικαταστάσεις επηρεάζουν τις παραμέτρους των κυψελίδων των μαρμαρυγιών, έτσι διάκριση μεταξύ δι-οκταεδρικών και τρι-οκταεδρικών μαρμαρυγιών μπορεί σε γενικές γραμμές να γίνει από τη θέση της (060) αντανάκλασης σε περιθλασιογράμματα ακτίνων-X. Για τους δι-οκταεδρικούς  $d_{(060)} \sim 1,50\text{\AA}$ , ενώ για τους τρι-οκταεδρικούς  $d_{(060)} \sim 1,53-1,55\text{\AA}$ .

## 1.2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ

Ο γενικός χημικός τύπος που περιγράφει τη χημική σύσταση των μαρμαρυγιών είναι:



όπου η θέση X καταλαμβάνεται κυρίως από K ή Na αλλά επίσης και Ba, Rb, Cs κ.ά., η θέση Y κυρίως από Al, Mg, Fe ή Ca, αλλά επίσης και από Mn, Cr, Ti, Li κ.ά. και η θέση Z κυρίως από Si ή Al, και ίσως από  $\text{Fe}^{3+}$  και Ti.

Στο κρυσταλλικό πλέγμα των φυλλοπυριτικών ορυκτών υπάρχουν διαθέσιμες τρεις οκταεδρικές θέσεις. Όταν στο κέντρο του οκταέδρου βρίσκεται τρισθενές κατιόν (π.χ.  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  κ.ά.) τότε καταλαμβάνονται μόνο οι δύο από τις τρεις οκταεδρικές θέσεις και η κρυσταλλική δομή του ορυκτού χαρακτηρίζεται σαν δι-οκταεδρική. Σε περίπτωση που το κατιόν που κατέχει το κέντρο του οκταέδρου είναι δισθενές (π.χ.  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  κ.ά.) τότε καταλαμβάνονται και οι τρεις διαθέσιμες θέσεις και χαρακτηρίζεται η κρυσταλλική δομή τρι-οκταεδρική.

Έτσι, οι μαρμαρυγίες μπορούν να υποδιαιρεθούν σε 2 τάξεις τους διοκταεδρικούς και τους τριοκταεδρικούς. Από τη φύση του X συστατικού μπορεί να προκύψει μια περαιτέρω υποδιαίρεση, όταν η θέση X καταλαμβάνεται σε μεγάλο βαθμό από K ή Na έχουμε τους λεγόμενους «κοινούς μαρμαρυγίες», ενώ όταν καταλαμβάνεται από Ca τους λεγόμενους «εύθραυστους μαρμαρυγίες».

### 1.2.1 ΔΙΟΚΤΑΕΔΡΙΚΟΙ ΚΟΙΝΟΙ ΜΑΡΜΑΡΥΓΙΕΣ

**Μοσχοβίτης**  $K_2Al_4(Al_2Si_6O_{20})(OH,F)_4$



Εικόνα 2. Συσσωμάτωμα φυλλαρίων μοσχοβίτη (webmineral.com, © Dave Barthelmy)

Ο μοσχοβίτης (εικ. 2) είναι από τους ποιά κοινούς μαρμαρυγίες και οι ηλεκτρικές και θερμικές του ιδιότητες τον έχουν καταστήσει ένα ορυκτό με βιομηχανική αξία κυρίως για ηλεκτρικές και θερμικές μονώσεις, λόγω της χαμηλής συγκριτικά περιεκτικότητας του σε σίδηρο. Το όνομα του οφείλεται στην χρήση του παλιά στην Ρωσία ως ύαλος (moscovy-glass). Εμφανίζει τέλειο σχισμό κατά (001) και διδυμία κατά (001). Η σκληρότητα του στην κλίμακα Mohs κυμαίνεται από 2,5 έως 3, ενώ η πυκνότητά του κυμαίνεται μεταξύ 2,77 και 2,88 g/cm<sup>3</sup>

Το χρώμα του κυμαίνεται από άχρωμο έως ανοικτό πράσινο, ερυθρό ή καστανό, ενώ στις λεπτές τομές είναι άχρωμος.

Οι διαστάσεις της κυψελίδας του είναι:  $a_0=5,2\text{\AA}$ ,  $b_0=9,0\text{\AA}$ , το  $c_0$  την πολυτυπία 2M είναι  $20\text{\AA}$  και η γωνία  $\beta\sim 93^\circ$ , ενώ στην πολυτυπία 1M το  $c_0=10\text{\AA}$  και η γωνία  $\beta\sim 101^\circ$ . Ο μοσχοβίτης έχει τις εξής οπτικές ιδιότητες: δείκτες διάθλασης:  $n_\alpha$  1,552-1,576,  $n_\beta$  1,582-1,615,  $n_\gamma$  1,587-1,618, διπλοθλαστικότητα 0,036-0,049, η γωνία των οπτικών αξόνων είναι 2Va  $28^\circ$ - $47^\circ$ , ενώ το επίπεδο οπτικών αξόνων κάθετο στο (010), ο σκεδασμός του είναι  $\rho>\nu$  και ο πλεοχροϊσμός του ασθενής.

Η χημική σύσταση του μοσχοβίτη παρουσιάζει διακύμανση η οποία είναι συνάρτηση του γεωλογικού περιβάλλοντος από το οποίο προέρχεται. Οι κύριες ισόμορφες αντικαταστάσεις που συμβαίνουν είναι οι εξής: το  $K^+$  αντικαθίσταται από  $Na^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ca^{2+}$  ή  $Ba^{2+}$ , το οκταεδρικό  $Al^{3+}$  από  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  ή  $V^{5+}$ , το  $OH^-$  από  $F^-$  και το  $Si^{4+}$  από  $Al^{3+}$  με αναλογία  $Si:Al = 3:1$ . Σε περίπτωση που στους μοσχοβίτες η αναλογία αυτή είναι μεγαλύτερη χρησιμοποιείται η ονομασία «φενγκίτης», στους φενγκίτες η αύξηση του  $Si^{4+}$  στις τετραεδρικές θέσεις συνοδεύεται από την αντικατάσταση του  $Al^{3+}$  στις οκταεδρικές θέσεις από  $Mg^{2+}$  ή  $Fe^{2+}$ . Ο σερίκίτης είναι όρος που περιγράφει τους λεπτόκοκκους λευκούς μαρμαρυγίες (μοσχοβίτη ή παραγονίτη) και εμφανίζει υψηλότερες τιμές  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $H_2O$  και χαμηλότερη τιμή  $K_2O$ . Οι ερυθροί μοσχοβίτες πλησιάζουν πολύ την ιδανική χημική σύσταση, έχοντας μικρή ποσότητα μαγγανίου και λιθίου, ενώ ο ολικός σίδηρος είναι λιγότερος από το μαγγάνιο. Η περιεκτικότητα σε  $MnO$  στους περισσότερους μοσχοβίτες είναι λιγότερο από 1% όμως μωβ και μπλε ποικιλίες που περιέχουν περίπου 2% έχουν περιγραφεί. Αναλύσεις με υψηλή αναλογία σε  $Fe_2O_3$  και  $FeO$  έχουν επίσης αναφερθεί. Το χρώμιο στους μοσχοβίτες εμφανίζεται σαν ιχνοστοιχείο, όμως σε μερικά δείγματα εμφανίζεται  $Cr_2O_3$  μέχρι 6%. Στην περίπτωση που υπάρχει μεγάλη περιεκτικότητα σε  $H_2O$  και χαμηλή σε  $K_2O$  έχουμε τους υδρομοσχοβίτες.

Στα πυριγενή πετρώματα υπάρχουν μοσχοβίτες σε γρανίτες και γρανιτικούς πηγματίτες. Οι μοσχοβίτες μπορούν να εμφανιστούν σε ένα ευρύ φάσμα μεταμορφωμένων πετρωμάτων από την χαμηλού βαθμού πρασινοσχιστολιθική φάση έως την υψηλού βαθμού αμφιβολιτική, καθώς φαίνεται να διασπάται πάνω από αυτή. Στη χαμηλού βαθμού μεταμόρφωση σχηματίζεται από την ανακρυστάλλωση του ιλλίτη και άλλων αργιλικών ορυκτών. Οι κυριότερες εμφανίσεις σε μεταμορφωμένα πετρώματα είναι σε μεταπηλίτες και μεταμάργες. Στα κυανοσχιστολιθικής φάσης πετρώματα συνυπάρχει με γλαυκοφανή, λουζονίτη και νατριούχους πυρό-

ξενους, ενώ στα πλούσια σε αργίλιο ιζηματογενή πετρώματα με χλωρίτες και χλωριτοειδή. Οι μοσχοβίτες των ιζηματογενών και χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης πετρωμάτων παρουσιάζουν την 1M ή 1Md πολυτυπία.

#### Παραγωνίτης $\text{Na}_2\text{Al}_4(\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20})(\text{OH})_4$



Εικόνα 3. Ασημόλευκος παραγωνίτης σε γρανατούχο σχιστόλιθο. (webmineral.com, © Jeff Weissman / Photographic Guide to Mineral Species)

Ο παραγωνίτης (εικ. 3) εμφανίζει σχισμό τέλειο κατά (001), η σκληρότητά του στην κλίμακα Mohs είναι 2,5, ενώ η πυκνότητά του  $2,85 \text{ gr/cm}^3$ . Κύρια πολυτυπία η  $2M_1$ . Οι διαστάσεις της κυψελίδας του είναι  $a_0=5,15\text{\AA}$ ,  $b_0\sim 8,0\text{\AA}$ ,  $c_0\sim 19,3\text{\AA}$  και  $\beta\sim 94^\circ$ . Το χρώμα του είναι

άχρωμο έως ανοικτό κίτρινο, ενώ στις λεπτές τομές είναι άχρωμος, έχει αρνητικό οπτικό χαρακτήρα και οι οπτικές του ιδιότητες είναι οι ακόλουθες: δείκτες διάθλασης  $n_\alpha$  1,564-1,580,  $n_\beta$  1,594-1,609,  $n_\gamma$  1,600-1,609, διπλοθλαστικότητα 0,028-0,038, γωνία οπτικών αξόνων  $2V_a$  0-40°, το επίπεδό τους κάθετο στο (010) και σκεδασμό  $\rho > \nu$ .

Η διαφορά στη χημική σύσταση του παραγονίτη από του μοσχοβίτη είναι ότι το κατίον του κάλιου με ιοντική ακτίνα 1,33Å αντικαθιστάται από αυτό του νατρίου με ιοντική ακτίνα 0,97Å με αποτέλεσμα να εμφανίζει μικρότερη κυψελίδα. Σε θερμοκρασία δωματίου στο στερεό διάλυμα παραγονίτη-μοσχοβίτη, υπάρχει ελάχιστη ποσότητα μοσχοβίτη στο παραγονίτη και παραγονίτη στο μοσχοβίτη, ενώ με αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να παρατηρηθεί ισομορφή παράμειξη 10-20%. Η διάκριση μεταξύ των δυο μπορεί να γίνει με χημική ανάλυση αλκαλίων ή με περιθλασιμετρία ακτίνων-X.

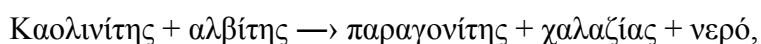
Ο παραγονίτης διασπάται δυναμοθερμικά σύμφωνα με την αντίδραση:



Η καμπύλη ισορροπίας της παραπάνω αντίδρασης μεταβαίνει από τους 520°C στο 1Kbar στους 630°C στα 7Kbar, και βρίσκεται κατά 100°C χαμηλότερα από τη καμπύλη της αντίδρασης:



Ο παραγονίτης μπορεί να σχηματιστεί από την αντίδραση:



βρίσκεται σε μεταμορφωμένα πετρώματα από την πρασινοσχιστολιθική φάση έως την ζώνη του σιλλιμανίτη της αμφιβολιτικής φάσης και σε μεταμορφωμένα κυανοσχιστολιθικής φάσης. Στα ιζηματογενή πετρώματα βρίσκεται στα λεπτόκοκκα και μπορεί σε χαμηλής θερμοκρασίας περιβάλλοντα να σχηματιστεί από ιλλίτη και μοντμοριλλόνιτη.

Γλαυκονίτης  $(K,Ca,Na)_{\sim 1,6}(Fe^{3+},Al,Mg,Fe^{2+})_{4,0}Si_{7,3}Al_{0,7}O_{20}(OH)_4$



Εικόνα 4. Πράσιнос γλαυκονίτης αναμεμιγμένος με χαλαζία (webmineral.com, © Jeff Weissman / Photographic Guide to Mineral Species)

Ο γλαυκονίτης (Εικ. 4) έχει τέλειο σχισμό κατά (001), η σκληρότητά του στη κλίμακα Mohs είναι 2 και η πυκνότητά του  $2,40-2,95 \text{ g/cm}^3$ . Έχει διαστάσεις κυψελίδας  $a \sim 5,23 \text{ \AA}$ ,  $\sim 9,06 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 10,15 \text{ \AA}$  με  $\beta \sim 101^\circ$  και ομάδα συμμετρίας χώρου  $C2/m$ . Το χρώμα του είναι από άχρωμο έως πράσινο και μπλε και στις λεπτές τομές συνήθως πράσινος και ο πλεοχροϊσμός του είναι πράσινο-μπλε. Οι οπτικές ιδιότητες του γλαυκονίτη είναι οι εξής: δείκτες διάθλασης  $n_a$  1,59-1,61,  $n_{\beta,\gamma}$  1,61-1,64, διπλοθλαστικότητα 0,02-0,03, γωνία οπτικών αξόνων  $2V_a$  0-20°, το επίπεδο τους κατά τον δείκτη  $a$  κάθετο κατά (001) και σκέδαση  $\rho < \nu$ .

Ο γλαυκονίτης συναντάται κυρίως σε θαλάσσια ιζήματα και δείχνει ήρεμο και βραδύ περιβάλλον ιζηματογένεσης. Διαφέρει από το μοσχοβίτη στην υψηλότερη αναλογία σε  $Fe^{3+}$  και  $(Mg, Fe^{2+})$  στην θέση Y. Τα συνολικά ιόντα της Y θέσης είναι  $\sim 4$  και ο αριθμός των ενδιάμεσων κατιόντων (θέση X) πάντοτε μικρότερος από 2, αλλά πάντοτε μεγαλύτερος από τον

συνολικό αριθμό των ιόντων Al της θέσης Z. Η περίσσια των X ιόντων στο γλαυκονίτη αντισταθμίζεται από παρουσία δισθενών αντί τρισθενών ιόντων στη θέση Y, ενώ από τα τρισθενή ιόντα της θέσης Y το  $\text{Fe}^{3+}$  υπερσχύει του Al και τα τετραεδρικά Al ποικίλουν. Οι χερσαίοι γλαυκονίτες είναι πλουσιότεροι από τους θαλάσσιους σε Mg και φτωχότεροι σε Al. Το περιεχόμενο σε  $\text{Fe}^{3+}$  επηρεάζει τους δείκτες διάθλασης και το βάθος χρώματος, καθώς αυξάνονται με αυτό. Το ορυκτό σελαδονίτης είναι παρόμοιο με τον γλαυκονίτη, έχει όμως γενικά λιγότερο οργανωμένη δομή, λιγότερα  $(\text{Al})^4$ ,  $(\text{Al})^6$  και  $(\text{Fe}^{3+})^6$  αλλά περισσότερο Mg και K. Στις οπτικές ιδιότητες ο γλαυκονίτης μοιάζει περισσότερο με τον βιοτίτη από το μοσχοβίτη, ενώ πράσινα ορυκτά με τα οποία μπορεί να μπερδευτεί είναι οι χλωρίτες, οι οποίοι έχουν χαμηλότερη διπλοθλαστικότητα. Οι γλαυκονίτες μπορούν να σχηματιστούν από μια ποικιλία αρχικών υλικών από θαλάσσια διαγένεση συνήθως σε αρκετά ρηχά νερά.

### 1.2.2 ΔΙΟΚΤΑΕΔΡΙΚΟΙ ΕΥΘΡΑΣΤΟΙ ΜΑΡΜΑΡΥΓΙΕΣ

**Μαργαρίτης  $\text{Ca}_2\text{Al}_4(\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20})(\text{OH})_4$**



Εικόνα 5. Συσσωματώματα κρυστάλλων μαργαρίτη (webmineral.com, © Walter Mroch / Gem and Mineral Exploration Company)

Η ονομασία του μαργαρίτη (εικ. 5) προέρχεται από την ελληνική λέξη μαργαριτάρι. Εμφανίζει την πολυτυπία 2M, έχει ομάδα συμμετρίας χώρου Cc και κρυσταλλική δομή ανάλογη με του μοσχοβίτη. Παρουσιάζει τέλειο σχισμό κατά (001) και διδυμία κατά (001). Η σκληρότητά του στην κλίμακα Mohs είναι από 3,5 έως 4,5 και η πυκνότητά του 3-3,1 g/cm<sup>3</sup>. Οι διαστάσεις της κυψελίδας του είναι  $a_0=5,11\text{\AA}$ ,  $b_0=8,8\text{\AA}$ ,  $c_0=19,2\text{\AA}$ ,  $\beta=95^\circ$ . Το χρώμα του μαργαρίτη είναι γκριζωπό, ρόδινο, ανοικτό κίτρινο, ανοικτό πράσινο, ενώ στις λεπτές τομές άχρωμο. Οι οπτικές του ιδιότητες είναι οι ακόλουθες: δείκτες διάθλασης  $n_\alpha$  1,630-1,638,  $n_\beta$  1,642-1,648,  $n_\gamma$  1,644-1,650 και η διπλοθλαστικότητα 0,012-0,014. Έχει γωνία οπτικών αξόνων  $2V$  40-67° και το επίπεδο τους είναι κάθετο στο (100), ο σκεδασμός είναι  $\rho < \nu$ . Ο πλεοχρισμός είναι ασθενής ή απουσιάζει. Στο μαργαρίτη η θέση X καταλαμβάνεται κυρίως από κατιόντα Ca, αντί για K ή Na που έχουν οι κοινοί μαρμαρυγίες, αυτή η αντικατάσταση αντισταθμίζεται από την αυξημένη αναλογία  $(Al)^4:Si$ . Έχει μεγαλύτερη σκληρότητα και τα φύλλα του είναι λιγότερο ελαστικά γι' αυτό και ονομάζεται «εύθραστος μαρμαρυγίας». Είναι ένας διοκταεδρικός μαρμαρυγίας όπως ο μοσχοβίτης όμως στις τετραεδρικές θέσεις έχει ίση ποσότητα κατιόντων πυριτίου και αργιλίου.

Ο μαργαρίτης σχηματίζει στερεό διάλυμα με το παραγονίτη με αντικατάσταση ασβεστίου από νάτριο, ενώ το φορτίο αντισταθμίζεται με αύξηση του λόγου Si:Al. Με αύξηση του νατρίου μικρή ποσότητα καλίου εισέρχεται στο κρυσταλλικό πλέγμα, επίσης μερικές φορές, εισέρχονται και ποσότητες βαρίου και στροντίου. Είναι συχνές στις οκταεδρικές του θέσεις αντικαταστάσεις του αργιλίου από τρισθενές ή δισθενές σίδηρο, μαγνήσιο και μαγγάνιο.

Σε 1Kbar πίεση και θερμοκρασία 470°C ή σε θερμοκρασία 600°C στα 6Kbar πίεση ο μαργαρίτης διασπάται υδροθερμικά σε ανορθίτη + κορούνδιο + H<sub>2</sub>O. Παρουσία χαλαζία η θερμοκρασία αντίδρασης χαμηλώνει και διασπάται σε ανορθίτη + κυανίτη/ανδαλουσίτη + H<sub>2</sub>O.

Η διάκριση του μαργαρίτη από τον μοσχοβίτη και τον τάλκη γίνεται από τους μεγαλύτερους δείκτες διάθλασης και τη χαμηλότερη διπλοθλαστικότητα που εμφανίζει, ενώ από τον χλωρίτη από το πράσινο χρώμα του τελευταίου. Η εμφάνιση του μαργαρίτη είναι μεγαλύτερη από ότι αρχικά πιστευόταν, βρίσκεται σε μεταπηλίτες, μεταμορφωμένους βωξίτες, βασάλτες και ανορθοσίτες, ενώ κυμαίνεται από τη χαμηλότερη πρασινοσχιστολιθική έως την υψηλότερη αμφιβολιτική φάση. Σαν προϊόν αποσάθρωσης εμφανίζεται συνήθως με το κορούνδιο και το διάσπορο.

### 1.2.3 ΤΡΙΟΚΤΑΕΔΡΙΚΟΙ ΚΟΙΝΟΙ ΜΑΡΜΑΡΥΓΙΕΣ

Φλογοπίτης  $K_2Mg_6(Al_2Si_6O_{10})(OH)_4$



Εικόνα 6. Πολύ καλά κρυσταλλωμένος φλογοπίτης με λαζουρίτη και και λίγο σιδηροφυρίτη  
(webmineral.com, © Kevin Ward)

Το όνομα του φλογοπίτη (εικ. 6) προέρχεται από την ελληνική λέξη φλόγα. Ο φλογοπίτης έχει τις ίδιες βιομηχανικές εφαρμογές όπως και ο μοσχοβίτης. Εμφανίζει τέλειο σχισμό κατά (001), έχει σκληρότητα στην κλίμακα Mohs 2,5 έως 3 και πυκνότητα  $2,86 \text{ g/cm}^3$ . Η πιο συνηθισμένη πολυτυπία στον φλογοπίτη είναι η 1M με τις 2M και 3T να εμφανίζονται σπανιότερα. Οι σταθερές της κυψελίδας του είναι  $a_0=5,33\text{\AA}$ ,  $b_0=9,23\text{\AA}$ ,  $c_0=10,26\text{\AA}$  και  $\beta=100^\circ 12'$ . Έχει αρνητικό οπτικό χαρακτήρα και το χρώμα του κυμαίνεται από κιτρινωπό σε καστανό, πράσινο, σκούρο καστανό, μαύρο, ενώ σε λεπτές τομές είναι ανοικτό κίτρινο, πράσινο ή καστανό. Έχει δείκτες διάθλασης  $n_\alpha$  1,53-1,59,  $n_\beta$  1,56-1,64,  $n_\gamma$  1,56-1,64, διπλοθλαστικότητα 0,028-0,08, γωνία οπτικών αξόνων  $2V_\alpha$   $0^\circ$ - $15^\circ$  και το επίπεδο τους (010). Ο διασκεδασμός είναι  $\rho < \nu$  ασθενής και ο πλεοχροϊσμός του στον  $\alpha$ , κίτρινο, γκριζοκίτρινο, πράσινο, καστανό, ενώ στο  $\beta$  και  $\gamma$ , καστανό ερυθρό, κίτρινο, πράσινο ή σκούρο καστανό.

Στο φλογοπίτη το κατιόν του καλίου μπορεί να αντικατασταθεί από μικρή ποσότητα νατρίου και ακόμα μικρότερη ποσότητα ρουβιδίου, καισίου, ασβεστίου και βαρίου, ενώ το υδροξύλιο μπορεί να αντικατασταθεί από φθόριο. Μια ισόμορφη σειρά μεταξύ φλογοπίτη και βιοτίτη σχηματίζεται από την αντικατάσταση των κατιόντων του μαγνησίου από κατιόντα του δισθενούς σιδήρου. Όταν ο φλογοπίτης είναι πλούσιος σε σίδηρο έχουμε τον «αννίτη», ο φλογοπίτης δεν περιέχει Al στην θέση Y.

Τα οκταεδρικά φύλλα του φλογοπίτη έχουν τέλεια διάταξη, ενώ η πλήρωση των οκταεδρικών θέσεων από  $\text{Fe}^{2+}$  και Mg και των τετραεδρικών από Si και Al φαίνεται να είναι τυχαία. Η φασματοσκοπία Mossbauer έδειξε ότι το  $\text{Fe}^{3+}$  εισάγεται στη μικρότερη από τις δυο οκταεδρικές θέσεις κατά προτίμηση.

Ο φλογοπίτης εμφανίζεται σε πλούσια σε μαγνήσιο πετρώματα που μεταμορφώθηκαν, όπως τους ασβεστόλιθους, τους δολομίτες και τα υπερβασικά πετρώματα. Επίσης, είναι σύνηθες ορυκτό των κιμπερίτων. Η διάκρισή του από τους μοσχοβίτες γίνεται από τη μεγαλύτερη 2V του και από τους πλούσιους σε σίδηρο βιοτίτες από τους μεγαλύτερους δείκτες διάθλασης που έχουν.

### **Βιοτίτης $\text{K}_2(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_6(\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20})(\text{OH},\text{F})_4$**

Ο βιοτίτης (εικ. 7) είναι ένας πολύ σημαντικός τριοκταεδρικός μαρμαρυγίας. Εμφανίζει τέλειο σχισμό κατά (001). Έχει σκληρότητα στην κλίμακα Mohs από 2,5-3 και η πυκνότητα του είναι από 2,8gr/cm<sup>3</sup> έως 3,2 gr/cm<sup>3</sup>. Κυρίως εμφανίζεται η 1M πολυδυμία όμως σπάνια εμφανίζονται και η 2M και 3T. Οι διαστάσεις της κυψελίδας του είναι  $a_0=5,31\text{\AA}$ ,  $b_0=9,23\text{\AA}$ ,  $c_0=10,18\text{\AA}$  και γωνία  $\beta=99^\circ 18'$ . Ο βιοτίτης είναι σκουρόχρωμος, συνήθως σκούρο πράσινο, καστανός έως μαύρος, πολύ σπάνια παρουσιάζεται με ανοικτό κίτρινο ενώ σε λεπτές τομές συνήθως έχει ανοικτό πρασινοκίτρινο χρώμα, πράσινο ή καστανό. Ο οπτικός του χαρακτήρας είναι αρνητικός. Έχει δείκτες διάθλασης  $n_\alpha=1,57-1,63$ ,  $n_\beta=1,61-1,70$ ,  $n_\gamma=1,61-1,70$ , η διπλοθλαστικότητα του είναι 0,028-0,08. Η γωνία των οπτικών του αξόνων  $2V_\alpha=0^\circ-25^\circ$  και ο διασκεδασμός  $\rho < \nu$ . Ο πλεοχροϊσμός κατά τον α παρουσιάζεται με κίτρινο, γκριζο κίτρινο, καστανό, καστανοπράσινο ενώ στους β και γ, καστανοκόκκινο, κίτρινο, πράσινο και σκούρο κόκκινο.



Εικόνα 7. Εξαγωνικά φυλλάκια βιοτίτη με αλβίτη (*webmineral.com, Richard Dale / Dale Minerals*).

Η σύσταση του βιοτίτη και του φλογοπίτη είναι όμοια, οι αντικαταστάσεις κατιόντων που παρατηρούνται είναι του μαγνησίου ( $r=0,66\text{\AA}$ ) από αυτά του δισθενούς σιδήρου ( $r=0,74\text{\AA}$ ). Αυτή η αντικατάσταση έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται η παράμετρος της κυψαλίδας, όμως αυτό δεν μπορεί να αποτελέσει αξιόπιστη μέθοδο εκτίμησης της αναλογίας Mg/Fe καθώς η παράμετροι των κυψελίδων επηρεάζονται και από άλλες αντικαταστάσεις που παρατηρούνται όπως, αντικατάσταση στις οκταεδρικές θέσεις κατιόντων μαγνησίου από κατιόντα τρισθενούς σιδήρου, αργιλίου και τιτανίου. Στις τετραεδρικές θέσεις τα κατιόντα αργιλίου αντικαθιστούν αυτά του πυριτίου. Τα κατιόντα του νατρίου, ασβεστίου, βαρίου, ρουβιδίου και καισίου αντικαθιστούν τα μεγάλης ακτίνας κατιόντα του καλίου ( $r=1,33\text{\AA}$ ), ενώ στα ανιόντα υδροξυλίου γίνεται μερική αντικατάσταση από φθόριο με την περιεκτικότητα σε φθόριο ενός βιοτίτη να μειώνεται με τη θερμοκρασία. Στους βιοτίτες ο συνολικός αριθμός των Y ιόντων συνήθως κυμαίνεται από 5,6-5,9.

Ο βιοτίτης εμφανίζεται σε μεγαλύτερη ποικιλία γεωλογικών περιβαλλόντων από οποιοδήποτε άλλο μαρμαρυγία. Στα μεταμορφωμένα πετρώματα εμφανίζεται στη θερμομεταμόρφωση επαφής και στην περιοχική μεταμόρφωση, σε μεγάλο εύρος συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας, κυρίως από μεταμόρφωση αργιλικών πετρωμάτων, βασικών, υπερβασικών, πυριτικών ασβεστόλιθων και δολομιτών. Στα πυριγενή πετρώματα εμφανίζεται σε πηγματίτες, γρανίτες, χαλαζιακούς μονζονίτες, διορίτες, γρανοδιορίτες και γάββρους. Στα υπερβασικά πετρώματα έχουμε τους μαγγανιούχους βιοτίτες ενώ σε γρανίτες και νεφελινικούς συηνίτες τους σιδηρούχους βιοτίτες. Γενικά, όσο αυξάνει η οξύτητα των πυριγενών πετρωμάτων αυξάνεται η περιεκτικότητα σε δισθενή σίδηρο και ελαττώνεται το μαγνήσιο στις οκταεδρικές θέσεις.

**Ζιννβαλδίτης**  $\text{K}_2\text{F}^{2+}_{3-1}\text{Li}_{1-3}(\text{Al},\text{Fe}^{3+})_2[\text{Si}_{5-7}\text{Al}_{3-1}\text{O}_{20}](\text{F},\text{OH})_4$



Εικόνα 8. Κρύσταλλοι ζιννβαλδίτη ([webmineral.com](http://webmineral.com), © Jeff Weissman / *Photographic Guide to Mineral Species*).

Ο ζιννβαλδίτης (εικ. 8) είναι ένας από τους λιγότερο κοινούς τριοκταεδρικούς μαρμαρυγίες. Οι ιδιότητες του είναι παρόμοιες με του βιοτίτη και όπως και αυτός, έχει σαν κύρια πολυδυμία την 1M, ενώ μπορεί να παρουσιάσει και την 2M και 3T. Οι διαστάσεις της κυψελίδας του στην 1M πολυτυπία είναι οι εξής,  $a_0=5,3\text{\AA}$ ,  $b_0=9,1\text{\AA}$ ,  $c_0=10,1\text{\AA}$  και γωνία  $\beta=100^\circ$ . Ομάδα συμμετρίας χώρου η C2, παρουσιάζει τέλειο σχισμό κατά (001) και διδυμίες κατά το επίπεδο (001). Η πυκνότητα του ζιννβαλδίτη είναι  $2,90\text{--}3,02\text{ g/cm}^3$  και η σκληρότητά του στην κλίμακα Mohs κυμαίνεται από 2,5-4. Ο ζιννβαλδίτης έχει γκρίζο-καστανό έως καστανό χρώμα, ενώ στις λεπτές τομές εμφανίζεται άχρωμος ή ελαφρά καστανός. Ο πλεοχρωϊσμός στον ζιννβαλδίτη είναι από άχρωμο έως καστανό ή άχρωμο έως γκρίζο-καστανό. Οι τιμές των δεικτών διάθλασης του είναι  $n_\alpha 1,535\text{--}1,558$ ,  $n_\beta 1,570\text{--}1,589$ ,  $n_\gamma 1,572\text{--}1,590$  και διπλοθλαστικότητα  $0,02\text{--}0,03$ , γωνία οπτικών αξόνων  $2V 0\text{--}20^\circ$  και επίπεδο κάθετο στο (001) κατά τον δείκτη α. Ο σκεδασμός είναι  $\rho < \nu$ .

Η κύρια σύσταση του ζιννβαλδίτη κυμαίνεται μεταξύ  $\text{K}_2\text{Li}_3\text{Al}_3[\text{Si}_6\text{Al}_2]\text{O}_{20}(\text{F},\text{OH})_4$  (τριλιθιονίτης) και  $\text{K}_2\text{Fe}_4\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{20}](\text{OH})_4$  (σιδηροφυλλίτης), όμως αρκετές αντικαταστάσεις μπορούν να γίνουν στα οκταεδρικά Al τα οποία αντικαθίστανται από Ti, Mg, Mn και μερική αντικατάσταση του K από Na, Ba, Rb, Sr και μικρές ποσότητες Ca. Η ονομασία «Masutomilite» χρησιμοποιείται για τους πλούσιους σε Mn ζιννβαλδίτες. Η υψηλή αναλογία Si/Al, η περιεκτικότητα σε Li, η αντικατάσταση του OH από F και ο αριθμός των ιόντων στις Y θέσεις είναι τα κοινά χαρακτηριστικά που παρουσιάζει ο ζιννβαλδίτης με τον λεπιδόλιθο.

Κυρίως εμφανίζεται σε φλέβες που έχουν κασσίτερο και γρανιτικούς πηγματίτες, ενώ συνδέεται με άλλα ορυκτά που περιέχουν λίθιο όπως τον λεπιδόλιθο και τον σποδομένη. Άλλα ορυκτά που μπορούν να συνυπάρχουν είναι η βήρυλλος, το τοπάζιο, ο τουρμανλίνης, ο μοναζίτης και ο φθορίτης.

### **Λεπιδόλιθος $\text{K}_2(\text{Li},\text{Al})_{5-6}[\text{Si}_{6-7}\text{Al}_{2-1}\text{O}_{20}](\text{OH},\text{F})_4$**

Η ονομασία του λεπιδόλιθου (εικ. 9) προέρχεται από την ελληνική λέξη «λεπίδα», ενώ είναι το πιο κοινό λιθιούχο ορυκτό. Παρουσιάζει τέλειο σχισμό κατά (001) και διδυμία κατά (001). Η πυκνότητα του λεπιδόλιθου είναι  $2,8\text{ έως }2,9\text{ g/cm}^3$  και η σκληρότητά του στην κλίμακα Mohs είναι 2,5-4. Οι πιο κοινά πολυτυποί του είναι οι 1M, 2M και 3T, ενώ εμφανίζονται και συνδυασμοί πολυτύπων. Στην πολυτυπία 3T  $a_0\sim 5,3\text{\AA}$  και  $c_0\sim 30,0\text{\AA}$  με ομάδα συμμετρίας χώρου ( $P3_112$ ), αντίστοιχα στην 1M πολυτυπία η ομάδα συμμετρίας χώρου είναι

(C2/m) ή (C2) και στην 2M πολυτυπία (C2/m). Οι διαστάσεις κυψελίδας για τις 1M και 2M πολυτυπίες διαφέρουν, έτσι στην 1M έχουμε  $a_0=5,3\text{\AA}$ ,  $b_0=9,2\text{\AA}$ ,  $c_0=10,2\text{\AA}$  και γωνία  $\beta=100^\circ$ , ενώ στην 2M  $a_0=9,2\text{\AA}$ ,  $b_0=5,3\text{\AA}$ ,  $c_0=20,0\text{\AA}$  και γωνία  $\beta=90^\circ$ . Το χρώμα του λεπιδόλιθου είναι άχρωμο, ρόδινο ή πορφυρό ενώ σε λεπτές τομές άχρωμο. Η διπλοθλαστικότητα του είναι 0,018-0,038 και η γωνία των οπτικών αξόνων  $2V$   $0^\circ$ - $58^\circ$  με επίπεδο οπτικών αξόνων (010), ο σκεδασμός  $\rho > \nu$ . Οι δείκτες διάθλασής του έχουν τις εξής τιμές,  $n_\alpha$  1,524-1,548,  $n_\beta$  1,543-1,588 και  $n_\gamma$  1,545-1,587.



Εικόνα 9. Κρύσταλλοι λεπιδόλιθου (webmineral.com, © Lou Perloff / Photo Atlas of Minerals)

Στους λεπιδόλιθους, οι ποσότητες λιθίου και αργιλίου παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση, αναλύσεις έδειξαν ότι το οξείδιο του λιθίου βρίσκεται σε ποσοστό από 3,3% έως 7%. Στο κρυσταλλικό πλέγμα το κάλιο αντικαθιστάτε από νάτριο, ρουβίδιο και καίσιο, ενώ στις οκταεδρικές θέσεις οι αντικαταστάσεις είναι από το δισθενή σίδηρο, το μαγγάνιο και το μαγνήσιο. Συχνά παρατηρείται μια σημαντική αντικατάσταση του (OH) από F της οποίας ο βαθμός συ-

σχετίζεται με την αυξανόμενη περιεκτικότητα λιθίου. Άλλα ιόντα που εμφανίζονται σε μικρές ποσότητες είναι το στρόντιο, το γάλλιο, το νιόβιο, το ασβέστιο και το τιτάνιο. Η σημαντική περιεκτικότητα του λεπιδόλιθου σε ρουβίδιο είναι ικανή για χρήση σε ραδιοϊσοτοπικές γεωχρονολογήσεις με τη μέθοδο ρουβιδίου-στροντίου ( $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$ ).

Οι περισσότεροι λεπιδόλιθοι θεωρούνται ότι έχουν μετασωματική προέλευση και εμφανίζονται σχεδόν αποκλειστικά σε γρανιτικούς πηγματίτες, συνήθως μαζί με ορυκτά λιθίου όπως τον αμβλυγωνίτη, τον πράσινο και ρόδινο τουρμαλίνη, τον ευκρυπίτη και τον σποδομένη. Η διάκριση του από τον μοσχοβίτη γίνεται από τους μικρότερους δείκτες διάθλασης, το χρώμα και με δοκιμή φλόγας λιθίου.



## 2. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

### 2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Γεωγραφικά η περιοχή μελέτης βρίσκεται ΒΔ του χωριού Άγιος Παντελεήμονας Φλώρινας σε απόσταση 2 Km, ανάμεσα στις λίμνες Βεγορίτιδας και Πετρών. Το ανάγλυφο της περιοχής είναι έντονο, ενώ δεν υπάρχει αξιόλογη βλάστηση.

Γεωλογικά η περιοχή ανήκει στην Πελαγονική ζώνη, στο βόρειο τμήμα της. Στα πλαίσια διαίρεσης του Ελληνικού χώρου σε ισοπικές ζώνες, οι Brunn (1956) και Aubouin (1957) καθιέρωσαν τον όρο «Πελογονική ζώνη», ενώ πριν ονομαζόταν «Πελαγονική μάζα και το κάλυμμά της» Kossmat (1924) λόγω των κρυσταλλοσχιστώδων πετρωμάτων και των Μεσοζωικών ιζημάτων που τα καλύπτουν.

Η Πελαγονική ζώνη κατά τη διαίρεσή της είχε την έννοια του υβώματος που χώριζε τις αύλακες της Αλμωπίας και Πίνδου, ανατολικά και δυτικά αντίστοιχα. Οι διαύλοι (βυθίσματα) στις περιοχές Κοζάνης και Κεντρικής Εύβοιας δια μέσου των οποίων επικοινωνούσαν οι δύο αύλακες θεωρήθηκε ότι διέκοπταν την υποθαλάσσια ράχη της Πελαγονικής. Κατά τη διάρκεια του Μεσοζωικού στην Πελαγονική είχαμε ανθρακική ιζηματογένεση, καθαρά νηριτική με εξαίρεση τους δύο διάυλους όπου εμφανίζονται πελαγικά ιζήματα μαζί με οφειολιθικές μάζες (Καντηράνης, 1998).

Οι σύγχρονες απόψεις θεωρούν την Πελαγονική ένα μεγάλο ηπειρωτικό τέμαχος τμήμα της Κιμμερικής ηπείρου το οποίο έχει αποσπαστεί από την Gondwana και έχουν αναπτυχθεί εκατέρωθεν αυτού δύο ωκεάνιες περιοχές, η Παλαιο-Τηθύς (ζώνη Αξιού) και η Νεο-Τηθύς (ζώνες Υποπελαγονικής-Πίνδου) από τις οποίες προήλθαν με επώθηση οι οφειολίθοι (Μουντράκης, 1983). Οι διάυλοι που αναφέρθηκαν παραπάνω είναι απλά δύο περιοχές όπου διατηρούνται οι μάζες των οφειολίθων και των συνοδών ιζημάτων που επωθήθηκαν από τους δυο ωκεάνιους χώρους.

Η διεύθυνση της Πελαγονικής είναι ΒΒΔ-ΝΝΑ και εκτείνεται από τη Γιουγκοσλαβία προς τον Ελληνικό χώρο στους ορεινούς όγκους του Βόρα, του Βέρνου, του Βέρμιου, των Πιερίων, του Ολύμπου, του Πηλίου και της Βόρειας Εύβοιας και περιλαμβάνει τα νησιά Σκιάθος, Σκόπελος και Σκύρος. Η ζώνη εκτείνεται στην βόρεια Μικρά Ασία πιθανώς μέσω των νησιών Οιονούσων (βόρεια της Χίου).

Πετρολογικά η Πελαγονική ζώνη αποτελείται από το κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο Παλαιοζωικού-Προκάμβριου, τους γενεσιωμένους γρανίτες Λιθανθρακοφόρου, τα ημι-

μεταμορφωμένα πετρώματα ηλικίας Πέρμιου-Τριαδικού, τα δυο ανθρακικά καλύμματα Τριαδικού-Ιουρασικού, τους οφειολίθους και τα επικλυσιογενή ιζήματα του Άνω Κρητιδικού.

## 2.2 ΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΤΟΥ ΑΓΙΟΥ ΠΑΝΤΕΛΕΗΜΟΝΑ

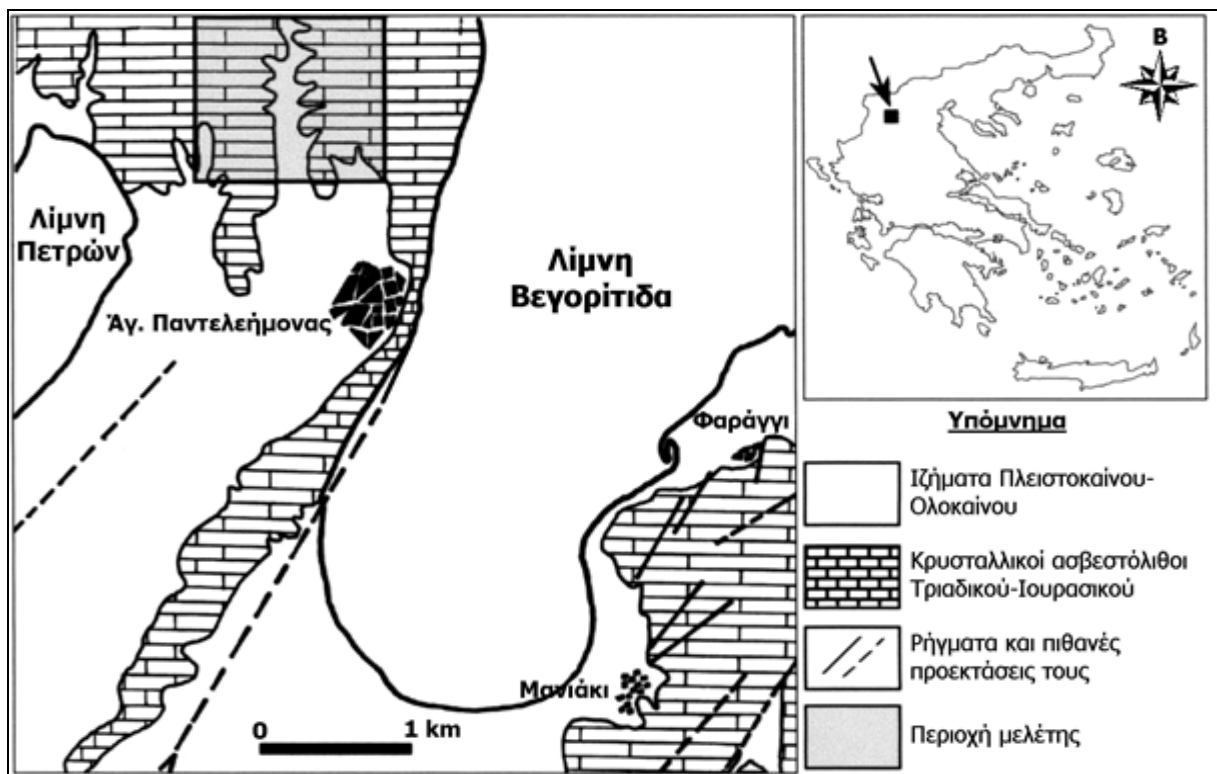
Το μεγάλο ρήγμα της Βεγορίτιδος είναι η κύρια τεκτονική γραμμή που δεσπόζει στην περιοχή, ξεκινά από την περιοχή του οικισμού του Άγιου Σπυρίδωνα περνά από τον Άγιο Παντελεήμονα και τη Βεγόρα και συνεχίζει στη λεκάνη. Πρόκειται για ένα τυπικό κανονικό ρήγμα το οποίο έχει νεοτεκτονική δράση. Έχει παράταξη BBA-NNΔ και μήκος περίπου 12 km με τη λίμνη Βεγορίτιδα να οριοθετείται στην ΒΔ της πλευρά από αυτό το ρήγμα. Στην περιοχή υπάρχουν δύο συστήματα ρηγμάτων, ένα με επικρατούσα διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ έως ΒΒΔ-ΝΝΑ ( $170^{\circ}$ - $180^{\circ}$ ) όπου τα ρήγματα του κλίνουν προς Α, ΒΑ όσο και προς Δ, ενώ το δεύτερο σύστημα με επικρατούσα διεύθυνση ΒΑ-ΝΔ έως ΑΒΑ-ΔΝΔ( $60^{\circ}$ - $70^{\circ}$ ) με την συντριπτική πλειοψηφία των ρηγμάτων να κλίνουν προς ΝΑ. Οι κλίσεις των ρηγμάτων της περιοχής κυμαίνονται μεταξύ  $45^{\circ}$ - $90^{\circ}$  με την πλειοψηφία τους να είναι σχεδόν κατακόρυφα ( $80^{\circ}$ - $90^{\circ}$ ). Οι διευθύνσεις κίνησης των δύο τεμαχών των ρηγμάτων δείχνουν ότι τα περισσότερα είναι τυπικά κανονικά ρήγματα (Παυλίδης, 1985).

Στους κρυσταλλικούς ασβεστολίθους Τριαδικού-Ιουρασικού ΒΒΔ της Βεγορίτιδος κατά μήκος της τεκτονικής γραμμής Βεγόρας-Άγιου Παντελεήμονα μετρήθηκαν διακλάσεις και μικρορήγματα. Από τις μετρήσεις παρατηρήθηκαν δύο κύρια τεκτονικά σύνολα, το ένα με παράταξη ΒΒΔ-ΝΝΑ (μέγιστο  $170^{\circ}$ ) και το άλλο με παράταξη ΒΑ-ΝΔ(μέγιστο  $45^{\circ}$ - $65^{\circ}$ ), ενώ παρατηρήθηκε επίσης ένα σύστημα συζυγών διακλάσεων διαγώνιο προς τα δύο προηγούμενα. Η στατιστική επεξεργασία των διακλάσεων της περιοχής έδειξε ότι αυτές έχουν παρατάξεις που ταυτίζονται με των μεγάλων ρηγμάτων ή σχηματίζουν μικρές γωνίες ( $15^{\circ}$ - $20^{\circ}$ ) με αυτά. (Παυλίδης 1985)

## 2.3 ΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Σύμφωνα με τον Καντηράνη (1998) πρόκειται για μια περιοχή (εικ. 10) με έντονη τεκτονική καταπόνηση στην οποία παρατηρήθηκαν τρία συστήματα ρηγμάτων. Το πρώτο σύστημα είναι ΑΝΑ-ΔΒΔ έως Α-Δ παράταξης ( $85^{\circ}$ - $120^{\circ}$ ) κλίνει προς ΝΝΔ(  $175^{\circ}$ - $210^{\circ}$ ) με γωνίες κλίσης μεταξύ  $65^{\circ}$ - $90^{\circ}$ , το σύστημα αυτό έχει μέση τιμή  $193^{\circ}/74^{\circ}$ . Το δεύτερο σύστημα ρηγμάτων πρόκειται για ρηξιγενής δομές που παρατηρήθηκαν στους ασβεστόλιθους, είναι

BA-ΝΔ έως ΑΒΑ-ΔΝΔ παράταξης ( $45^{\circ}$ - $70^{\circ}$ ) με διευθύνσεις κλίσης ΒΔ-ΒΒΔ και γωνίες κλίσης μεταξύ  $63^{\circ}$ - $72^{\circ}$ , η μέση τιμή γι' αυτό το σύστημα είναι  $329^{\circ}/69^{\circ}$ . Το τρίτο σύστημα ρηγμάτων είναι ΒΔ-ΝΑ έως ΒΒΔ-ΝΝΑ παράταξης ( $145^{\circ}$ - $175^{\circ}$ ) με διευθύνσεις κλίσης προς Α, ΒΑ( $55^{\circ}$ - $85^{\circ}$ ) και γωνίες κλίσης μεταξύ  $54^{\circ}$ - $72^{\circ}$ , αυτό το σύστημα έχει μέση τιμή  $70^{\circ}/65^{\circ}$ . Η πλειοψηφία των ρηγμάτων έχει κλίσεις μεταξύ  $75^{\circ}$ - $90^{\circ}$  δηλαδή είναι σχεδόν κατακόρυφα ρήγματα, ενώ από τις διευθύνσεις κίνησης των τεμαχών τους φαίνεται ότι είναι στην πλειοψηφία τυπικά κανονικά ρήγματα. Στην τεκτονική επαφή των μαρμάρων με τους κρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους στο λατομείο, το ρήγμα έχει μέση τιμή  $193^{\circ}/75^{\circ}$ , είναι δηλαδή του πρώτου συστήματος ρηγμάτων. Οι παρατάξεις των διαλάσεων είτε σχηματίζουν μικρές γωνίες με τις παρατάξεις των μεγάλων ρηγμάτων είτε ταυτίζονται με αυτές. Στην περιοχή του λατομείου η στρώση των ασβεστόλιθων δεν παραμένει σταθερή, καθώς υπάρχουν ανοικτές πτυχές κάμψης με αξονική διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ έως Β-Ν.



Εικόνα 10. Γεωλογικό σκαρίφημα της περιοχής Πετρών-Βεγορίτιδος.(Καντηράνης 2001)

Για το κύριο ρήγμα που δεσπόζει στην περιοχή μελέτης δεν υπάρχει σύμφωνη άποψη από τους μελετητές. Σύμφωνα με τον Παυλίδη (1985) πρόκειται για ένα τυπικό κανονικό

ρήγμα, όμως ο Μουντράκης (1983) σε πιθανή προέκταση του συγκεκριμένου ρήγματος στην περιοχή ΝΑ του Αγίου Αθανάσιου και ΒΔ του Αγίου Σπυρίδωνα το χαρακτήρισε ως οριζόντιας μετατόπισης. Σύμφωνα με τον Καντηράνη (1998) με βάση πετρολογικές και τεκτονικές παρατηρήσεις και μετρήσεις πρόκειται για δεξιόστροφο ρήγμα οριζόντιας μετατόπισης ή για ένα πλάγιο κανονικό ρήγμα με σαφή επικράτηση της δεξιόστροφης οριζόντιας συνιστώσας και υστέρηση της κατακόρυφης.

### **3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ**

#### **3.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ**

Η δειγματοληψία στην περιοχή μελέτης έγινε από τον Καντηράνη (2001) σε τυχαία κατανομή, τόσο σε οριζόντιο όσο και σε κατακόρυφο επίπεδο σε μήκος περίπου 1 km. Οι βαθμίδες του λατομείου (συνολικού ύψους 100 m) από το οποίο παράγονται αδρανή υλικά από τους εξεταζόμενους ασβεστόλιθους διευκόλυναν σημαντικά την κατακόρυφη δειγματοληψία. Από τους κρυσταλλικούς ασβεστόλιθους του Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας πάρθηκαν αντιπροσωπευτικοί όγκοι βάρους μεταξύ 10-40 kg, ενώ το συνολικό βάρος των δειγμάτων ήταν περίπου 500 kg.

#### **3.2 ΑΔΙΑΛΥΤΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ**

Τα εξεταζόμενα ανθρακικά πετρώματα είναι υψηλής περιεκτικότητας σε ασβεστίτη -  $\text{CaCO}_3$  (Καντηράνης 1998, 2001) και δεν είναι δυνατόν να αξιολογηθούν με ασφάλεια τα υπόλοιπα ορυκτά συστατικά πριν την πλήρη απομάκρυνση των ασβεστιτικών συστατικών. Σύμφωνα με τον Καντηράνη (2001) σε λεπτές τομές από τον εξεταζόμενο κρυσταλλικό ασβεστόλιθο αναγνωρίστηκαν μαρμαρυγίες, χαλαζίας, χλωρίτης, τάλκης, αμφίβολος, πλαγιόκλαστο και μεταλλικά ορυκτά, πιθανόν αιματίτης.

Από τα δείγματα των κρυσταλλικών ασβεστόλιθων κονιοποιημένο υλικό διαλύθηκε σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέως 1N (ASTM C110 1995, Καντηράνης 1998). Για να απομακρυνθεί το διάλυμα  $\text{HCl}$ , το υλικό ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και φυγοκέντριση στις 1000 στροφές/min, έπειτα ξεράθηκε σε θερμοκρασία μικρότερη των  $80^\circ\text{C}$  και ζυγίστηκε. Το αδιάλυτο υπόλειμμα του ασβεστόλιθου είναι η διαφορά βάρους σε ποσοστό επί τοις %. Το αδιάλυτο υπόλειμμα μετά από την κατεργασία αυτή, υποβλήθηκε σε περίθλαση ακτίνων X για τη διαπίστωση της ολοκληρωτικής καταστροφής των ανθρακικών ορυκτών, αλλά και για ποιοτική και ημιποσοτική αξιολόγηση των μη ανθρακικών ορυκτών που περιέχουν οι κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι και εμπλουτίζονται στο αδιάλυτο υπόλειμμα.

### 3.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (XRD)

Για τον ποιοτικό και ημιποσοτικό προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης του αδιάλυτου υπολείμματος χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X. Για την ακτινογραφική εξέταση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία ακτίνων-X χαλκού μήκους κύματος  $1,54184 \text{ \AA}$  και φίλτρο  $\text{Ni}0,0170\text{mm}$  για την απομόνωση μονοχρωματικής ακτινοβολίας-X στο περιθλασιόμετρο τύπου PHILIPS PW1710 του τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας με συνθήκες λειτουργίας 35 kV, 25mA, ταχύτητα σάρωσης  $1,2^\circ/\text{sec}$ , ταχύτητα καταγραφικού  $1 \text{ cm/min}$  και περιοχή σάρωσης  $2\theta: 3-63^\circ$ . Έγινε έλεγχος ευαισθησίας και ακρίβειας του περιθλασιόμετρου με ειδικό πρότυπο καθαρού πυριτίου πριν την ακτινογράφιση, όπου μετρήθηκε η απόκλιση των τιμών  $d$  ίση με  $\pm 0,0002 \text{ \AA}$  και των τιμών  $2\theta \pm 0,005^\circ$ .

Προετοιμάστηκαν πρότυπα δείγματα συγκεκριμένων αναλογιών βάρους (κ.β. %) από καθαρά ορυκτά μετά από ομογενοποίηση για να γίνει ποσοτικός προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης. Για να υπολογιστούν οι αναλογίες κάθε καθαρού ορυκτού που θα χρησιμοποιηθεί στα πρότυπα αξιολογήθηκαν αρχικά ποιοτικά τα περιθλασιογράμματα και εκτιμήθηκε το ποσοστό των ορυκτολογικών φάσεων βάση των απαριθμήσεων (counts) συγκεκριμένων ανακλάσεων και λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και το συντελεστή απορρόφησης μάζας (CuK $\alpha$ ) των ορυκτολογικών φάσεων.

Το πρότυπο δείγμα που προετοιμάστηκε για τη μελέτη του εξεταζόμενου αδιάλυτου υπολείμματος αποτελούνταν από μαρμαρυγία 37,1%, χαλαζία 28,1%, αιματίτη 15,4%, χλωρίτη 11,5%, αμφίβολο 4,2% και πλαγιόκλαστο 3,7%.

### 3.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ (SEM-EDS)

Από το αδιάλυτο υπόλοιπα υπόλειμμα κατασκευάστηκαν λεπτές στιλπνές τομές μετά από εμποτισμό του υλικού σε ρητίνη, προκειμένου να γίνει μορφολογική και ορυκτοχημική μελέτη των συστατικών του αδιάλυτου υπολείμματος (Καντηράνης, 2001). Για τη μορφολογική και ορυκτοχημική μελέτη χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) με σύστημα μικροανάλυσης (EDS).

Η πρόσπτωση μιας ηλεκτρονικής δέσμης πάνω στο προς ανάλυση δείγμα παράγει μια χαρακτηριστική ακτινοβολία-X, της οποίας η ανίχνευση και μέτρηση είναι η βασική αρχή λειτουργίας της ηλεκτρονικής μικροανάλυσης. Οι χαρακτηριστικές γραμμές των διαφόρων

χημικών στοιχείων παρουσιάζονται πάνω σε ένα συνεχές φάσμα το οποίο δημιουργείται ταυτόχρονα με την πρόσπτωση της ηλεκτρονικής δέσμης. Η ένταση της χαρακτηριστικής γραμμής κάθε στοιχείου συγκρίνεται, αφού αφαιρεθεί το συνεχές φάσμα με την αντίστοιχη ένταση ενός προτύπου γνωστής χημικής σύστασης, κάτω από τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας του οργάνου, για να προσδιοριστεί ποσοτικά η χημική σύσταση του δείγματος.

Η επιφάνεια των παρασκευασμάτων πρέπει πάντα να έχει τέλεια αγωγιμότητα ώστε να μπορούν να αναλυθούν με μικροαναλυτή, γι' αυτό το λόγο στην επιφάνειά τους γίνεται σε κενό εξάχνωση αγωγίμου υλικού (συνήθως άνθρακας ή χρυσός) από μια διάταξη βολταϊκού τόξου. Σ' αυτή την μελέτη χρησιμοποιήθηκε άνθρακας, καθώς είναι φθηνός και δεν χρειάζεται στην ανάλυση.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου JEOL-840, εφοδιασμένο με σύστημα ανάλυσης της διασποράς ενέργειας LINK AN 10000 και οι συνθήκες λειτουργίας του ήταν: τάση 15 kV, ηλεκτρονική δέσμη έντασης <3 nA και διαμέτρου 1 μm, χρόνος μέτρησης 60 sec. Το πρόγραμμα ZAF-4/FLS το οποίο παρέχεται από τη LINK χρησιμοποιήθηκε για τις διορθώσεις.



#### 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας μελετήθηκαν μορφολογικά φυλλάρια μαρμαρυγιών και λήφθηκαν συνολικά 67 μικροαναλύσεις. Από αυτές αξιολογήθηκαν και κρίθηκαν αποδεκτές οι 19, τα αποτελέσματα των οποίων δίνονται στο πίνακα 1. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά υπολογίστηκε το σύνολο των κατιόντων (Πίνακας 2), έτσι ώστε να ταξινομηθούν οι μαρμαρυγίες και να προσδιοριστεί ο πραγματικός χημικός τους τύπος.

Πίνακας 1. Μικροαναλύσεις (% κ.β.) των εξεταζόμενων μαρμαρυγιών.

| ΔΕΙΓΜΑ | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub> | MgO   | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | ΣΥΝΟΛΟ |
|--------|------------------|------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------|------|-------------------|------------------|--------|
| 1      | 52,77            | 0,41             | 27,68                          | 0,90                            | 3,59  | 0,83 | 0,37              | 10,28            | 96,74  |
| 2      | 52,50            | -                | 28,97                          | -                               | 3,45  | 1,55 | 0,38              | 9,76             | 96,62  |
| 3      | 52,79            | -                | 26,91                          | -                               | 3,94  | 1,82 | 0,33              | 10,94            | 96,73  |
| 4      | 53,91            | -                | 27,24                          | -                               | 3,52  | 0,30 | 0,49              | 11,09            | 96,55  |
| 5      | 52,89            | -                | 27,87                          | -                               | 3,5   | 0,50 | 0,23              | 11,69            | 96,68  |
| 6      | 49,56            | 0,41             | 27,57                          | -                               | 5,39  | 3,21 | 0,51              | 9,56             | 96,21  |
| 7      | 51,32            | 0,45             | 30,78                          | -                               | 2,86  | -    | 0,46              | 10,36            | 96,23  |
| 8      | 50,87            | 0,40             | 32,07                          | -                               | 2,75  | -    | 0,51              | 10,53            | 97,14  |
| 9      | 52,23            | -                | 29,49                          | -                               | 3,61  | 0,56 | 0,24              | 11,04            | 97,17  |
| 10     | 50,61            | 0,41             | 31,40                          | -                               | 3,14  | 0,50 | 0,46              | 10,91            | 97,44  |
| 11     | 51,45            | 0,45             | 31,65                          | -                               | 2,79  | -    | 0,76              | 9,85             | 96,95  |
| 12     | 50,34            | 0,48             | 31,48                          | -                               | 2,89  | 0,28 | 0,49              | 11,34            | 97,30  |
| 13     | 52,93            | -                | 27,33                          | -                               | 3,98  | -    | 0,42              | 11,15            | 95,81  |
| 14     | 53,21            | -                | 26,22                          | 0,73                            | 3,86  | -    | 0,22              | 11,52            | 95,69  |
| 15     | 53,06            | -                | 27,58                          | 0,44                            | 3,38  | -    | 0,21              | 11,73            | 96,36  |
| 16     | 52,66            | -                | 27,03                          | -                               | 3,62  | -    | 0,31              | 11,80            | 95,42  |
| 17     | 46,58            | -                | 12,77                          | 0,54                            | 26,72 | -    | -                 | 10,13            | 96,70  |
| 18     | 45,94            | -                | 12,99                          | 0,75                            | 27,14 | 0,30 | 0,47              | 9,14             | 96,66  |
| 19     | 47,10            | -                | 12,73                          | -                               | 26,01 | -    | 0,25              | 10,41            | 96,51  |

Το βάρος των κατιόντων για κάθε κυψελίδα προκύπτει από την εξής διαδικασία (Τσιραμπίδης 2008):

- Υπολογίζουμε το ισοδύναμο βάρος των κατιόντων, που έδωσαν οι χημικές αναλύσεις (βλέπε πίνακας 1), από το λόγο του μοριακού βάρους των οξειδίων προς το συνολικό σθένος των μετάλλων των οξειδίων.
- Στη συνέχεια υπολογίζεται το ισοδύναμο βάρος κατιόντος που σχηματίζεται από το λόγο του εκατοστιαίου βάρους προς το ισοδύναμο βάρος
- Έπειτα υπολογίζεται το σθένος κατιόντος για κάθε κυψελίδα από το λόγο του ισοδύναμου βάρους κατιόντος προς το λόγο του συνόλου του ισοδύναμου βάρους κατιόντων διά το σύνολο σθενών του οξυγόνου.
- Τέλος το βάρος κατιόντος για κάθε κυψελίδα προκύπτει από το λόγο του σθένους κατιόντος για κάθε κυψελίδα προς το σθένος κάθε μετάλλου που συμμετέχει σε κάθε οξείδιο.

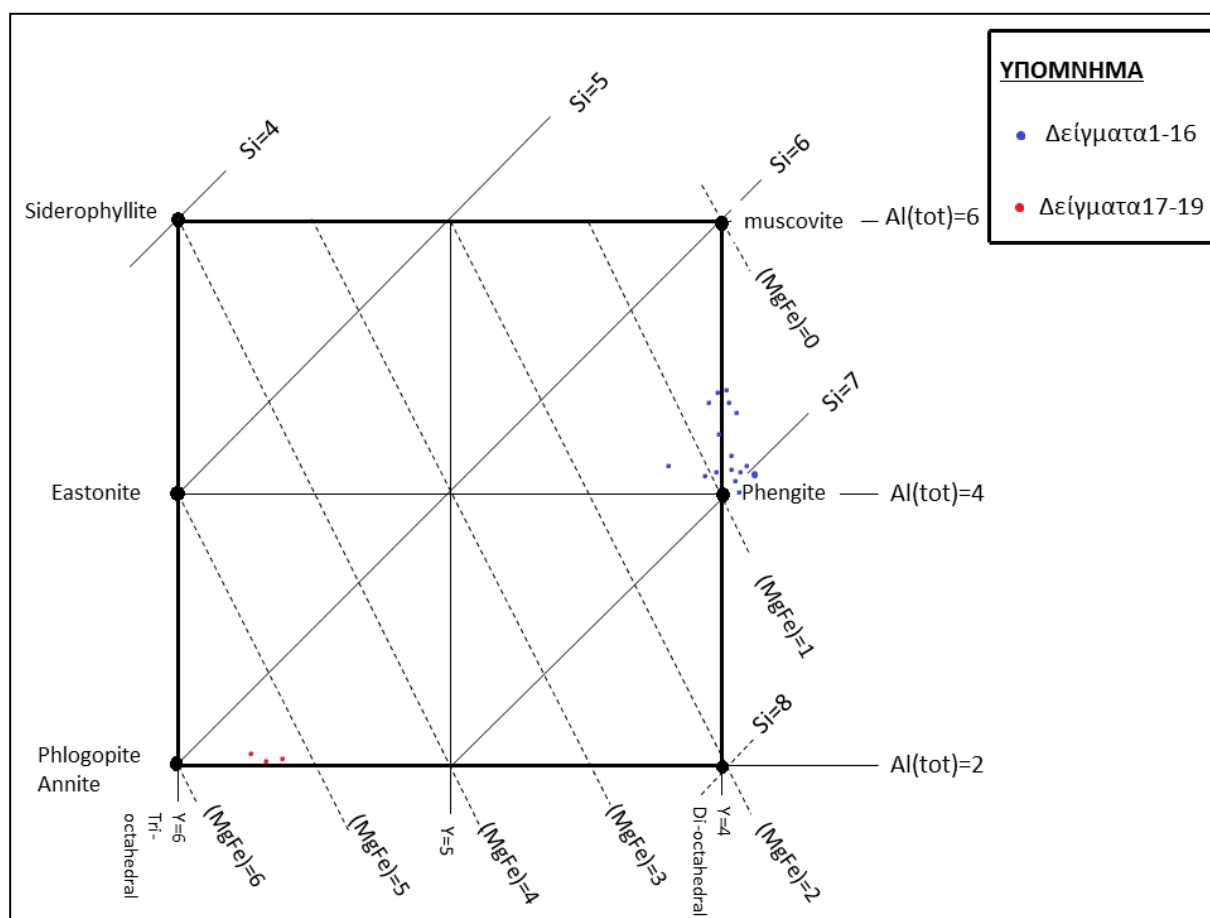
Πίνακας 2. Αναλογία κατιόντων των εξεταζόμενων μαρμαρυγιών.

| ΔΕΙΓΜΑ | Si     | Ti     | Al     | Fe <sup>3+</sup> | Mg     | Ca     | Na     | K      |
|--------|--------|--------|--------|------------------|--------|--------|--------|--------|
| 1      | 6,8588 | 0,0401 | 4,2402 | 0,0880           | 0,6955 | 0,1156 | 0,0932 | 1,7046 |
| 2      | 6,8096 |        | 4,4282 |                  | 0,6675 | 0,2160 | 0,0944 | 1,6156 |
| 3      | 6,9013 |        | 4,1471 |                  | 0,7682 | 0,2544 | 0,0837 | 1,8245 |
| 4      | 7,0135 |        | 4,1776 |                  | 0,6832 | 0,0413 | 0,1236 | 1,8407 |
| 5      | 6,9062 |        | 4,2891 |                  | 0,6812 | 0,0700 | 0,0582 | 1,9473 |
| 6      | 6,5468 | 0,0407 | 4,2923 |                  | 1,0613 | 0,4543 | 0,1306 | 1,6111 |
| 7      | 6,6788 | 0,0440 | 4,7210 |                  | 0,5548 |        | 0,1161 | 1,7200 |
| 8      | 6,5696 | 0,0390 | 4,8810 |                  | 0,5300 |        | 0,1276 | 1,7353 |
| 9      | 6,7650 |        | 4,5018 |                  | 0,6967 | 0,0781 | 0,0609 | 1,8242 |
| 10     | 6,5505 | 0,0397 | 4,7902 |                  | 0,6064 | 0,0700 | 0,1144 | 1,8020 |
| 11     | 6,6305 | 0,0432 | 4,8078 |                  | 0,5362 |        | 0,1904 | 1,6192 |
| 12     | 6,5382 | 0,0469 | 4,8197 |                  | 0,5596 | 0,0395 | 0,1234 | 1,8786 |
| 13     | 6,9470 |        | 4,2266 |                  | 0,7789 |        | 0,1080 | 1,8662 |
| 14     | 7,0136 |        | 4,0727 | 0,0721           | 0,7584 |        | 0,0574 | 1,9372 |
| 15     | 6,9438 |        | 4,2545 | 0,0433           | 0,6603 |        | 0,0527 | 1,9581 |
| 16     | 6,9653 |        | 4,2137 |                  | 0,7137 |        | 0,0795 | 1,9911 |
| 17     | 6,3005 |        | 2,0364 | 0,0549           | 5,3877 |        |        | 1,7486 |
| 18     | 6,2097 |        | 2,0696 | 0,0764           | 5,4677 | 0,0440 | 0,1232 | 1,5763 |
| 19     | 6,3814 |        | 2,0334 |                  | 5,2534 |        | 0,0670 | 1,8003 |

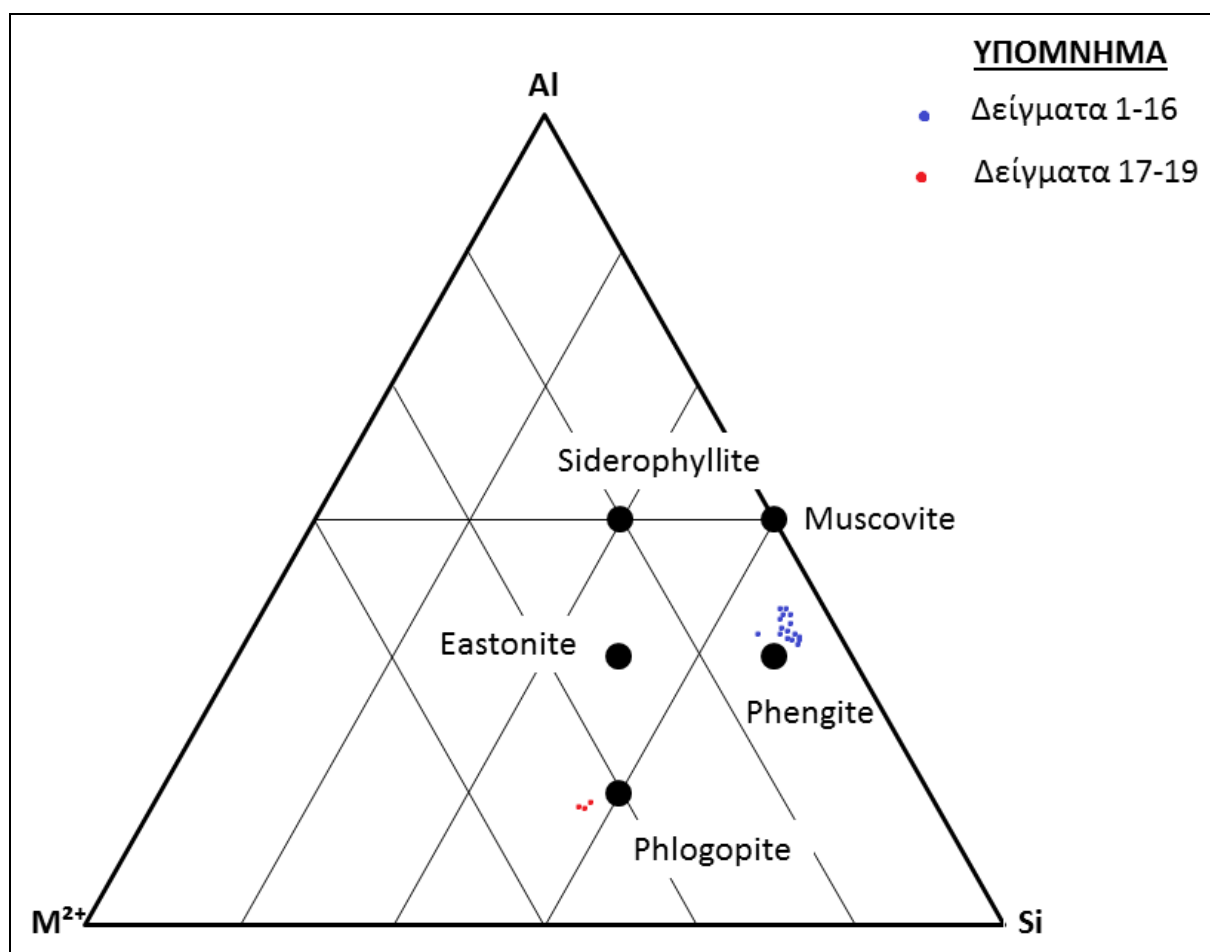
Με βάση την ταξινόμηση των μαρμαρυγιών προκύπτει όπως φαίνεται στα διαγράμματα 1 και 2 ότι τα δείγματα 1-16 είναι φενγκίτες και τα δείγματα από 17-19 φλογοπίτες.

Η ταξινόμηση στο σχεδιάγραμμα 1 έγινε λαμβάνοντας υπόψη το βάρος κατιόντων Si, Al(ολικό) και (Mg,Fe) για κάθε δείγμα. Οι τρεις αυτές τιμές κάθε δείγματος προβάλλονται στο διάγραμμα και προκύπτει η ταξινόμηση του δείγματος με βάση το πεδίο στο οποίο πέφτει.

Στο τριγωνικό διάγραμμα Al-Si-M<sup>2+</sup> (διάγραμμα 2) προσθέτουμε τα βάρη κατιόντων των στοιχείων που συμμετέχουν και υπολογίζουμε την επί τοις % αναλογία τους. Ως M<sup>2+</sup> λαμβάνουμε όλα τα δισθενή κατιόντα, δηλαδή στην προκειμένη περίπτωση Mg και Ca. Έπειτα προβάλλουμε στο διάγραμμα τα ποσοστά και προκύπτει ένα κοινό σημείο, ανάλογα με το πεδίο που βρίσκεται το σημείο γίνεται η ταξινόμηση.



Διάγραμμα 1. Ταξινόμηση μαρμαρυγιών με το διάγραμμα Si-Al(ολικό)-MgFe



Διάγραμμα 2. Ταξινόμηση μαρμαρυγιών με το τριγωνικό διάγραμμα Al-Si-M<sup>2+</sup>

Για την εύρεση του χημικού τύπου των 2 ομάδων ορυκτών αθροίζουμε τα κατιόντα τους όλων των οξειδίων και βρίσκουμε το μέσο όρο για τα ορυκτά του φενγκίτη και φλογοπίτη ξεχωριστά, οι τιμές των οποίων φαίνονται στον πίνακα 4.3.

Πίνακας 3. Μέσος όρος σύστασης κατιόντων για τις δύο ομάδες μαρμαρυγιών.

| Μαρμαρυγίας | Si     | Ti     | Al     | Fe <sup>3+</sup> | Mg     | Ca     | Na     | K      |
|-------------|--------|--------|--------|------------------|--------|--------|--------|--------|
| Φενγκίτης   | 6.7899 | 0.0183 | 4.4290 | 0.0127           | 0.6845 | 0.0837 | 0.1009 | 1.8047 |
| Φλογοπίτης  | 6.2972 | -      | 2.0465 | 0.0438           | 5.3696 | 0.0147 | 0.0634 | 1.7084 |

Στους μαρμαρυγίες οι τετραεδρικές θέσεις (Z) καταλαμβάνονται από Si<sup>4+</sup> και οι κενές θέσεις συμπληρώνονται από Al<sup>3+</sup>, τα υπόλοιπα κατιόντα Al<sup>3+</sup> συμμετέχουν στις οκταεδρικές θέσεις (Y) μαζί με Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Li<sup>+</sup>, ενώ οι ενδοστιβατικές θέσεις (X)

καταλαμβάνονται κυρίως από  $K^+$  και  $Na^+$  και σε τόση ποσότητα ώστε να εξισορροπείται η περίσσεια ή έλλειψη φορτίου από τις αντικαταστάσεις στις τετραεδρικές ή/και οκταεδρικές θέσεις.

Ο γενικός τύπος του φενγκίτη είναι  $K_2Al_4(Si_6Al_2O_{20})(OH)_4$ , έτσι με βάση τον μέσο όρο κατιόντων των δειγμάτων που ταξινομήθηκαν ως φενγκίτες βρίσκουμε ότι:

- $(Si_{6,7899}Al_{1,2101})O_5(OH)_4$  στην τετραεδρική θέση με περίσσεια 0,7899 κατιόντων.
- $(Fe^{3+}_{0,0127}Ti_{0,0183}Ca_{0,0837}Mg_{0,6845}Al_{3,2189})$  στην οκταεδρική θέση με έλλειψη 0,6956 κατιόντων.
- $(Na_{0,1009}K_{1,8047})$  στις ενδοστοιβαδικές θέσεις με έλλειψη 0,0944 κατιόντων.

Η συνολική έλλειψη κατιόντων από την οκταεδρική και ενδοστοιβαδική θέση ( $0,6956+0,0944=0,7900$ ) εξισορροπείται από την σχεδόν ίση περίσσεια κατιόντων (0,7899) της τετραεδρικής θέσης.

Ο χημικός τύπος των φενγκιτών που περιέχονται στους κρυσταλλικούς ασβεστόλιθους του Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας είναι:

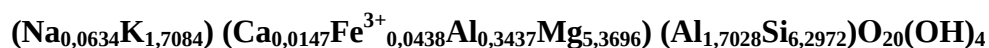


Αντίστοιχα, ο γενικός χημικός τύπος των φλογοπίτων είναι:  $K_2Mg_6(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$ . Βάση του μέσου όρου κατιόντων των δειγμάτων που ταξινομήθηκαν ως φλογοπίτες βρίσκουμε τον χημικό τους τύπο.

- $(Si_{6,2972}Al_{1,7028})O_{20}(OH)_4$  στην τετραεδρική θέση με περίσσεια 0,2972 κατιόντων,
- $(Ca_{0,0147}Fe^{3+}_{0,0438}Al_{0,3437}Mg_{5,3696})$  στην οκταεδρική θέση με έλλειψη 0,0689 κατιόντων,
- $(Na_{0,0634}K_{1,7084})$  στην ενδοστοιβαδική θέση με έλλειψη 0,2282 κατιόντων.

Η συνολική έλλειψη κατιόντων από την οκταεδρική και ενδοστοιβαδική θέση ( $0,0689+0,2282=0,2971$ ) εξισορροπείται από την περίπου ίση περίσσεια κατιόντων (0,2972) στην τετραεδρική θέση.

Έτσι, ο χημικός τύπος των φλογοπίτων που περιέχονται στους κρυσταλλικούς ασβεστόλιθους του Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας είναι:





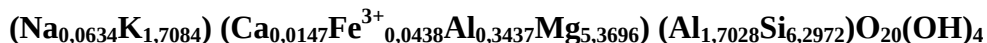
## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Κατά την εξέταση φυλλαρίων μαρμαρυγιών που απομονώθηκαν στο αδιάλυτο υπόλειμμα των κρυσταλλικών ασβεστόλιθων της περιοχής του Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας, διαπιστώθηκε ότι η πλειονότητα αυτών (16) ταξινομείται ως φενγκίτες, ενώ οι υπόλοιποι 3 ως φλογοπίτες. Ο χημικός τύπος των φενγκιτών της περιοχής μελέτης υπολογίστηκε ότι είναι:



Σύμφωνα με την Fleet (2003) φενγκίτες με περιεκτικότητα Si μεταξύ 3,0 και 3,3 συνδέονται με χαμηλού βαθμού, χαμηλών έως μέσων συνθηκών P/T μεταμορφωμένα πετρώματα, ενώ εκείνοι με περιεκτικότητα Si μεταξύ 3,2 και 3,6 (3,15-3,5 σύμφωνα με τον Schmidt, 1996) συνδέονται με υψηλών P/T ή υπερυψηλών –P συνθηκών μεταμορφωμένα πετρώματα. Η μέση σύσταση της μισής κυψελίδας των εξεταζόμενων φενγκιτών σε Si είναι 3,39 και αυτό πιθανόν δείχνει συνθήκες υψηλής P/T ή υπερυψηλής–P μεταμόρφωσης για τα εξεταζόμενα ανθρακικά πετρώματα.

Αντίστοιχα, ο χημικός τύπος των φλογοπίτων υπολογίστηκε:



Ο φλογοπίτης εμφανίζεται σε υπερβασικά πετρώματα, σε μερικά μάρμαρα και σε πλούσιους σε Mg πηγματίτες. Η παρουσία του στα εξεταζόμενα δείγματα πιθανόν δείχνει τη συμμεταμόρφωση των ανθρακικών πετρωμάτων της περιοχής με τους βασικούς-υπερβασικούς όγκους της ευρύτερης περιοχής μελέτης.



## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

### **Ελληνική**

- Θεοδωρίκας Σ., 2010. *Ορυκτολογία Πετρολογία*. 3<sup>η</sup> Έκδοση. Εκδόσεις Ερωδίας, Θεσσαλονίκη, 910 σ.
- Καντηράνης Ν., 1998. Πετρολογική, γεωχημική και τεχνολογική μελέτη των Ιουρασικών ανθρακικών πετρωμάτων Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας. Διατριβή Ειδίκευσης, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη, 69σ.
- Καντηράνης Ν., 2001. Μελέτη ασβεστοποίησης των κρυσταλλικών ασβεστόλιθων Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας. Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη, 196 σ.
- Μουντράκης Δ., 2010. *Γεωλογία και γεωτεκτονική εξέλιξη της Ελλάδας*. University Studio Press, Θεσσαλονίκη, 373 σ.
- Παυλίδης Σ., 1985. Νεοτεκτονική εξέλιξη της λεκάνης Φλώρινας – Βεγορίτιδας – Πτολεμαΐδας (Δ. Μακεδονία). Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη, 265 σ.
- Σαπουντζής Η. και Χριστοφίδης Γ., 1985. *Ορυκτοδιαγνωστική*. University Studio Press, Θεσσαλονίκη, 242 σ.
- Τσιραμπίδης Α., 1993. *Πετρολογία ιζηματογενών πετρωμάτων*. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 236 σ.
- Τσιραμπίδης Α., 2008. *Ιζηματογενή πετρώματα*. Εκδόσεις Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη, 317 σ.

### **Ξενόγλωσση**

- Aubouin J., 1957. Sur la geologie de la bordure meridionale de la plaine de Trikala (Thessalie). Ann. Geol. Pays Hellen., 8, 222-232.
- Brunn J., 1956. Contribution a l' etude geologique du Pinde septentrional et d' une partie de la Macedoine occidentale. Ann. Geol. Pays Hellen., 7, 1-358.

- Deer, W. A., Howie, R. A., and Zussman, J. 1992. *An introduction to the rock-forming minerals*. Longman, London, 696 p.
- Fleet, M. E., Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (Eds.). 2003. *Rock-Forming Minerals: Micas* (2<sup>nd</sup> Ed.). Geological Society of London, 41-286.
- Hurlbut C., and Klein C., 1977. *Manual of mineralogy* (19th Ed.). John Wiley and Sons, Inc., New York, 532 p.
- Jackson M.L., 1974. *Soil chemical analysis*. Adv. Course. Madison, Wisconsin, 690 p.
- Kossmat F., 1924. Geologie der zentralen Balknhalbinsel (Die Kriegsschauplätze 1914-1918 geologisch dargestellt). Heft 12, Berlin.
- Schmidt, M. W., 1996. Experimental constraints on recycling of potassium from subducted oceanic crust. *Science*, 272, 1927-30.